Chemisches Zentralblatt

1937. I. Halbjahr Nr. 2 13. Januar

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Greta Oppe, *Die Verwendung der Chemiegeschichte in der höheren Schule.* Vorschläge für den Einbau der Chemiegeschichte in den Schulplan auf Grund prakt. Verss. (J. chem. Educat. **13**. 412—14. Sept. 1936. Galveston, Tex.) R. K. MÜLLER.

William H. Barnes, *Der Beweis der vollständigen Dissoziation von Salzen bei allen Konzentrationen in wässerigen Lösungen.* Zusammenfassender Vortrag über die didakt. Behandlung des Problems. (J. chem. Educat. **13**. 428—31. Sept. 1936. Montreal, Canada, Mc Gill Univ.) R. K. MÜLLER.

A. Thiel, *Eine Voltasche Säule, die lediglich aus Elektrolyten aufgebaut ist.* Vf. beschreibt eine Verbesserung der von DOLEZALEK u. KRÜGER (C. **1906**. II. 1157) angegebenen Fl.-Kette für Vorlesungsverss. Es werden je 25 Pappscheiben (Bierdeckel) mit 35%ig. H_2SO_4, 30%ig. Natriumacetat u. 30%ig. LiCl-Lsg. getränkt u. abwechselnd aufeinander geschichtet. Als Endscheiben dienen mit KCl-Lsg. (mit geringem $ZnCl_2$-Zusatz) getränkte Pappscheiben. Den äußeren Stromkreis bildet ein mit 25%ig. H_2SO_4 gefülltes u. mit Watte verschlossenes Glasrohr. Dieses wird nur auf einer Seite mit der Abschlußscheibe in leitende Verb. gebracht, während die Verb. auf der anderen Seite über einen als Stromschlüssel dienenden, mit gesätt. KCl-Lsg. getränkten Wattebausch hergestellt wird. Der Stromnachweis erfolgt durch Ablenkung eines Magneten. Die EK. jedes einzelnen Gliedes der Kette beträgt etwa 60 mV. Die Spannung der Säule läßt sich bei Verwendung von Metallelektroden als Abschlußscheiben mittels eines techn. Voltmeters messen, ebenso der Strom mittels eines Milliamperemeters. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**. 742—44. Okt. 1936. Marburg, Univ., Physikal.-chem. Inst.) BÜCHNER.

S. U. Umarow, *Die Brownsche Bewegung des gestützten Stabes und die Transversalschwingungen von Brücken.* (C. R. [Doklady] Acad. Sci. U. R. S. S. **1936**. II. 91—93. Moskau, Akad. d. Wissenschaften, LEBEDEW-Inst.) KLEVER.

F. W. Aston, *Neue Isotopenwerte.* In Fortsetzung der Verss. mit dem neuen Massenspektrographen werden mehrere Dubletts gemessen. Das Dublett von N, CH_2 war leicht mit einer Mischung von N_2 u. CH_4 zu erhalten u. lieferte übereinstimmende Ergebnisse. Der Dampf von reinem schwerem W. lieferte zuerst nicht eine starke Linie bei 20 (OD_2), da aber 19 (ODH) gut erschien, wurde CF_4 eingeführt u. das Dublett F, ODH gemessen. Die Intensität von OD_2 wurde daraufhin gemessen u. mit Ne^{20} verglichen. Durch Verwendung von BF_3 mit einer geeigneten Menge von Ne wurde das ziemlich breite Dublett B^{10}, Ne^{20++} aufgenommen. Die Spektren zeigten auch die erwarteten Dubletts bei 29, die von Si^{29} u. $B^{10}F$ herrühren. Die Anzahl der gemessenen Dubletts, der Unterschied des Massendefektes sowie die Massendifferenz werden angeführt. Für folgende Elemente werden die Massendefekte u. die isotop. Gewichte abgeleitet: B^{10}, N^{14}, F^{19}, Ne^{20}, Al^{27}, Si^{28}, Si^{29}, Ar^{40}. In Berücksichtigung neuer Werte werden für die verschiedenen Isotope von Cd, Sn u. Pb die früher vom Vf. angegebenen prozentualen Häufigkeiten korrigiert. (Nature, London **137**. 613. 11/4. 1936. Cambridge, Cavendish Lab.) G. SCHMIDT.

* **I. Amdur**, *Die Viscositäts- und Diffusionskoeffizienten des atomaren Wasserstoffs und Deuteriums.* Die Viscosität von atomarem Wasserstoff wurde aus HARTECKS experimentellen Werten für die relative Viscosität von H-H_2-Gemischen unter der Annahme berechnet, daß sowohl der atomare als auch der molekulare Wasserstoff als VAN DER WAALSsche Gase anzusehen sind. Die Viscosität von atomarem Wasserstoff ist zwischen 0 u. 100° durch die Formel wiedergegeben: $\eta_{1(H)} = (4{,}746 \cdot 10^{-6} T^{1/2})/(1 + 30{,}6T)$, für atomares Deuterium gilt: $\eta_{2(D)} = (6{,}711 \cdot 10^{-6} T^{1/2})/(1 + 30{,}61T)$. Die zahlenmäßigen Ergebnisse stützen die gemachte Annahme u. erlauben die Berechnung der Diffusionskoeff. für H-H_2, D-D_2, H-D_2, D-H_2 u. D-H-Gemische. Es wird voraus-

*) Schwerer Wasserstoff vgl. S. 270, 283, 295, 296, 322, 326.

gesagt, daß diese angegebenen Formeln für die Viscosität u. den Diffusionskoeff. nicht nur in dem von Harteck untersuchten Temp.-Gebiet 0—100° gelten, sondern auf 1% genau von — 200 bis 300° gelten. (J. chem. Physics **4**. 339—43. Juni 1936. Massachusetts, Inst. of Technology.) Salzer.

K. E. Grew und **B. E. Atkins**, *Thermische Diffusion in Deuteriumgemischen.* Es wurden die therm. Diffusionseffekte in H_2-N_2- u. D_2-N_2-Gemischen im Temp.-Gebiet — 190 bis 100° gemessen. Die therm. Trennung wurde mit dem Katharometer gemessen. Aus dem hiermit bestimmten Wert $k_t = d\,(\text{Trennung})/d\,(\log T)$ u. dem theoret. berechneten Wert $k_{t\,\infty}$ ($k_{t\,\infty}$ gilt für den speziellen Fall, in dem sich die Moleküle wie vollkommen starre elast. Kugeln verhalten) wird das therm. Trennungsverhältnis $R_t = k_t/k_{t\,\infty}$ bestimmt. Dieses ist unabhängig von den Molekülkraftfeldern. Für H_2-N_2- u. D_2-N_2-Gemische ist $R_t = 0{,}59$ u. innerhalb der Fehlergrenze gleich. Dies gilt sowohl für n. als auch für tiefe Tempp., bei denen R_t temperaturabhängig ist. Die therm. Trennung für D_2-Gemische ist aber kleiner als für H_2-Gemische. Hier spielt die M. eine Rolle. Aus der Gleichheit von R_t geht hervor, daß der Unterschied in der therm. Trennung nur durch den Massenunterschied bedingt ist, daß aber die Kraftfelder für Wasserstoff u. Deuterium ähnlich sind. Dies stimmt damit überein, daß die Viscositäten von H_2 u. D_2 innerhalb eines großen Temp.-Gebiets konstant sind. Obgleich die Massen des Deuteriums u. des Heliums gleich sind, ist R_t für He-N_2-Gemische größer als für D_2-N_2-Gemische. Hier muß ein Unterschied in den Kraftfeldern die Ursache sein. (Proc. physic. Soc. **48**. 415—20. 1/5. 1936. Cambridge, Lab. of Physic. Chem., and Birmingham, Univ., Physics Dep.) Salzer.

Rudolf Schenck, *Zerteilung und chemische Affinität.* Zusammenfassende Darst. von Beobachtungen, die sich mit der Frage befassen, inwieweit sich die Sätze der chem. Gleichgewichtslehre, besonders die Phasenregel, auf heterogene Systeme mit hochdispersen oder in der Krystallstruktur gestörten festen Phasen anwenden lassen. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**. 747—52. Okt. 1936. Marburg [Lahn], Staatl. Forsch.-Inst. f. Metallchemie.) Weibke.

H. S. W. Massey und **R. A. Buckingham**, *Bestimmung der van der Waalsschen Kräfte.* Vff. berechnen die Werte der van der Waalsschen zwischenatomaren Konstante aus Messungen von Rosin u. Rabi (vgl. C. **1935**. II. 3745) über den Zusammenstoß von Edelgasatomen (He, Ne u. A) mit Alkaliatomen, die mit der Molekularstrahlmethode erhalten waren. Die Werte werden mit jenen verglichen, die nach Hellmann (vgl. C. **1936**. I. 9) aus den Polarisierbarkeiten der Atome abgeleitet werden; Vff. kommen zu dem Ergebnis, daß die Methode der freien Weglänge für die Best. der van der Waalsschen Kräfte geeignet ist. (Nature, London **138**. 77. 11/7. 1936. Belfast, Queens Univ.) Juza.

Raymond Lautié, *Über eine allgemeine van der Waalssche Konstante.* (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **202**. 1059—61. 23/3. 1936.) Woitinek.

Raymond Lautié, *Kritische Zustandsgleichung und Molekularassoziation.* Vf. vergleicht die von van der Waals, A. Wohl, W. Herz angegebenen Größen bzw. Ausdrücke für $(P_c \cdot V_c/T_c)$ mit der Erfahrung u. stellt ihnen gegenüber fest, daß die angegebene Beziehung zwischen den krit. Zustandsgrößen weder einer universellen Konstanten, noch einer mit der krit. Temp. ansteigenden Größe gleich ist. Vielmehr ist der Ausdruck eine mit der absol. krit. Temp. T_c abnehmende Funktion. Vf. faßt seine nicht im einzelnen wiedergegebenen Rechnungen für n. Fll. zusammen in die empir. Formel: $(P_c \cdot V_c/T_c) = (25{,}20 + 4{,}0617 \cdot 10^{-4} \cdot T_c^2)/(1 + 1{,}925 \cdot 10^{-5} \cdot T_c^2)$, die durch die Erfahrung gut bestätigt wird (P_c in at; $V_c = (M/D_c)$, D_c = krit. absol. D.). Bei Fll., bei welchen bei der krit. Temp. u. dem krit. Druck Dissoziation oder Assoziation zu erwarten ist, kann Vf. den Grad x dieser Erscheinungen errechnen nach der Formel: $x \cdot (P_c \cdot M/T_c \cdot D_c) = (25{,}20 + 4{,}0617 \cdot 10^{-4} \cdot T_c^2)/(1 + 1{,}925 \cdot 10^{-5} \cdot T_c^2)$. (Bull. Soc. chim. France [5] **3**. 1136—39. Juni 1936.) Martin.

R. W. Merzlin und **W. F. Usst-Katschkinzew**, *Zur Frage der Schichtenbildung in binären flüssigen Systemen.* (Vgl. C. **1936**. I. 3814.) Durch Unters. der Temp.-Abhängigkeit der Entmischung (Schichtenbldg.) in ternären Systemen lassen sich Schlüsse auf die Zugehörigkeit der das ternäre System bildenden binären Systeme zu einer bestimmten Gruppe von Entmischungssystemen ziehen. Dazu wurden die Isothermen folgender Systeme untersucht: *Triäthylamin*-W.-*KCl*; *Pyridin*-W.-KCl u. *Piperidin*-W.-KCl. Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse schließen Vff., daß die binären Systeme Pyridin-W. u. Piperidin-W. bei tiefen Tempp. als Systeme mit hoch gelegener unterer krit. Temp. aufzufassen sind. Auf Grund der Verss. von Schnell

(Liebigs Ann. Chem. **266** [1891]. 266) kann das gleiche für das System Aceton-W. im ternären System Aceton-W.-KCl ausgesagt werden. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **5** (67). 771—78. 1935.) Klever.

L. Grenet, *Über zweidimensionale Zustandsschaubilder.* Theoret. Betrachtungen an Hand einiger bekannter Beispiele über binäre Zustandsschaubilder bzw. über Schnitte durch ternäre Raumschaubilder. (Métaux **11** (12). 118—22. Mai 1936.) Edens.

Iver Igelsrud und **Thomas G. Thompson**, *Gleichgewichte der gesättigten Lösungen der im Meerwasser vorkommenden Salze.* II. *Das quartäre System $MgCl_2$-$CaCl_2$-KCl-H_2O bei 0°.* (Vgl. C. **1936**. II. 422.) Das quartäre System $MgCl_2$-$CaCl_2$-KCl-H_2O bei 0° wird von Vff. erstmalig studiert im Hinblick auf seine Wichtigkeit bei der Bldg. natürlicher Wintersedimentationen des Meerwassers. Bei Aufstellung der (3-dimensionalen) Isotherme werden 4 feste Phasen beobachtet: KCl, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ u. $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$. Bemerkenswert an dem System ist, daß an $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ gesätt. Lsgg. fast keinen Carnallit oder KCl aufnehmen. In $CaCl_2 \cdot 6H_2O$-Lsgg. wird verhältnismäßig mehr Carnallit gel. Das Sättigungsgebiet für $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ ist etwas größer als das für $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, entsprechend dem Umstand, daß $CaCl_2$ mit KCl kein hydratisiertes Doppelsalz liefert. Carnallit ist bei 0° unbeständig in Berührung mit Lsgg., die weniger als 3,3% $MgCl_2$ oder mehr als 33,4% $CaCl_2$ enthalten. — Schreinemakers Methode zur Identifizierung fester Phasen in quartären Systemen wird ausführlich dargelegt (Z. physik. Chem. **59** [1907]. 641) u. ihre Anwendbarkeit auf unübersichtliche Systeme hervorgehoben. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 2003—09. 9./10 1936. Seattle, U.S.A., Washington-Univ. Chem. a. Oceanograph. Lab.) Meckbach.

John P. Simmons, **Henry Freimuth** und **Harry Russell**, *Das System Lithiumchlorid-Wasser-Äthylalkohol und Lithiumbromid-Wasser-Äthylalkohol.* Die Arbeit stellt eine experimentelle Unters. der Systeme LiCl-H_2O-C_2H_5OH u. LiBr-H_2O-C_2H_5OH mit Hilfe der Phasenregel dar. Die zur Unters. verwendeten Li-Salze werden durch Erhitzen der Hydrate bei 110°, Reinigung der Produkte durch Lösen in A. u. Eindampfen dieser Lsgg. hergestellt. Alle Gleichgewichtsunterss. werden bei 25° durchgeführt. Im LiCl-System bestehen 2 feste Phasen, das Monohydrat u. wasserfreies Salz oder ein Gemisch beider. Im LiBr-System bestehen als feste Phasen das Dihydrat, das Monohydrat oder das Anhydrid, oder Mischungen vom Dihydrat u. Monohydrat oder Monohydrat u. Anhydrid. Alkoholate wurden in keinem Fall beobachtet. Wegen der Diagramme, der quantitativen Zus. der festen u. fl. Phasen u. der experimentellen Einzelheiten muß das Original eingesehen werden. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 1692—95. Sept. 1936. New York, N. Y., Univ., Dep. of Chem.) Thilo.

E. A. Stewardson, *Über die Druckabhängigkeit unimolekularer Reaktionen.* Vf. leitet die von Lindemann (Trans. Faraday Soc. **17** [1922]. 598) aufgestellte Theorie der Druckabhängigkeit der Geschwindigkeit unimolekularer Rkk. auf einem etwas anderen Wege ab, indem er, ausgehend von den klass. Ausdrücken der kinet. Gastheorie für die freie Weglänge, direkt die Wahrscheinlichkeit für den Zerfall eines gegebenen aktivierten Moleküls berechnet. Die auf diese Weise für die Rk.-Geschwindigkeit erhaltenen Ausdrücke sind ziemlich kompliziert. Der Vergleich der von Nagasako u. Volmer (C. **1931**. I. 406) u. von Volmer u. Kummerow (C. **1930**. II. 2099) für die Druckabhängigkeit der Zerfallskonstante des N_2O gefundenen Werte mit den theoret. berechneten ergibt eine ziemlich gute Übereinstimmung zwischen Theorie u. Experiment, jedoch ist die Übereinstimmung bei komplexeren Molekülen, wie z. B. Azomethan, viel weniger gut. In Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt sich aus der Theorie, daß die Zerfallsgeschwindigkeit durch leichte Fremdgase stark, durch schwere Gase aber nur in geringem Maße beeinflußt wird. (Philos. Mag. J. Sci. [7] **21**. 233—48. Febr. 1936. Nanking, National Central Univ., Dep. of Phys.) Gehl.

Carl Wagner, *Elementarvorgänge bei der Bildung von Metalloxyd aus Metall und Sauerstoff sowie bei verwandten Reaktionen.* Vortrag. In 6 Abschnitten: 1. Grunderscheinungen, 2. Formales Zeitgesetz, 3. Ionen u. Elektronen als diffundierende Elementarteilchen, 4. Elementarvorgänge der Ionen- u. Elektronenwanderung, 5. Elementarvorgänge einzelner Rkk., 6. Ausblick auf verwandte Rkk.: Bldg. von Ionenverbb. höherer Ordnung (Doppelsalze, Spinelle, Silicate) wird eine Übersicht über bekannte neuere Arbeiten gegeben, die sich mit dem Mechanismus der Rkk. zwischen festen Stoffen und Gasen und zwischen festen Stoffen u. anderen festen Stoffen beschäftigen. (Angew. Chem. **49**. 735—40. 10/10. 1936. Darmstadt, T. H., Inst. f. anorg. u. physikal. Chem.) Thilo.

V. Sihvonen, *Über den Reaktionsmechanismus bei der Oxydation des Kohlenstoffs.* (Vgl. C. **1934**. II. 3219.) Zusammenfassender Vortrag über die Ergebnisse der bisherigen Arbeiten des Vf. (Svensk. kem. Tidskr. **48**. 185—202. Aug. 1936.) R. K. Mü.

H. C. S. Snethlage, *Über die Zersetzungsgeschwindigkeit von Chromsäure in wässrigen Schwefeltrioxydlösungen in der Hitze und über die Beziehung zwischen dieser Reaktion und dem Oxydationsvermögen.* Beim Erhitzen von CrO_3 in schwefelsauren Lsgg. wird die Chromsäure unter O-Entw. zerstört. Vf. verfolgt die Geschwindigkeit dieser Zers. durch jodometr. Best. der jeweils vorhandenen Menge CrO_3. Bei Verwendung von CrO_3-Lsgg. in H_2SO_4 verschiedener Konz. wurden die Verss. bei 138°, bei Anwesenheit von freier SO_3 wegen der größeren Zers.-Geschwindigkeit bei 100° durchgeführt. Es ergab sich eine starke Abhängigkeit der Zers.-Geschwindigkeit von der Konz. des Lösungsm.; dieser Einfluß ist je nach der vorhandenen Menge CrO_3 verschieden. Bei Abwesenheit von freiem SO_3 verläuft die Zers. (pseudo)-monomolekular, die Geschwindigkeit wird bestimmt durch die Geschwindigkeit der Komplexbldg. CrO_3/Lösungsm.; durch freies SO_3 wird die Rk. wesentlich beschleunigt; sie verläuft dann bimolekular u. ihre Geschwindigkeit wird durch die Häufigkeit der Zusammenstöße zwischen CrO_3-(oder Komplex-)Molekülen bestimmt. Vf. stellt für beide Fälle Formeln zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten auf u. berechnet diese für eine Zahl von Lösungsmm. Bei einer bekannten Konz. des Lösungsm. ist es so möglich, die (anfängliche) Geschwindigkeit der Zers. zu berechnen. Für jede der beiden Rkk. besteht ein charakterist. Einfluß der Zus. des Lösungsm., der Einfluß der CrO_3-Konz. läßt sich quantitativ erfassen. — Weiterhin konnte gezeigt werden, daß die Oxydationsgeschwindigkeit einiger organ. Stoffe von der Geschwindigkeit der bimol. Rk. abhängt. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **55**. 712—22. 15/7. 1936. Amsterdam, Univ., Histological Lab.) Weibke.

S. S. Wassiljew, N. I. Kobosev und **E. N. Erjemin**, *Reaktionskinetik in elektrischen Entladungen.* (Vgl. C. **1936**. I. 2527.) Vff. weisen darauf hin, daß für eine systemat. Unters. der chem. Rkk. in Gasentladungen bisher noch keine brauchbare Methode ausgearbeitet wurde. Die vorliegende Arbeit hat den Zweck, zu zeigen, daß „für diese Rkk. eine streng quantitative Bearbeitung des experimentellen Materials mittels Anwendung der Prinzipien der chem. Kinetik vollständig möglich ist". Im einzelnen werden folgende Rkk. behandelt: 1. Oxydation von N_2 in der Glimmentladung. Für die Geschwindigkeit der NO-Bldg. wird angesetzt: $d\,x/d\,t = k_0 - k_\gamma\,x^\gamma$ (x = Konz. des NO, γ = Ordnung der gleichzeitig im Entladungsgefäß auftretenden Zers.-Rk. des gebildeten NO). An Hand von gemeinsam mit **L. N. Gorban** u. **E. E. Halbreich** bei 150 mm Druck ausgeführten Verss., bei denen die Abhängigkeit von x von der Durchflußgeschwindigkeit des Gases gemessen wurde, wird gezeigt, daß für $\gamma = 1$ sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie u. Vers. besteht (für k_0 u. k_1 wurden z. B. gefunden 238 u. 41 bzw. unter anderen Aktivierungsbedingungen 480 u. 115, d. h. es ist immer $k_0 \gg k_1$). Auf Grund der Verss. wird besonders darauf hingewiesen, daß die Bedingungen der Energieverteilung bei der elektr. Aktivierung sich grundlegend von den Bedingungen der therm. Aktivierung unterscheiden. 2. Für die Bldg. von O_3 in der stillen Entladung gilt auf Grund von Verss. von **S. N. Sulimowa** dieselbe Gleichung wie oben mit $\gamma = 1$ (es wurde mit strömendem Gas gearbeitet, das Entladungsrohr wurde sorgfältig gekühlt). Für k_0 u. k_1 wurde bei „verschiedenem Charakter des die Rk. aktivierenden Stromes" erhalten: $k_0 = 10{,}8$ bzw. 74, $k_1 = 46$ bzw. 32. Die früheren Verss. von Warburg (1909) u. von Becker (1920) über die O_3-Bldg. werden krit. diskutiert. 3. Bldg. von atomarem H. Auch hier ist $\gamma = 1$. Aus den Verss. von Elliott u. Mitarbeitern (C. **1927**. II. 1430) wird gefunden: $k_0 = 0{,}031$, $k_1 = 0{,}037$. 4. Cracken von CH_4 in der Glimmentladung (Beispiel für eine nicht umkehrbare Rk.). Um zu einem Ausdruck für die C_2H_2-Ausbeute zu kommen, sind folgende Rkk. in Betracht zu ziehen: Bldg. von ungesätt. KW-stoffen aus CH_4, Bldg. von C_2H_2 aus anderen, bereits vorher entstandenen ungesätt. KW-stoffen, Bldg. von C u. H_2 aus CH_4 direkt u. aus ungesätt. KW-stoffen. Der Vergleich mit den Verss. von Peters u. Wagner (C. **1931**. I. 2966) gibt befriedigende Übereinstimmung. — Weiter wird die Frage der Energieausnutzung bei derartigen Rkk. erörtert. Vff. betonen, daß der häufig in der Literatur angegebene Koeff. des Nutzeffektes ein falsches Bild über die Energieverhältnisse gibt. Vff. definieren als energet. Ausbeute die Zahl α, die angibt, wieviel Mol des Prod. sich pro Einheit der verbrauchten Energie bilden. Um den Einfluß von Nebenrkk. (z. B. von Zers.-Rkk.) auf α zu eliminieren, wird der Begriff der „Grenzausbeute" $\bar{\alpha}$ (d. h. $\bar{\alpha} = \alpha$ für $t \to 0$) eingeführt. Diese Größe $\bar{\alpha}$ muß als grundlegendes

Charakteristikum für die wirklichen energet. Beziehungen bei der Entladung angesehen werden. Speziell werden die Überlegungen auf obige Rkk. 1—4 angewandt. Schließlich wird noch der Begriff der „spezif. Energie" eingeführt (= der Teil der Energie, der auf die Volumeinheit des durch die Entladung hindurchgehenden Gases entfällt); diese Größe ist ident. mit U/v, worin U = Entladungsleistung, v = Durchflußgeschwindigkeit des Gases in l/sec. Es wird gezeigt, daß die Wirksamkeit der verschiedenen Entladungstypen u. die Größe der Geschwindigkeitskonstanten k von U/v abhängt (vgl. hierzu die oben in Rk. 1.—3. für die verschiedenen Entladungsbedingungen angegebenen Werte von k_0 u. k_1). (Acta physicochimica U. R. S. S. **5**. 201—42. 1936.Moskau,Staatl. Univ. Pokrowski, Lab. f. anorgan. Katalyse. Katalysesektion d. staatl. Stickstoffinst.) Fuchs.

K. G. Emeléus und **R. Winstanley Lunt**, *Chemische Reaktionen in Gasentladungen.* Teil I. *Die statistische Theorie der Entladungsreaktionen.* (Vgl. C. **1936**. II. 2848.) Ausgehend von der Verteilungsfunktion der Elektronenenergie werden die Elektronenstoßvorgänge, die in elektr. Gasentladungen zu chem. Rkk. führen können, nach der statist. Theorie behandelt. Vff. beschränken sich hierbei auf die Glimmentladungen bei kalter Kathode, wobei speziell die beiden Entladungszonen des negativen Glimmlichts u. der positiven Säule erörtert werden (die helle Kathodenschicht u. der Faraday-sche Dunkelraum spielen für chem. Rkk. eine untergeordnete Rolle). Für beide Entladungszonen werden die Strom- u. Energieausbeuten (d. h. die Zahl der Rk.-Prodd., die pro Strom- bzw. Energieeinheit gebildet werden) in ihrer Abhängigkeit von den für die Entladung charakterist. Größen (Gasdruck, Form u. Dimensionen des Entladungsgefäßes, Stromstärke, Potentialgefälle) diskutiert. Auf den verschiedenen Verlauf der chem. Rkk. im negativen Glimmlicht u. in der positiven Säule wird kurz eingegangen. (Trans. Faraday Soc. **32**. 1504—12. Okt. 1936. Belfast, The Queen's Univ.; London, Univ., The Sir William Ramsay Lab. of Physical and Inorg. Chem.) Fuchs.

R. Winstanley Lunt und **C. A. Meek**, *Ionisation, Anregung und chemische Reaktionen in gleichförmigen elektrischen Feldern.* II. *Die Energiebilanz und Energieausbeute für die hauptsächlichen Elektronenvorgänge in Wasserstoff.* (I. vgl. C. **1936**. II. 2848.) Der Betrachtung ist ein Elektronenschwarm zugrundegelegt, der sich unter dem Einfluß eines gleichförmigen elektr. Feldes durch ein Gas (speziell H_2) bewegt; die Konz. der unter dem Einfluß der Elektronenstöße erzeugten Ionen oder angeregten Moleküle soll klein sein im Vergleich zu der Konz. der vorhandenen Moleküle im Grundzustand. Diese Bedingungen liegen in der positiven Säule vor. Für den Elektronenschwarm wird die Maxwellsche Energieverteilung angenommen. Die Elektronenstoßvorgänge werden durch die beiden Größen η u. F charakterisiert, wobei η = Energieausbeute = Zahl der Elektronenstoßprodd. (Ionen oder angeregte Moleküle) pro Elektronenvolt, u. F = Bruchteil des durch unelast. Elektronenstöße verursachten Energieverlustes, bezogen auf die vom Elektron pro sec vom Feld aufgenommene Energie. Aus den Townsendschen Messungen an H_2 über die Abhängigkeit der mittleren Elektronenenergie u. der Elektronengeschwindigkeit von der Größe X/p (vgl. l. c.) u. aus den absol. Stoßwahrscheinlichkeiten werden absol. Werte für η u. F berechnet. Es besteht gute Übereinstimmung mit dem Experiment, woraus gleichzeitig hervorgeht, daß die Annahme einer Maxwell-Verteilung für einen weiten Bereich der Stromdichte berechtigt ist. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **157**. 146—66. 1/10. 1936. London, Univ. William Ramsay Lab. of Inorg. and Physical Chem. u. Imperial Chemical Industries.) Fuchs.

E. Briner, **B. Siegrist** und **H. Paillard**, *Über die Ertragssteigerung bei der Bildung von Stickoxyd im Gaszustand im Bogen bei hohen Frequenzen und bei Unterdruck.* Vff. geben zunächst einen kurzen Überblick über die bisherigen Arbeiten über die therm. u. elektr. Bldg. von NO. In Fortführung früherer Verss. (C. **1936**. I. 4250) werden neue, nach der dort beschriebenen Methode erhaltene Ergebnisse über die Abhängigkeit der energet. Ausbeute R (in g HNO_3 pro kWh) von der NO-Konz. C (in Vol.-%), der Ausbeute d in l/Stde., gemessen beim Gasdruck H (in mm Hg), der Temp. T, den elektr. Größen E, J, $\cos\varphi$ u. von der Frequenz mitgeteilt (R berechnet sich aus $C \cdot d \cdot 63 \cdot 1000 \cdot 273 \cdot H/100 \cdot 22{,}4 \cdot E \cdot J \cdot \cos\varphi \cdot T \cdot 760$, worin 63 = Mol.-Gew. von HNO_3). Beim Durchleiten von Luft durch das Entladungsrohr wurde z. B. bei den in ( ) genannten Frequenzen (in Hz) u. Wattzahlen erhalten: Bei H = 730, R = 11,55 (50, 90), 14,3 (1800, 68), 19,4 (10^6, 53,6), 83,8 (10^7, 12,3) oder bei H = 65, R = 44,9 (50, 40), 29 (1800, 55), 44,3 (10^6, 39), > 500 (10^7, 1,7) (über die gleichzeitige Änderung von C, E, J

mit H vgl. das Original). Für die Gasmischung 50 Vol.-% O_2 + 50 Vol.-% N_2 wurden bei 10^7 Hz etwa die gleichen Zahlen erhalten. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den aus früheren Messungen gezogenen Schlußfolgerungen (vgl. l. c.). Es wird noch darauf hingewiesen, daß die techn. erzielten Ausbeuten geringer als die bei 10^7 Hz erhaltenen sind. (Helv. physica Acta **9**. 555—62. 1936. Genf, Univ., Lab. de Chimie techn., théor. et d'Electrochimie.) Fuchs.

A. E. Malinowski und **K. E. Jegorow**, *Der Einfluß eines longitudinalen elektrischen Feldes auf die Verbrennungsprozesse in Flammen.* In Fortsetzung der Arbeit von Lawrow u. Malinowski (C. **1933**. II. 3399) wird der Einfluß eines longitudinalen elektr. Feldes auf die Verbrennungsprozesse in Flammen, insbesondere auf die C_2H_2-Verbrennung mittels eines Flammenmanometers, untersucht, wodurch sehr geringe Druckänderungen meßbar werden. Es wird die Abhängigkeit der Feldstärke, die zum Hochziehen des inneren Flammenkegels notwendig ist, von der Zus. eines C_2H_2-Luftgemisches u., bei konstanter Zus. (25% C_2H_2 in Luft), von der Zuströmungsgeschwindigkeit des Gasgemisches bestimmt. Aus den Verss. folgt, daß die Verhinderung des Fortschreitens der Verbrennung durch das longitudinale gegen den Gasstrom gerichtete Feld nicht durch die mechan. Wrkg. des Feldes erklärt werden kann. Aus dem Verh. des inneren Flammenkegels bei verschiedengerichteten Feldern schließen Vff., daß den negativen Ionen der Haupteinfluß in der Verbrennungsfortschreitung zuzuschreiben ist. Auf Grund des Vergleiches der Verss. an der C_2H_2-, der CH_4- u. der H_2-Flamme vermuten Vff., daß die Wrkg. des Feldes um so stärker ist, je mehr Kohlenstoff die Moleküle des Brennstoffes enthalten. (Acta physicochimica U. R. S. S. **4**. 929—36. 1936. Jekaterinoslaw [Dnepropetrowsk], Physikal.-Techn. Inst.) Gehlen.

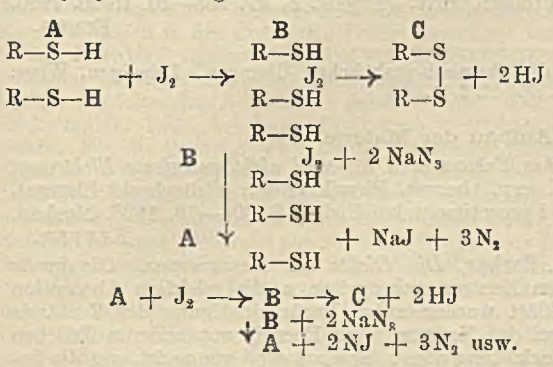
* **Joseph Weiss**, *Photoreduktion von fluorescierenden Stoffen durch Ferroionen.* K. Weber (vgl. C. **1936**. II. 1516) hatte eigene Verss. mit Verss. des Vf. irrtümlich in Zusammenhang gebracht. Vf. weist darauf hin, daß die von ihm beobachtete Red. von Farbstoffen durch Fe^{++}-Ionen zur Voraussetzung hat, daß diese Farbstoffe fluorescieren, also angeregt sind. (Nature, London **138**. 80—81. 11/7. 1936. London W. C. 1, Sir William Ramsay Lab. of Inorgan. a. Physic. Chem., Univ. Coll.) Juza.

L. W. Rosenkewitsch, *Bemerkungen zur Anwendung der Wellenmechanik auf katalytische Erscheinungen.* (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wssesojusnogo Mendelejewskogo Ssjesda po teoretitscheskoi i prikladnoi Chimii] **2**. Teil 1. 129—31. 1935.) Klever.

E. Friedmann, *Sulfhydrylverbindungen als Katalysatoren der Natriumazidzersetzung durch Jod.* Es wird die Einw. von Sulfhydrylverbb. auf die NaN_3-Zers. durch J_2 verfolgt. — Die *qualitative* Prüfung wurde so vorgenommen, daß die mit Acetatpuffer (p_H = 4,63) bereiteten Lsgg. der Sulfhydrylverbb. in ein Gemisch von 1 ccm 0,1-n. NaN_3-Lsg. u. 2 ccm $^1/_{20}$-n. Jodlsg. eingetragen werden. An Sulfhydrylverbb. werden untersucht: $Na_2S_2O_3$, Thioglykolsäure, l-Cystein, N-Acetyl-l-cystein, Chloracetyl-l-cystein, Glycyl-l-cystein, Glutathion, Ergothionin; S-Methyl-l-cystein, S-Äthyl-l-cystein, Benzylcystein, Methionin; Thioharnstoff, 4-Methylthiohydantoin; l-Cystin, Dibenzoyl-l-cystin, Dichloracetyl-l-cystin, Dibrompropionyl-l-cystin u. Dithioharnstoff. Die ersten 8 Verbb., die alle mit Ausnahme des Natriumthiosulfats eine freie SH-Gruppe enthalten, zeigen eine augenblickliche N_2-Entw., die nächsten 4 Verbb., in denen der SH-Rest substituiert ist, weisen im Gegensatz dazu keinerlei N_2-Entw. auf. Besonders stürm. reagieren dagegen Thioharnstoff u. das cycl. Deriv. des Thioharnstoffs, das 4-Methylthiohydantoin mit J_2-NaN_3. Langsam u. stetig wird N_2 frei, wenn als Katalysatoren die Disulfide vom l-Cystin ab zu den Verss. herangezogen werden. Eine Ausnahme bildet hier nur der Dithioharnstoff, von dem Vf. aber angibt, daß er in ganz anderer Rk.-Folge mit J_2 sich umsetzt. In allen anderen Fällen kann aber festgestellt werden, daß die Zers. des NaN_3 durch die untersuchten S-haltigen organ. Verbb. u. Jod in zwei verschiedenen Rk.-Stufen verläuft: I. Oxydation der Sulfhydrylverbb. zum Disulfid: $2\,(—SH) + J_2 \rightarrow —S—S— + 2\,HJ$ u. II. Oxydation des Disulfids zu zwei Sulfonsäuren: $—S—S— + 5\,J_2 + 6\,H_2O = 2\,(—SO_3H) + 10\,HJ$. — Ergebnis der *quantitativen* Verss.: 1. *Der Einfluß des Cysteins auf die Zers. des Na-Azids durch Jod*: Sofort nach Mischung der Komponenten tritt eine explosionsartige N_2-Entw. auf, der eine langsame u. stetige weitere N_2-Entw. folgt. Die aus den Vers.-Daten erhaltene Kurve gibt im ersten Teil die Oxydation des Cysteins zu Cystin u. im zweiten Teil die Oxydation des Cystins zu Cysteinsäure wieder. Vom

*) Photochem. Rkk. organ. Verbb. vgl. S. 324.

Vf. wird ferner untersucht, welchen Einfluß eine Änderung der Konz. der verschiedenen Rk.-Komponenten besitzt. Nach diesen Verss. ist eine optimale NaN_3-Zers. bei geringen Cysteinkonzz. u. großen NaN_3-Mengen zu erwarten. Am günstigsten liegen die Verhältnisse, wenn 47,4 γ Cysteinchlorhydrat (molare Konz. 10^{-4}) u. 9,75 mg NaN_3 (mol. Konz. $0{,}5 \cdot 10^{-1}$) angewandt werden. Es werden dann 27,7 Mole NaN_3 von 1 Mol Cystein durch Jod zers. Allerdings kann das Verhältnis Cystein zu NaN_3 nicht unbegrenzt zugunsten des NaN_3 geändert werden. Für die molare NaN_3-Konz. $0{,}5 \cdot 10^{-1}$ liegt die Erfassungsgrenze der Rk. bei einer molaren Cysteinkonz. von 10^{-5}. 2. *Der Einfluß von Cysteinderivv. auf die Zers. des NaN_3 durch Jod*: Quantitativ wurden von den Derivv. des Cysteins die nachstehenden 4 untersucht: N-Acetyl-l-cystein u. N-Chloracetyl-l-cystein, das Dipeptid Glycyl-l-cystein u. das Tripeptid Glutathion. Diese 4 Derivv. des Cysteins sind weniger wirksam als das Cystein selbst. Die stärkste Wrkg. hat das Tripeptid Glutathion, dann folgen N-Chloracetyl-l-cystein u. Glycyl-l-cystein u. schließlich N-Acetyl-l-cystein. Eine Erhöhung der mol. Konz. von $2 \cdot 10^{-4}$ auf $5 \cdot 10^{-4}$ steigert den Umsatz nicht wesentlich. — 3. *Der Einfluß des $Na_2S_2O_3$ u. der Thioglykolsäure auf die Zers. des NaN_3 durch J_2*: Die beiden angeführten Substanzen, die als Vertreter von N_2-freien Verbb. untersucht wurden, sind schwächer wirksam als das Cystein, aber stärker wirksam als die unter 2 genannten Cysteinderivv. Der Kurvenverlauf zerfällt wie der der anderen Sulfhydrylverbb. in zwei Teile. — 4. *Der Einfluß von Thioharnstoff und von 4-Methylthiohydantoin*. Sie besitzen von allen untersuchten Sulfhydrylverbb. die stärkste Wrkg. auf die NaN_3-Zers. durch J_2. Für 4,56 γ Thioharnstoff beträgt die pro Mol Thioharnstoff umgesetzte Menge NaN_3-Mole 66,6; für 7,8 γ 4-Methylthiohydantoin ist die entsprechende Zahl 131 Mole NaN_3. — 5. *Der Einfluß von Disulfiden*: Mit der Überführung der Sulfhydrylverbb. in das Disulfid verschwindet das explosionsartige Freiwerden von Stickstoff. Doch sind auch die untersuchten Disulfide in der Lage, die Zers. des NaN_3 durch J_2 zu katalysieren. Von den untersuchten Disulfiden besitzt das Disulfid des Glutathions die stärkste Wrkg. — Für den Rk.-Mechanismus der Zerlegung des NaN_3 durch Jod in Ggw. von Sulfhydrylverbb. ergibt sich aus den Verss., daß 2 Mole Sulfhydrylverb. während ihrer Oxydation zum Disulfid 2 n Mole (n = 1—131) NaN_3 zum Zerfall bringen. Vf. erklärt diese Umsetzung unter der Annahme, daß das primäre Einw.-Prod. von Jod auf die Sulfhydrylverb. den Zerfall des NaN_3 bewirkt u. dabei die ursprüngliche SH-Verb. wieder zurückgewonnen wird. Dieser Vorgang wiederholt sich dann immer wieder. Vf. formuliert die Umsetzung entsprechend dieser Definition in nebensteh. Weise. Diese Formulierung stellt gekoppelte Rkk. dar, wobei **A** → **B** → **A** als Kettenrk. erscheint. Die Rk. kommt vorzeitig zum Stillstand, da bei großem NaN_3-Überschuß u. kleiner SH-Menge keine NaN_3-Zers. durch J_2 mehr erfolgt. Für die Rückbldg. von **A** aus **B** u. damit für den Umsatz des NaN_3 ist die Geschwindigkeit der Rk. von **B** nach **C** nicht allein maßgebend. Sie wird erheblich von der Affinität von **B** zum NaN_3 bestimmt, wie die großen Unterschiede in der Wrkg.-Stärke der verschiedenen SH-Verbb. zeigen. Die chem Natur der gekoppelten Rkk. ergibt sich aus der Verteilung der elektr. Ladungen beim Übergang von **A** in **C** u. von **B** in **A**. In beiden Fällen geht das angegriffene Mol. unter Abgabe von Elektronen in den ungeladenen Zustand über, während das andere ionisiert wird. Nach Vf. handelt es sich also jeweils um gekoppelte Oxydationsvorgänge der gleichen Art. (J. prakt. Chem. [N. F.] **146**. 179—92. 12/9. 1936. Cambridge, Engl., Univ. Biochem. Inst.) E. Hoffmann.



C. V. Raman und **N. S. Nagendra Nath**, *Die Lichtzerstreuung durch Ultraschallwellen*. Die in früheren Arbeiten der Vff. (vgl. C. **1936**. II. 1484) sowie in Arbeiten von Bär (C. **1936**. II. 2285), Parthasarathy (C. **1936**. II. 2284) u. Sanders (C. **1936**. II. 3051) erhaltenen Ergebnisse über die Lichtzerstreuung durch Ultraschallwellen in Fll.

werden kurz diskutiert. Auf eine noch nicht erschienene Publikation von Nath über die direkte Beobachtung von Schallwellen in Fl. mittels Mikroskop u. auf die experimentelle Bestätigung dieser Theorie durch Parthasarathy wird hingewiesen. (Nature, London **138**. 616. 10/10. 1936. Bangalore, Indian Inst. of Science, Dep. of Physics.) Fuchs.

R. Extermann und **G. Wannier**, *Theorie der Lichtbeugung durch Ultraschallwellen.* Ausgehend von einer ebenen Lichtwellenfront wird durch Berechnung der Eigenfunktionen aller in dem beschallten Medium möglichen Einzelwellen ein Ausdruck für die Abhängigkeit der Intensitäten der gebeugten Lichtstrahlen von der Dicke des Schallwellenbündels, der Licht- u. Schallwellenlänge u. dem Winkel zwischen der Licht- u. der Schallwellenrichtung abgeleitet. Die erhaltene Formel wird für verschiedene Werte dieser Parameter numer. ausgewertet. Auf den Zusammenhang dieser Theorie mit der Raman-Nathschen wird kurz eingegangen. (Helv. physica Acta **9**. 520—32. 1936. Genf, Univ., Inst. de Physique.) Fuchs.

Wilhelm Korff, *Photometrische Untersuchungen der Lichtbeugung an Ultraschallwellen in Flüssigkeiten und Gasen.* Die Ultraschallfrequenzen betragen bei den Fl. 7500 kHz, bei Luft 4280 kHz. Es wird eine photograph.-photometr. Methode zur Messung der Intensitätsverteilung in den Beugungsspektren beschrieben (Eichung mittels Rauchgläsern). Die auf diese Weise bestimmten Verhältnisse J_1/J_0 (J_1 bzw. J_0 = Intensität der Beugungsspektren der 1. bzw. 0. Ordnung) sind bei den Messungen an Luft auf $\pm 7\%$, bei den Fl. auf $\pm 12\%$ genau. Ergebnisse: Für W. u. Xylol beträgt J_1/J_0 etwa 0,0007. Für Luft wurde J_1/J_0 in Abhängigkeit vom Winkel α zwischen einfallendem Lichtstrahl u. der Schallwellenfront (α wurde von $-0{,}8$ bis $+0{,}8^0$ variiert), von der Länge des Lichtweges im Schallfeld (1,2—3 cm), von der Lichtwellenlänge (4060—5461 Å) u. von dem Abstand des Lichtstrahls vom Quarz (1,5—6,5 mm) bestimmt. Die Ergebnisse werden mit einer noch nicht veröffentlichten Theorie der Lichtbeugung in Gasen von E. David verglichen. In Übereinstimmung mit der Theorie ist J_1/J_0 von α abhängig. J_1/J_0 hat ein Maximum, wenn der Lichtstrahl im Braggschen Winkel auf die Schallwellenfronten trifft. (Physik. Z. **37**. 708—20. 15/10. 1936. Hamburg, Univ., Physik. Inst.) Fuchs.

Leopold Sternhagen, Leitfaden für die chemisch-praktischen Übungen. Leipzig u. Wien: Deuticke 1936. (VI, 94 S.) gr. 8°. M. 2.40.

A_1. Aufbau der Materie.

I. Schaposchnikow, *Diracsches Vektormodell für zwei nichtäquivalente Elektronen im Atom.* (Physik. J. Ser. A. J. exp. theoret. Physik [russ.: Fisitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fisiki] **6**. 304—13. 1936. Moskau, Univ. — C. **1936**. II. 2287.) Klever.

J. R. Oppenheimer und **R. Serber**, *Die Dichte der Kernniveaus.* Die große Wahrscheinlichkeit der strahlenden Neutronenabsorption u. die selektive Absorption langsamer Neutronen können erklärt werden unter Berücksichtigung der Zustände des Kern + Neutronsystems, wobei das Neutron seine Energie mit anderen Teilchen aufteilt. Um zu sehen, ob die Einrichtung dieser Niveaus groß genug ist, um die beobachteten Effekte zu erklären, muß die Anzahl solcher Zustände in einem bestimmten Energiegebiet geschätzt werden. Die Berechnungen führen zu Niveaudichten, die mit Zusammenstoßerscheinungen langsamer sowie schneller Neutronen übereinstimmen. (Bull. Amer. physic. Soc. **11**. Nr. 3. 12—13. 1/6. 1936. California, Univ.) G. Schmidt.

C. F. v. Weizsäcker, *Über die Spinabhängigkeit der Kernkräfte.* Unter Zugrundelegung höherer Näherungen der Fermischen Theorie des β-Zerfalls leitet Vf. die Austauschkraft zwischen Proton u. Neutron als Funktion von Orts- u. Spinkoordinaten beider Teilchen ab. Es zeigt sich nämlich, daß nicht nur die elektromagnet. Kraft, sondern auch die Austauschkraft spinabhängig ist, wenn man für die schweren Teilchen wie für die leichten die Dirac-Gleichung ansetzt (was wegen der Verschiedenheit des beobachteten magnet. Moments von dem durch die Dirac-Gleichung ohne Fermische Austauschkräfte gegebenen Moment nicht selbstverständlich ist). Dabei ergibt sich ein Zusatzmoment zu dem des Protons u. ein ebenso großes entgegengesetzt gerichtetes Moment des Neutrons. Im Deuteron, in dem die Spine parallel stehen, sollten sich diese Momente gerade aufheben u. man sollte 1 Kernmagneton erwarten — beobachtet ist $0{,}75 \pm 0{,}15$. Wird der Fermische Ansatz so gewählt, daß sich die richtige Größe

der Austauschkraft ergibt, so folgt auch die richtige Größenordnung des magnet. Moments. (Z. Physik **102**. 572—602. 25/9. 1936. Leipzig.) Henneberg.

John Archibald Wheeler, *Abhängigkeit der Kernkräfte von der Geschwindigkeit.* Vf. zeigt, daß man das von Majorana angegebene Austauschpotential zwischen Neutron u. Proton als ein gewöhnliches Potential ohne Austausch, aber so schreiben kann, daß es von Entfernung u. Relativgeschwindigkeit der beiden Teilchen abhängt. Er gibt nun eine allgemeine Form dieses Potentials an, die diese Größen unabhängig voneinander u. außerdem noch die Drehimpulse der Teilchen enthält. Eines dieser Potentiale, welches die Geschwindigkeit enthält u. nur zwischen Protonen u. Neutronen mit dem gegenseitigen Spin Null wirkt, eignet sich bereits zur Beschreibung der Bindungsenergien der leichten Kerne u. führt zu den gleichen Ergebnissen wie das Majoranasche Potential. Es stellt nur eines aus einer Gruppe von Potentialen dar, die alle eine Sättigung in der Kernbindung liefern. Messungen über die Streuung schneller Neutronen in Wasserstoff u. über Einzelheiten im Aufbau schwerer Kerne sollten zwischen den Majoranaschen u. den vom Vf. erörterten allgemeinen Austauschkräften entscheiden können. (Physic. Rev. [2] **50**. 643—49. 1/10. 1936. Chapel Hill, North Carolina, Univ. of North Carolina.) Henneberg.

K. Way und **John A. Wheeler**, *Vergleich der Majorana-Heisenbergschen und der geschwindigkeitsabhängigen Kräfte.* Vff. setzen für die Wechselwrkg. schwerer Teilchen sowohl die Austauschkraft nach Majorana u. Heisenberg als auch eine allgemeinere, von Wheeler (vorst. Ref.) vorgeschlagene an. Die größenordnungsmäßige Übereinstimmung der nach beiden Verff. abgeleiteten Konstanten zeigt, daß Abschätzungen über die Größe u. in gewissem Maße auch über den Bereich der Kernkräfte von der speziellen Annahme über den Typus der wirkenden Kräfte unabhängig sind. (Physic. Rev. [2] **50**. 675. 1/10. 1936. Chapel Hill, North Carolina, Univ. of North Carolina.) Henneberg.

Wendell M. Latimer, *Die Konstanz der Kern-Bindungsenergien.* Neuere genaue Beststt. der Massen der leichteren Elemente gestatten eine weitere Prüfung der Annahme, daß die Energien der Kernrkk. als die Summe der Änderungen in den Energien der Kernbindungen u. der Coulomb-Felder berechnet werden können. Für die Änderung in den Kernbindungsenergien wird ein Maßstab aufgestellt, der aus dem Unterschied zwischen der experimentellen Massenänderung u. der Änderung eines die Ladung u. den Radius enthaltenden Ausdruckes gebildet wird. Die Ergebnisse werden in At.-Gew.-Einheiten für Rkk., bei denen Positronen u. Elektronen emittiert werden, zusammengefaßt. Für die Positronenrkk. ist die berechnete Bindung merklich konstant u. scheint gleich der Energie der Rk.: Neutron + Positron zur Bldg. eines Protons zu sein. Für die 5 Elektronenrkk. ist die Energie für den Umtausch von einem Neutron in ein Proton wesentlich kleiner als die Energien der anderen 4 Rkk., so daß die Bindungsenergie die Entfernung eines Elektrons aus einer H^4-Gruppe zur Bldg. von He^4 darstellen muß. In den Ergebnissen werden ferner folgende 3 Rk.-Typen angegeben: 1. die Hinzufügung eines Massenteilchens (Proton oder Neutron) zu einem 4 n + 3 Kern, 2. die Hinzufügung eines Massenteilchens zu einem 4 n-Kern, u. 3. die Hinzufügung von H^2 zu einem 4 n + 2 Kern. Mit wenigen Ausnahmen sind die Bindungsenergien für jede Gruppe innerhalb des experimentellen Fehlers konstant. Die verwendeten Bindungsenergien sind 0,005 für die Bindung zwischen 2 Massenteilchen u. 0,017 für die Bindung zwischen 3 Teilchen. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 1061—62. 5/6. 1936. Berkeley, California, Univ.) G. Schmidt.

J. Frenkel, *Über das Festkörpermodell schwerer Kerne.* Die Betrachtungen von Bohr (C. **1936**. II. 1114) über die Struktur schwerer Atomkerne ermöglichen die Anwendung des Modells eines kleinen festen Körpers, der aus Protonen u. Neutronen besteht, auf komplexe Kerne. Vf. zeigt, wie bestimmte fundamentale Kernprozesse, die durch den Zusammenstoß eines schweren Kerns mit einem elementaren Teilchen (Proton oder Neutron) erzeugt worden sind, sich auf der Grundlage eines solchen Modells beschreiben lassen. Aus den Betrachtungen geht hervor, daß die mittlere Lebensdauer des angeregten Kernes immer äußerst klein ist im Vergleich zu einer Sek., so daß die Zertrümmerung unmittelbar auf die Absorption des stoßenden Teilchens folgen muß. Diese Zeit ist jedoch sehr groß im Vergleich zu der Periode der γ-Strahlschwingungen, so daß die γ-Linien sehr scharf sein müssen. Diese Zeit muß ferner sehr schnell mit dem At.-Gew. zunehmen. (Physik. Z. Sowjetunion **9**. 533—36. 1936. Leningrad, Physikal.-Techn. Inst.) G. Schmidt.

A. Michels, C. Michels-Veraart und **A. Bijl**, *Anzeichen einer Abnahme der Polarisierbarkeit eines nichtpolaren Moleküls durch Druck.* Die Clausius-Mosottische Funktion, die proportional der Polarisierbarkeit des Moleküls ist, zeigt die Tendenz abzunehmen; die Abnahme bei 1000 at beträgt etwa 1%. Unter Benutzung genauerer Werte für die Isothermen von CO_2 wird die Clausius-Mosottische Funktion in Abhängigkeit von der Dichte u. vom Druck aufgetragen. Es zeigt sich, daß diese Funktion mit dem Druck abnimmt, u. daß diese Abnahme in einfacherer Beziehung zur Druckänderung als zur Dichteänderung steht. Zur Erklärung dieses Effektes werden 2 Möglichkeiten angeführt. Entweder stellt die Clausius-Mosottische Funktion nicht die genaue Beziehung zwischen der Polarisierbarkeit der Moleküle u. der Dielektrizitätskonstanten dar oder die Polarisierbarkeit eines Moleküls nimmt tatsächlich durch Druck ab. Für die zweite Möglichkeit kann ein Argument unter Anwendung des Virialtheorems geliefert werden. Wenn die aufbauenden Teile des Moleküls (Kerne u. Elektronen) als getrennte Teilchen behandelt werden, so sind alle Kräfte zwischen diesen Teilchen Coulombsche Kräfte. Für solch ein System wird der Ausdruck des Virialtheorems angegeben. Im Falle von CO_2 beträgt die Zunahme der kinet. Energie der inneren Bewegung der Moleküle 3,5 kg cal/Molekül bei 1000 at oder 0,15 eV pro Molekül. Sie verändert sich fast linear mit dem Druck u. wird nur gering durch die Temp. beeinflußt. Die gefundene einfache Beziehung zwischen der Clausius-Mosottischen Funktion u. dem Druck weist auf eine gleiche Beziehung zwischen dieser Funktion u. der Zunahme der kinet. Energie der inneren Bewegung der Moleküle hin. (Nature, London **138**. 509—10. 19/9. 1936. Amsterdam, Univ.) G. Schmidt.

C. E. Easthope, *Die Polarisierbarkeit von molekularem Wasserstoff H_2.* Während es nach früheren Berechnungen den Anschein hat, daß die Störungsrechnung für die Polarisierbarkeiten von H_2 parallel u. senkrecht zur Kernverb.-Linie erheblich andere Werte liefert als die Variationsmethode, zeigt Vf. durch eine strenge Durchführung der Störungsrechnung für die einzelnen aufeinanderfolgenden Zustände des Mol. auf Grund der von Lennard-Jones modifizierten Theorie von Schrödinger, daß sich im Gegensatz zu der weniger strengen Rechnung von Mrowka (C. **1933**. I. 899) Werte ergeben, die im Einklang mit den Ergebnissen der Variationsrechnung stehen; Vf. erhält $\alpha(\parallel) = 7{,}23 \cdot 10^{-25}$ u. $\alpha(\perp) = 5{,}89 \cdot 10^{-25}$ ccm. Jedoch weichen diese Werte wie alle früheren erheblich von den experimentellen Ergebnissen ab; dies war angesichts des Näherungscharakters der benutzten Wellenfunktionen auch zu erwarten. Die Möglichkeiten einer Verbesserung der theoret. Ergebnisse werden angedeutet. (Proc. Cambridge philos. Soc. **32**. 260—64. Mai 1936. Cambridge, Trinity College.) Zeise.

Arthur Haas, *Die Umwandlungen der Atome.* Kurze allgemeinverständliche Darst. der verschiedenen Atomzertrümmerungsverss. u. der Erscheinung der künstlichen Radioaktivität. (Umschau Wiss. Techn. **40**. 761—63. 27/9. 1936. Wien.) G. Schmidt.

F. A. Paneth, *Die Rolle der Chemie in der Untersuchung der Atomumwandlung.* Vf. weist darauf hin, daß in der Entw. der Wissenschaft der natürlichen Radioaktivität zuerst radiochem. u. dann rein chem. Methoden zur Feststellung der Umwandlungsprodd. verwandt werden konnten. Bei der Unters. der künstlichen Umwandlungen ist die zweite Stufe bereits in ähnlicher Weise erreicht worden. (Nature, London **137**. 560—62. 4/4. 1936.) G. Schmidt.

W. I. Mamassachlissow, *Absorption und Streuung langsamer Neutronen durch Protonen.* Inhaltlich ident. mit der C. **1936**. II. 425 referierten Arbeit. (Physik. J. Ser. A. J. exp. theoret. Physik [russ.: Fisitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fisiki] **6**. 291—303. 1936. Leningrad, Physikal.-Techn. Inst.) Klever.

L. J. Russinow und **G. D. Latyschew**, *Untersuchung der Aktivität verschiedener Substanzen bei Bestrahlung mit langsamen Neutronen.* Es wird die künstliche γ-Aktivität von V, Mn, Cu, Rh, Ag, J, Au nach Bestrahlung mit Neutronen (aus Rn + Be), die eine W.-Schicht variierter Dicke (bis 25 cm, kugelsymm. Anordnung) passiert haben, mit einem Geiger-Müller-Zähler gemessen. Maximum der Aktivität bei 12—13 cm W.-Schicht. Da nach der Theorie von Bethe der Wirkungsquerschnitt der Atome beim Einfangen langsamer Neutronen u. somit die gemessene Aktivität umgekehrt proportional der kinet. Energie der Neutronen sein sollte, müßten die Kurven, die die Aktivität in Abhängigkeit von der W.-Schichtdicke darstellen, für alle Elemente durch Red. des Maßstabes der Aktivität zur Deckung zu bringen sein. Dies ist jedoch nicht der Fall: Die Kurven der schwereren Elemente steigen am Anfang steiler an als

die der leichten. Die Theorie bedarf also noch einer Verfeinerung. (Physik. J. Ser. A. J. exp. theoret. Physik [russ.: Fisitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fisiki] **6**. 314—23. 1936. Leningrad.) Stackelberg.

M. J. Deisenroth-Myssowsky, G. D. Latyschev L. I. Russinov und **R. A. Eichelberger**, *Zur Frage der Borzertrümmerung mittels langsamer Neutronen.* Der Einfang des Neutrons durch den B-Kern wird von der Emission eines schweren Teilchens begleitet. Folgende Rk. wird als wahrscheinlich angenommen:

$$B_5^{10} + n_0^1 \rightarrow Li_3^7 + He_2^4 .$$

Vff. bestimmen die Änderung der Zahl der Zertrümmerungen in Abhängigkeit von der W.-Schicht, welche die aus der Neutronenquelle kommenden Neutronen durchqueren. Vor einer Wilsonkammer (25 cm Durchmesser) wurde ein flacher Pb-Filter, Gesamtstärke 12 cm, angeordnet. Die Meßergebnisse zweier Beobachtungsreihen werden graph. aufgetragen. Der Verlauf der Kurve läßt sich auf zweierlei Art deuten: 1. die Neutronen erfahren eine Absorption während ihrer Bewegung durch das W., 2. die Absorption langsamer Neutronen durch B weist einen Resonanzcharakter auf. In den Verss. mußten die Neutronen, die eine bestimmte W.-Schicht durchsetzt hatten, noch eine bedeutende Pb-Schicht durchlaufen, ehe sie in die Kammer gelangten. Dieser Umstand hat starke Verzerrungen der wahren Gesetzmäßigkeiten der Erscheinung zur Folge. Um den wirklichen Tatbestand zu erhalten, wurden Kontrollverss. vorgenommen, aus denen hervorgeht, daß die allgemeine Gesetzmäßigkeit keinerlei merkliche Verzerrungen durch Filterung der Neutronen mittels Pb erleidet. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. U. R. S. S. [N. S.] **1936**. I. 351—53. Leningrad, Physikal.-Techn. Institut.) G. Schmidt.

T. Bjerge, *Radio-Helium.* Bei den Verss. des Vf. wurde feinkörniges $Be(OH)_2$-Pulver mit Neutronen aus einer Be-Rn-Quelle von etwa 200 Millicuries beschossen. Gleichzeitig passierte ein H_2-Strom das $Be(OH)_2$ enthaltende Gefäß. Der H_2-Strom wurde dann auf den dünnwandigen Mantel eines Geiger-Zählers geleitet. In den Ergebnissen wird die Zahl der Ausschläge in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des H_2 aufgetragen. Hieraus geht hervor, daß ein radioakt. Körper in gasförmigem Zustande in $Be(OH)_2$ erzeugt wird. Der Verlauf der Kurve für die Aktivitäten mit einer Halbwertszeit von 0,5 Sek., 1 Sek. oder 2 Sek. läßt sich berechnen. Für ein durch Beschießung von Be_4^9 mit Neutronen erzeugtes radioakt. Gas kommt nur He_2^6 oder möglicherweise He_2^5 in Frage. (Nature, London **138**. 400. 5/9. 1936. Kopenhagen, Techn. Hochschule von Dänemark.) G. Schmidt.

T. Bjerge und **K. J. Broström**, *Das β-Strahlspektrum von Radio-Helium.* Zur Unters. der Energieverteilung der β-Strahlen von Radio-He wurde eine Nebelkammer benutzt. Die β-Strahlen wurden durch ein Magnetfeld abgelenkt. Aus den Verss. geht hervor, daß Radio-He negative Elektronen emittiert. Die Ungenauigkeit der einzelnen $H\varrho$-Werte wird auf etwa 10% geschätzt. Für die obere Grenze des Energiespektrums wird der Wert von $3{,}7 \pm 0{,}5 \cdot 10^6$ eV als am meisten wahrscheinlich betrachtet. Für die Bldg. u. den Zerfall von Radio-He werden folgende Rkk. als wahrscheinlich angenommen: $Be_4^9 + n_0^1 \rightarrow He_2^6 + He_2^4$ u. $He_2^6 \rightarrow Li_3^6 + e^-$. (Nature, London **138**. 400—401. 5/9. 1936. Kopenhagen, Inst. f. theoret. Physik.) G. Schmidt.

H. S. W. Massey und **C. B. O. Mohr**, *Die Wechselwirkung leichter Kerne.* III. *Die Bindungsenergien von He^4, He^5, Li^6 und der Kerne des Typs 4 n.* (II. vgl. C. **1936**. I. 2030.) Vff. untersuchen die Bindungsenergien der Kerne von H^2 bis einschließlich Li^6 unter der Annahme von Zweikörperkräften gleicher Reichweite zwischen Neutronen u. Protonen, Neutronen u. Neutronen, Protonen u. Protonen. Die Protonen werden als verschiedene Quantenzustände des gleichen Teilchens, welches dem Pauli-Prinzip gehorcht, behandelt. He^4 stellt dann eine geschlossene Schale dar, u. bei He^5 geht das Außenneutron in ein 1 p-Niveau in bezug auf das Massenzentrum des Systems über. He^5 wird sowohl als Fünf- wie als Dreikörpersystem behandelt; beide Methoden liefern die gleichen allgemeinen Ergebnisse. Unter Verwendung verschiedener Annäherungen werden für die beobachteten Massen der betrachteten Kerne die richtigen Werte erhalten, wenn der Bereich der Wechselwrkgg. zwischen den Teilchen zwischen 1,7 u. $2{,}2 \cdot 10^{-13}$ cm liegt u. die Anziehung zwischen gleichen Teilchen 0,2—0,3 der Anziehung zwischen ungleichen Teilchen beträgt. He^5 ist wahrscheinlich instabil. Für Kerne wie Li^7 u. Be^8 zeigen die Berechnungen die Notwendigkeit des Einschlusses einer Austauschkraft an. Die leichten Kerne des Typs 4 n werden unter der Annahme der Unabhängigkeit der aufbauenden α-Teilchen untersucht. Wird die α—α-Wechselwrkg. so festgesetzt, daß sie die beobachteten Massen von Be^8 u. C^{12} liefert, so wird für O^{16}

u. Ne^{20} eine zu große Bindungsenergie gefunden. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **156**. 634—54. 1/9. 1936. Belfast, Queens Univ. and Univ. of Cape Town.) G. Schmidt.

A. Keith Brewer, *Beweis für die Existenz von Na^{22}.* Vf. nimmt das Massenspektrogramm des Na auf. Als Ionenquelle diente eine Pt-Anode, die mit Na präpariert war durch Erhitzen mit Na_3PO_4. Das Spektrogramm zeigt ein Maximum bei der M. 22. Dieses ändert seine Stärke proportional Na^{23} u. wird daher dem Na^{22} zugeschrieben. Da Ca nicht anwesend ist, kann das Maximum dem doppelt geladenen Ca^{44} nicht zugehören. Das Häufigkeitsverhältnis ist $Na^{23}/Na^{22} = 5000 \pm 500$. Ähnliche Verss. beim Cs ergaben keine neuen Isotopen. Vom Rb^{86}-Isotop konnte keine Spur gefunden werden in Übereinstimmung mit den Angaben von A. O. Nier. (Physic. Rev. [2] **49**. 856. 1/6. 1936. Washington, Bur. of Chemistry a. Soils, U. S. Dep. of Agricult.) Gössl.

William H. Wells und **E. L. Hill**, *Die Strukturen der leichten Kerne und die Existenz von $_4Be^8$.* Die Existenz von $_4Be^8$ als stabiler Kern wird aus folgenden Rkk. geschlossen: $_3Li^7 + {}_1H^1 \rightarrow {}_4Be^8 + \gamma$; $_4Be^9 + \gamma \rightarrow {}_4Be^8 + {}_0n^1$; $_3Li^7 + {}_1H^2 \rightarrow {}_4Be^8 + {}_0n^1$; $_5B^{10} + {}_1H^2 \rightarrow {}_4Be^8 + {}_2He^4$; $_5B^{11} + {}_1H^1 \rightarrow {}_4Be^8 + {}_2He^4$. Bei den beiden letzten Rkk. treten zwei Gruppen von α-Teilchen auf, die durch Zusammenstoß von $_4Be^8$ mit $_2He^4$, bzw. von $_2He^4$ mit angeregten $_4Be^8$ erklärt wurden. Auf Grund der Anregungsenergie von 3 MEV u. des kleinen Massendefektes von $_4Be^8$ gegen zwei He-Kerne stellen Vff. folgende Hypothese auf. Es sei der Kern in sogenannte Unterkerne folgender Art geteilt: $_5B^{10}$ besteht aus $_3Li^0 + {}_2He^4$ oder aus $_2He^4 + {}_1H^2 + {}_2He^4$; $_5B^{11}$ besteht aus $_3Li^7 + {}_2He^4$ oder $_2He^4 + {}_1H^3 + {}_2He^4$ oder $_5B^{10} + {}_0n^1$. Die Rk. mit dem Proton ergibt dann auf jeden Fall zwei Gruppen von α-Teilchen. Aus diesen Rkk. lassen sich dann die Energien in guter Übereinstimmung mit dem Experiment ableiten. (Physic. Rev. [2] **49**. 858. 1/6. 1936. Minnesota, Univ.) Gössler.

Sotohiko Nishida, *Vorläufiger Bericht über die Zertrümmerung von Be durch γ-Strahlen und die Zertrümmerung von B durch Neutronen.* Vf. prüft die nach folgenden Rkk. emittierten Neutronen:

$$Be_4^9 + h\nu \rightarrow Be_4^8 + n_0^1 \qquad Be_4^9 + h\nu \rightarrow 2\,He_2^4 + n_0^1$$

Die erste Rk. wird als die Hauptrk. angesehen. Die zur Entfernung eines Neutrons aus dem Be erforderliche Energie ist etwa $1{,}6 \cdot 10^6$ eV. Zum Nachweis der Neutronen wird die photograph. Platte verwendet, um die Zerfallstypen des B-Neutronzusammenstoßes besser erscheinen zu lassen. Bei den Verss. wurde die photograph. Platte u. die Strahlenquelle (Ra) von einer dicken Paraffinschicht umgeben. Die Expositionszeit betrug bei 720 Millicuries etwa 1 Stde. Für den B-Neutronzusammenstoß werden folgende Rkk. angenommen:

$$B_5^{10} + n_0^1 \rightarrow Li_3^7 + He_2^4 \qquad B_5^{10} + n_0^1 \rightarrow 2\,He_2^4 + H_1^3$$

Die bei der ersten Rk. freiwerdende Energie ist etwa $2{,}5 \cdot 10^6$ eV gemäß den Bethe-schen neuen At.-Geww. Neben den geraden Bahnen treten auch noch Bahnen des Gabelungstyps auf. Diese Bahnen entsprechen ebenfalls der ersten Rk. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Energien der bei der Photozertrümmerung des Be durch die γ-Strahlen emittierten Neutronen in der gleichen Größenordnung sind wie bei den Taylorschen Verss., bei denen Rn u. Be als Quelle benutzt wurden u. bei denen α-Teilchen eine wesentliche Rolle spielten. (Japan. J. Physics **11**. 9—11. März 1936. Konan, Kotogakko. [Orig.: engl.]) G. Schmidt.

W. F. G. Swann, *Bericht über die Arbeit der Bartol Research Foundation, 1934 bis 1935.* Der Bericht des Vf. erstreckt sich auf die Arbeiten folgender Gebiete: 1. Natur der primären Höhenstrahlung, 2. Korpuskulartheorie der Höhenstrahlung, 3. Verschiedenartige Unterss. über Kernphysik u. 4. Induzierte Radioaktivität u. Kernumwandlung durch γ-Strahlung. (J. Franklin Inst. **222**. 1—81. Juli 1936. Swarthmore, Franklin Inst.) G. Schmidt.

Francisco E. Urondo, *Die kosmische Strahlung.* Zusammenfassender Vortrag über Entdeckung, Wrkg., Eigg. u. Theorie der kosm. Strahlen. (Rev. Fac. Quím. Ind. Agríc. Santa Fe, Argentina **4**. 126—48. 1936.) R. K. Müller.

Arkina Bramley, *Die Erzeugung von Höhenstrahlenschauer.* Vf. erklärt den aus Verss. an kleinen Stößen abgeleiteten Befund, daß ein Schauer bei einem einfachen Akt hervorgerufen wird. Aus den Folgerungen der Bornschen Theorie wird unter Berücksichtigung der zusätzlichen Annahme, daß die Polarisationsladung die Strahlung mit der gleichen Wahrscheinlichkeit wie die wahre Ladungsdichte streut, gefunden, daß das Verhältnis der Emissionswahrscheinlichkeit von n + 1 Quanten bei einem Zusammenstoß zu der Emissionswahrscheinlichkeit von n-Quanten im Durchschnitt in der Größenordnung 1 : 12 liegt. Dieses gilt jedoch nur unter der Voraussetzung,

daß die Energie des stoßenden Elektrons innerhalb der Grenzen von $2 \cdot 10^3/Z$ bis $2 \cdot 10^4/Z$ liegt, wobei Z die Kernladungszahl ist. Vf. stellt anschließend eine halbempir. Formel des β-Feldes auf, die zu einem gleichen Ergebnis führt. (Science, New York. [N. S.] **84**. 206—07. 28/8. 1936. Swarthmore.) G. Schmidt.

J. Clay, *Die Reichweite eines einzelnen Schauerteilchens, das durch die Höhenstrahlen in Blei, Eisen und Aluminium erzeugt worden ist.* Vf. bestimmt die Absorption eines einzelnen Schauerteilchens in Pb, Fe u. Al. Aus den Ergebnissen geht hervor, daß die Teilchen eine bestimmte Reichweite besitzen. Für Pb-Schauer ist die Reichweite in Pb 4,4 cm, was einer Energie von etwa $0{,}87 \cdot 10^6$ entspricht. In Fe ist die Reichweite der Pb-Schauer 5,6 cm; die Zunahme erfolgt im gleichen Verhältnis wie die D.-Abnahme. Die Schauerteilchen aus Fe besitzen eine Reichweite von 5,2 cm in Pb. Die Reichweiten der Schauerteilchen aus Al u. Luft sind größer als die aus Fe. (Physica **3**. 352—58. Mai 1936. Amsterdam.) G. Schmidt.

John Read, *Die Absorption monochromatischer Röntgenstrahlen mit Wellenlängen im Gebiet von 50—20 X.E.* Es werden Absorptionsmessungen an Pb, Sn, Cu u. Fe für Wellenlängen zwischen 20 u. 50 X.E. mitgeteilt. Für Pb wird daraus eine Kurve abgeleitet, aus der der Absorptionskoeff. in diesem Gebiet bis auf 2% genau entnommen werden kann. Die photoelektr. Absorptionskoeff., die hieraus berechnet werden, sind 7—20% größer als die aus dem empir. Gesetz von L. H. Gray folgenden. Legt man den von Allen (C. **1926**. I. 3519) für 102 X.E. gefundenen Wert von 41,7 cm^{-1} u. die obigen Messungen zugrunde, so erhält man die Abhängigkeit:

$$\tau\ cm^{-1} = 0{,}013\ 77\ \lambda + 0{,}000\ 332\ 6\ \lambda^2 + 0{,}000\ 034\ 74\ \lambda^3 \quad (\lambda \text{ in X.E.})$$

Das Z^3-Gesetz ist für Cu, Fe gut erfüllt, während Pb u. Sn mehr der Beziehung $\tau_e \sim Z^{3,5}$ folgen. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **152**. 402—17. 1935. Pasadena, Californ. Inst. of Techn., Kellog Radiation Lab.) Büssem.

William P. Jesse und **Samuel K. Allison**, *Die Änderung des Atomformfaktors von Kalium mit der Wellenlänge im Gebiet der Kalium K-Absorptionsbande.* Im Gebiet von 1,54—3,93 Å werden ionometr. Intensitätsmessungen an KF-Pulverpräparaten gemacht, wobei NaF als Vergleichssubstanz benutzt wird. Wird der F-Wert von Na in diesem Gebiet als unveränderlich angenommen, so ergibt sich für K auf der kurzwelligen Seite der Kante (3,4310 Å) in Übereinstimmung mit der Theorie eine Verminderung des F-Wertes; auf der langwelligen Seite steigt der F-Wert an u. zwar stärker als nach der Theorie zu erwarten wäre. Die theoret. zu erwartende Unabhängigkeit des Formfaktordekrements von $\sin \Theta/\lambda$ ist vorhanden. (Bull. Amer. physic. Soc. **10**. No. 7. 19. 12/12. 1935. Chicago, Univ.) Büssem.

* **H. Brinkman**, *Die Abhängigkeit der Intensitäten der Rotationslinien einer Bande von den Anregungsbedingungen.* Vf. gibt zunächst eine kurze Beschreibung der Anregung eines Mol. durch Elektronen, u. nimmt dann krit. Stellung zu einer Unters. von Herrmann (C. **1936**. I. 3969), der eine Änderung der Rotationsverteilung bei direkter ungestörter Anregung (durch Elektronen) u. Ausstrahlung gefunden hat. Vf. deutet die gefundenen Effekte als Meßfehler. Im Gegensatz zu Herrmanns Angaben haben die einzelnen Rotationslinien einer Bande dieselbe absol. Ausbeute. (Physik. Z. **37**. 726—28. 15/10. 1936. Utrecht, Univ., Physikal. Inst.) Gössler.

O. Herrmann, *Erwiderung zu der Bemerkung von H. Brinkman über: „Die Abhängigkeit der Intensitäten der Rotationslinien einer Bande von den Anregungsbedingungen.“* Erwiderung zu der Bemerkung von Brinkman (vgl. vorst. Ref.) (Physik. Z. **37**. 729. 15/10. 1936. Düsseldorf.) Gössler.

Leonhard B. Loeb, W. A. Hillebrand, H. E. White, R. N. Varney und **F. C. Miller**, *Potentialgradienten in Gleichstrommetallbögen bestimmt aus Starkeffektuntersuchungen.* Nagaoka u. Sugiura (C. **1924**. II. 1889) haben die Linienverbreiterung in Gleichstrombögen durch die Annahme einer Starkeffektverbreiterung erklärt. Zwischen den Lichtbogenelektroden herrschen starke elektr. Felder, die zu einer Linienverbreiterung führen. Die elektr. Feldgradienten erreichen besonders in der Nähe der Kathode sehr hohe Beträge. Weitere Messungen ergaben dann wieder wesentlich kleinere Feldgradienten. Vff. versuchen nun eine Erklärung dieser Verhältnisse zu geben. Sie nehmen an, daß es sich bei den von Nagaoka u. Sugiura beobachteten Starkeffektverbreiterungen gar nicht um die Wrkg. hoher elektr. Felder handelt, sondern um die hohe Ionendichte im Plasma des Lichtbogens. Elektr. Felder von 180 kV/cm entsprechen einer Ionendichte von 2%. Die Variation der Linienverbreite-

*) Spektr. u. a. opt. Eigg. organ. Verbb. vgl. S. 321, 325, 362, 363, 370.

rung längs des elektr. Lichtbogens, die von Nagaoka u. Sugiura beobachtet wurde, wird von den Vff. durch den Unterschied der Ionenkonz. längs des Lichtbogens erklärt. Eine ähnliche Erklärung wurde von Lawrence u. Dunnington (C. **1930**. I. 3694) für die Linienverbreiterung der Funkenlinien von Mg, Cd u. Zn gegeben. (Physic. Rev. [2] **49**. 703. 1936. Berkeley, Univ. of California.) Gössler.

Tradée Peczalski, *Linienverstärkung bei der Strahlung von zischenden Bögen.* Vf. untersucht die Emission eines zischenden Bogens zwischen Kohle u. einer geschmolzenen Salzoberfläche. Auf zwei beigefügten Spektrogrammen ist der Übergang der n. Bogenentladung in die zischende Entladung für NaCl u. $CaCl_2$ ersichtlich. Die Verstärkung der Hauptserienlinien des Na wurden beobachtet bis zur Linie 2512 Å. Der Dampfdruck ist beim zischenden Bogen etwa 20-mal höher als in dem gewöhnlichen Bogen. Während des Zischens stieg die Bogenspannung von 25 auf 35 V, während die Stromstärke von 10 auf 9 Amp. absank. Die in dem Bogen umgesetzte Energie ist beim zischenden Bogen wesentlich höher als im n. Bogen. Daher sind auch die Linien viel intensiver, während die atmosphär. Bestandteile nicht so stark angeregt werden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **202**. 1040—42. 23/3. 1936.) Gössler.

L. Jansons, *Der Zeemaneffekt der „erzwungenen" Linien im Heliumspektrum.* Vf. untersucht den Zeemaneffekt einiger „erzwungener", nur in genügend starken elektr. Feldern auftretenden Linien des He-Spektrums (Singulettsystem). Um die „verbotenen" He-Linien zu erhalten, wurde eine Lo Surdo-Röhre benutzt. Das Magnetfeld eines Weiszschen Elektromagneten ergab eine Feldstärke von 21 350 Gauß. Die Dispersion des benutzten Vielprismenspektrographen betrug 1,6 Å/mm bei 4380 Å. Für die Unters. des Zeemaneffektes wurden folgende Linien benutzt: $2\,^1P_1 - 5\,^1S_0$, $2\,^1P_1 - 5\,^1P_1$, $2\,^1P_1 - 5\,^1D_2$, $2\,^1P_1 - 5\,^1F_3$, $2\,^1P_1 - 5\,^1G_4$. Das elektr. u. magnet. Feld waren parallel zueinander angeordnet. Die π-Komponenten des Starkeffektes ergeben nur π-Komponenten des Zeemaneffektes, u. jede σ-Starkkomponente gibt zwei σ-Zeemankomponenten von gleicher Intensität u. in n. Abstand voneinander. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres. Ser. A. **1936**. 16—21. Jan./Febr. Warschau, Univ., Physikal. Inst.) Gössler.

H. Schüler und **M. Marketu**, *Quadrupolmoment und magnetisches Moment von* $^{75}_{33}As$. Die Termanalyse des As II-Spektrums u. die Hyperfeinstrukturunterss. am As II ermöglichen es, das Quadrupolmoment des As zu bestimmen. Vff. untersuchen zu diesem Zweck mit einer wassergekühlten Hohlkathode, dem Zeisz-Dreiprismenspektrograph u. einem Perot-Fabry-Etalon die Hyperfeinstrukturen folgender As II-Linien: λ 5231,4 Å ($4p\,5s\,^3P_1 - 4p\,5p\,^3P_0$), λ 6022,6 Å ($4p\,5s\,^3P_0 - 4p\,5p\,^1P_1$), λ 5657,0 Å ($4p\,5s\,^3P_2 - 4p\,5p\,^3P_1$) u. λ 4985,4 Å ($4p\,5s\,^3P_1 - 4p\,5p\,^3P_1$). Aus diesen Messungen ergibt sich für das Quadrupolmoment der Wert $q = +0{,}3 \cdot 10^{-24}$, wobei das +-Zeichen ausdrückt, daß die elektr. Ladungsverteilung des As-Kerns in Richtung der Kernspinachse verlängert ist. Aus den Aufspaltungsfaktoren von 2 As II- u. 3 As IV-Hyperfeinstrukturtermen werden 5 Werte des magnet. Momentes errechnet. Der Mittelwert ergibt für das magnet. Moment $\mu = +1{,}5$ Kernmagnetonen. (Z. Physik **102**. 703—08. 6/10. 1936. Potsdam, Astrophys. Observator., Inst. f. Sonnenphysik.) Gössler.

S. G. Krishnamurty, *Das Spektrum des doppelt ionisierten Antimons.* Vf. untersucht mit einem großen Quarzautokollimationsspektrographen das Spektrum von Sb II. Als Lichtquelle diente der Funke in Luft u. H_2 zwischen reinen Sb-Elektroden. Durch Vergleich mit dem Isoelektronenspektrum von Te III, J IV, Sn I wurde das von Lang u. Vestine (C. **1933**. I. 1405) teilweise analysierte Spektrum von Sb II weiter vervollständigt. Eine Reihe neuer Terme wurde neu gefunden u. konnte den entsprechenden Elektronenanordnungen zugeteilt werden. (Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. **10**. 83—90. März 1936. Waltair, Andhra Univ.) Gössler.

Robert L. Weber und **William W. Watson**, *Ultraviolettwellenlängenstandards von N, C und O im Gebiet von 2300—1080 Å.* Die Wellenlängen von N-, C- u. O-Linien werden im Gebiet von 2317—1080 Å mit einer Genauigkeit von 0,01 Å bestimmt, um als Wellenlängenstandards in diesem Gebiet zu dienen. Mit einem Vakuumgitterspektrographen (Dispersion 5,5 Å/mm) wurden die N- u. C-Linien in zweiter Ordnung photographiert u. mit den interferometr. gemessenen Cu- u. Fe-Standards in erster Ordnung verglichen. Die gemessenen Werte werden in einer Tabelle mitgeteilt u. mit den Werten von Boyce u. Rieke derglichen. Die mittlere Abweichung von diesen Werten beträgt 0,009 Å, die mittlere systemat. Abweichung 0,001 Å. (J. opt. Soc. America **27**. 307—09. Aug. 1936.) Gössler.

Hirosi Hasunuma, *Der Starkeffekt der α-Diagonalbanden von HD und D_2.* Vf. untersucht den Starkeffekt der α-Diagonalbanden von HD u. D_2. Als Lichtquelle diente ein Lo Surdo-Rohr mit Al-Elektroden. Der benutzte Spektrograph hatte ein Plangitter u. ein Objektiv von 160 cm Brennweite (Autokollimation). Die Dispersion betrug 10,7 Å/mm. Die drei Moleküle H_2, HD u. D_2 zeigen einen Starkeffekt von gleicher Größenordnung. Die benutzten Feldstärken variierten von 100 kV/cm bis 210 kV/cm. Die beobachteten Verschiebungen werden in 9 Tabellen mitgeteilt. Bei den meisten Linien ist die Verschiebung proportional dem Quadrat der Feldstärke, nur wenige Linien zeigen keinen quadrat. Effekt. Die feineren Einzelheiten u. Unterschiede der Moll. H_2, HD u. D_2 werden diskutiert. (Proc. physic.-math. Soc. Japan [3] **18**. 469—89. Sept. 1936. Tokyo, Univ., Physikal. Inst.) Gössler.

Aug. Hagenbach, *Die Rotationsdispersion von Deuteriumoxyd im Ultraviolett.* Die magnet. Drehung von schwerem W. (D_2O) wurde mit einem Polarisationsspektroskop im UV von 5461—2655 Å photograph. gemessen. Das untersuchte schwere W. hatte ein $D.^{20}_4$ 1,1049 u. einen Geh. von 99,6% D_2O. Es wurde der Unterschied für schweres u. leichtes W. bestimmt. Die Abnahme der magnet. Drehung von D_2O gegenüber H_2O beträgt ungefähr 4%. Dieser Wert nimmt aber mit abnehmender Wellenlänge etwas zu. (Helv. physica Acta **9**. 582—86. 1936. Basel, Univ., Physikal. Inst.) Gössler.

Ny Tsi-Ze und **Weng Wen-Po**, *Der Einfluß eines elektrischen Feldes auf das Absorptionsspektrum des Natriums.* Ausführliche Arbeit zu der C. **1936**. I. 2691 referierten Mitteilung. (J. Physique Radium [7] **7**. 193. Mai 1936.) Gössler.

Paul Soleillet und **Serge Nikitine**, *Die Polarisation der Resonanzlinie 2139 Å des Zinks in einem Zinkatomstrahl.* Vff. untersuchen die opt. Resonanzstrahlung bei einem Atomstrahl von Zn für die Linie 2139 Å ($1\,^1S_0 - 2\,^1P_1$). Die Anregung der Resonanzlinie geschah durch die Strahlung eines Vakuumfunkens zwischen Zn-Elektroden. In einem schwachen Magnetfeld von 0,53 Gauß, das parallel zur anregenden Strahlung lag, betrug die Polarisation senkrecht zum anregenden Strahl 74%. Für die Polarisation in einem nichtgerichteten Strahl wird derselbe Wert angenommen. Messungen an der zweiten Resonanzlinie des Zn bei 3076 Å ($1\,^1S_0 - 2\,^3P_1$) hatten für den Polarisationsgrad 67% ergeben. Diese unvollkommene Polarisation läßt sich durch die Existenz von Isotopen, die für die Depolarisation verantwortlich sind, nicht erklären. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **202**. 1046—47. 23/3. 1936.) Gössler.

P. C. Mukherji, *Die ultravioletten Absorptionsspektren von Pr^{+++}- und Nd^{+++}-Ionen in Lösungen.* Vf. untersucht mit zwei verschiedenen Methoden (Quarzspektrograph u. Photozelle mit Hilsch-Doppelmonochromator) die UV-Absorptionsspektren der Pr^{+++}- u. Nd^{+++}-Ionen in Chlorid- u. Sulfat-Lsgg. Das Absorptionsspektrum einer $Pr_2(SO_4)_3$-Lsg. zeigt eine breite u. diffuse Bande, die bei schwacher Konz. in drei Komponenten bei 2730, 2605 u. 2560 Å aufgel. ist. Dieselbe Bande wurde auch nach der zweiten Methode (Hilsch-Doppelmonochromator u. Photozelle) untersucht u. ihre Entstehung eingehend diskutiert. Beim Nd^{+++}-Ion wurden 4 neue Linien bei 2775, 2730, 2600 u. 2505 Å beobachtet. Freed gibt bei einem ($NdCl_3$, 6 H_2O)-Krystall eine breite, diffuse Bande von 2280—2100 Å an, die vom Vf. in Lsg. nicht gefunden wird. Bei Chlorid-Lsgg. wird im nahen UV eine kontinuierliche Absorption gefunden, die Anlaß zu Fälschungen des Absorptionseffektes geben kann. (Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. **10**. 319—24. Sept. 1936. Calcutta, Univ., Pailt Phys. Lab.) Gössler.

H. Eicke, *Gültigkeitsprüfungen des Beerschen Gesetzes an Kupfersalzlösungen mit der Alkaliphotozelle.* Vf. nimmt mittels der von Schlossmacher u. Körnke (C. **1936**. II. 339) beschriebenen Alkaliphotozelle eine Nachprüfung der von verschiedenen Autoren an Cu-Salzlsgg. ($CuSO_4$, 0,25—1-mol.; $CuCl_2$, 0,5—1,5-mol.; $Cu(NO_3)_2$, 0,5—2-mol.) opt.-photometr. nachgewiesenen Unstimmigkeiten vor. Mit der wesentlich höheren Genauigkeit des angewendeten Meßverf. wurde eine Bestätigung der früheren Ergebnisse erhalten. Das Beersche Gesetz ist bei den Cu-Lsgg. nur in beschränkten Spektralbereichen gültig, das Ausmaß der Abweichung ist stetig von der Wellenlänge abhängig. (Zbl. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A. **1936**. 277—86. Königsberg i. Pr.) Weibke.

Masakatsu Ogura, *Die Streuung von Röntgenstrahlen durch amorphe Substanzen und deren molekulare Verteilungen.* Die Methode von Debye u. Menke (C. **1930**. II. 3699), aus der Röntgenstreuung von einatomigen Fll. die Wahrscheinlichkeitsfunktion der radialen Massenverteilung zu berechnen, wird auf mehratomige Fll. erweitert, indem neben der kohärenten auch die inkohärente Streustrahlung in Rechnung gesetzt wird. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] **24**. 587—94. Febr. 1936.) Büssem.

K. Lark-Horovitz und **E. P. Miller**, *Röntgenstrahlstreuung an geschmolzenen Salzen.* I. Mit monochromat. Ag K_α-Strahlung wird das Beugungsbild von geschmolzenem LiCl, LiBr, NaCl u. KCl aufgenommen. Die Bilder von LiCl u. LiBr sind schärfer als es sonst an Fll. beobachtet wird, KCl gibt ein schärferes Diagramm als NaCl. Das Diagramm von KCl wird unter Annahme gleichen Beugungsvermögens für K u. Cl analysiert. Die radiale Massenverteilungskurve hat Maxima in 3,3 u. 4,3 Å. Im KCl-Krystall hat jedes Atom 6 Nachbarn im Abstand 3,14 Å u. 12 Nachbarn im Abstand 4,44 Å. (Bull. Amer. physic. Soc. **10**. No. 7. 18. 12/12. 1935. Purdue, Univ.) Büssem.

Clarence Zener und **S. Bilinsky**, *Theorie des Einflusses der Temperatur auf die Reflexion von Röntgenstrahlen durch Krystalle.* III. *Hohe Temperaturen. Allotrope Krystalle.* (II. vgl. C. **1936**. II. 747.) Bei dem in den früheren Arbeiten angestellten Vergleich zwischen der theoret. u. der experimentellen Größe des Temp.-Einflusses auf die Röntgenstrahlenreflexion wurden bei höheren Tempp. merkliche Abweichungen gefunden. In vorliegender Mitt. wird gezeigt, daß diese Abweichungen verschwinden, wenn die Änderung der charakterist. Temp. Θ mit der Temp. berücksichtigt wird. Ferner wird eine Beziehung zwischen den Temp.-Faktoren der allotropen Modifikationen ein u. desselben Elementes ermittelt. (Physic. Rev. [2] **50**. 101—04. 15/7. 1936. St. Louis, Washington Univ., Wayman Crow Hall of Physics.) Skaliks.

Jesse W. M. du Mond und **V. L. Bollman**, *Neue und unerklärte Effekte bei der Laue-Röntgenreflexion an Calcit.* Opt. u. mit dem Doppelkrystallspektrometer sorgfältig ausgesuchte Calcitkrystalle von ca. 1 mm Dicke werden so mit monochromat. Röntgenstrahlung bestrahlt, daß eine Schar von inneren Rhomboederflächen in Reflexionsstellung ist. Unerklärlicherweise reflektierten bei einem für alle Strahlen angenähert gleichen Absorptionsweg nur diejenigen Krystallpartien mit merklicher Intensität, die den beiden Außenflächen (Vorder- u. Rückseite) der Krystallplatte benachbart sind. Ein monochromat. Lauepunkt ist also in dieser Anordnung nicht eine gleichmäßig geschwärzte Fläche, sondern eine Art Dublett. Auch längs der „Dublettlinien" treten Intensitätsstörungen auf u. zwar für beide Linien in der gleichen Höhe. Es wird durch Verss. gezeigt, daß es sich keinesfalls um Interferenzeffekte in der photograph. Platte oder um durch Strukturen im Brennfleck verursachte Erscheinungen handeln kann. Das Intensitätsverhältnis der Dublettintensität zu der dazwischenliegenden Intensität ist etwa 15 : 1. Eine Erklärung für diese Effekte kann vorläufig nicht gegeben werden. (Physic. Rev. [2] **50**. 97. 1/7. 1936. California Inst. of Technol.) Büssem.

* **Charles W. Stillwell**, *Krystallchemie.* I. *Eine graphische Klassifizierung binärer Systeme.* (Vgl. C. **1934**. II. 2033.) In der vom Vf. gegebenen graph. Darst. sind die binäre Verbb. liefernden Elemente auf beiden Koordinaten nach abnehmendem metall. Charakter, beginnend mit Li u. den übrigen Alkalimetallen, endigend mit F u. H angeordnet. In dieser Anordnung werden verschiedene Zonen unterschieden; die Zonen I—V (im Koordinatensystem von Li bis Sn reichend), teilweise auch VI u. VII sind Legierungen, der Rest von VI u. VII, sowie VIII Ionen- u. Atom-„Valenz"-Verbb., die Verbb. zweier elektronegativer Elemente aus Zone VIII u. Zone IX Mol.-Verbb. In der vorliegenden Mitt. werden die Legierungen u. zum Teil noch die Ionen- u. Atomverbb. besprochen. (J. chem. Educat. **13**. 415—19. Sept. 1936. Framingham, Mass., Dennison Manuf. Co.) R. K. Müller.

E. J. W. Verwey und **J. H. de Boer**, *Kationenanordnung in einigen Oxyden mit Krystallstrukturen vom Spinelltypus.* Im Anschluß an die C. **1936**. II. 2874 referierte Arbeit von van Arkel, Verwey u. van Bruggen wurden Messungen der *elektr. Leitfähigkeit* an einigen Oxyden M_3O_4 u. M_2O_3 vorgenommen, die Spinellstruktur oder spinellähnliche Struktur haben. Fe_3O_4 ist ein ziemlich guter Elektronenleiter, Co_3O_4 u. Mn_3O_4 nicht. Es wird gezeigt, daß dieser Gegensatz erklärt wird durch Unterschiede in der Art u. Verteilung der Kationen im Krystallgitter. Gestützt auf röntgenograph. Messungen wird geschlossen, daß Fe_3O_4 aus 2- u. 3-wertigen Ionen, Co_3O_4 u. Mn_3O_4 aus 2- u. 4-wertigen Ionen aufgebaut ist. Ersteres stellt einen abnormen Spinelltypus dar, in dem wahrscheinlich alle Fe^{++} zusammen mit der Hälfte der Fe^{+++} über die 16-zählige Punktlage (16 *c*) statist. verteilt sind. Co_3O_4 u. Mn_3O_4 sind n. Spinellgitter: $Co^{IV}Co_2^{II}O_4$, $Mn^{IV}Mn_2^{II}O_4$. — Es wird dann die Struktur der γ-Oxyde besprochen. Die Verss. von Dubois (C. **1935**. II. 2934. 2935) zur Darst. von $Mn_2O_3 \cdot 2\,H_2O$ wurden wiederholt; es wurde ein Prod. mit 9,94 oxydierendem Sauerstoff u. 4,0% Gewichtsverlust beim Er-

*) Krystallstrukt. organ. Verbb. vgl. S. 327; fl. Krystalle vgl. S. 326.

hitzen an der Luft erhalten. Leitfähigkeitsmessungen zeigten, daß das Oxyd nur 3-wertige Metallionen, ebenso wie γ-Fe_2O_3 enthält, daher wird die Bezeichnung γ-Mn_2O_3 dafür vorgeschlagen. Die flächenzentrierte tetragonale Elementarzelle ist als eine deformierte γ-Fe_2O_3-Zelle anzusehen. Identitätsperioden: $a = 8{,}1$, $c = 9{,}4$ Å; $c/a = 1{,}16$. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **55**. 531—40. 15/6. 1936. Eindhoven.) Skaliks.

Theodor Pöschl, *Mechanik der festen Körper.* 1. Zusammenstellung der wichtigsten Literatur über elast. Konstanten, Elastizität der Krystalle, experimentelle Spannungsbest., Grundgleichungen der Elastizitätstheorie, Zug u. Druck, Biegung von Stäben u. Platten, Verdrehung, elast. Stabilität, Elastizitätsgrenze, Streck- oder Fließgrenze, Fließen, Viscoelastizität, Plastizität u. Festigkeit von Krystallen, Verfestigung, Festigkeit, Bruch, Dauerstandfestigkeit, Ermüdung, Korrosion, Walzen u. Ziehen u. Schweißverbb. (Physik regelmäß. Ber. **4**. 131—44. 1936. Karlsruhe, Techn. Hochschule, Inst. f. Mechanik u. angew. Mathem.) Gottfried.

Th. Neugebauer, *Über die Ionendeformation in binären Krystallen.* Es wird eine Berechnung der in verschiedenen Gittertypen durch die punktförmig gedachten Nachbarionen induzierten Momente durchgeführt. — Im 1. Teil der Arbeit wird gezeigt, wie man die Deformation der Elektronenwolke eines Ions im inhomogenen Felde einer außerhalb liegenden Punktladung, deren Potential nach Kugelfunktionen entwickelt wird, berechnen kann. — Im 2. Teil werden diese Ergebnisse auf die verschiedenen Gittertypen angewendet. Da im Molekülgitter das von der 1. Kugelfunktion herrührende Glied, im NiAs-Typ das von der 2., im Zinkblende- u. Wurtzittyp das von der 3. u. im NaCl- u. CsCl-Typ das von der 4. Kugelfunktion herrührende Glied das erste nichtverschwindende Glied in der Reihenentw. des Potentials der Nachbarionen ist, so werden in diesen Gittern dementsprechend Dipol-, Quadrupol-, Octopol- u. Sechzehnerpolmomente von den Nachbarionen induziert. — Im 3. Teil werden einige Anwendungen besprochen. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **94**. 349—57. Aug. 1936. Budapest, Univ., Inst. f. theoret. Physik.) Skaliks.

G. Tammann und **W. Boehme**, *Die Ausscheidungen aus übersättigten Mischkrystallen in einem Temperaturgefälle.* Zur Best. der Änderungen von Eigg. (Härte usw.) von Mischkrystallen mit der Temp. wurde bisher im allgemeinen so verfahren, daß man an einer größeren Zahl von Proben nach jeweils verschiedener therm. Behandlung eine gesonderte Unters. vornahm. Vff. schlagen vor, durch Erzeugung eines Temp.-Gefälles in einem Legierungsstäbchen u. durch Unters. verschiedener Stellen dieses Stäbchens eine Vereinfachung des Verf. vorzunehmen. Die Erzeugung des notwendigen Temp.-Gefälles wird dadurch erreicht, daß das beiderseitig in je einem Cu-Block ruhende Stäbchen auf der einen Seite in einem elektr. Ofen erhitzt u. auf der anderen Seite in einem W.-Bad gekühlt wird. Zur Wärmeisolierung dient ein mit Magnesia gefüllter Tonzylinder. Eine von 750° abgeschreckte Cu-Legierung mit 6,1% Ag wurde nach diesem Verf. in einem Temp.-Gefälle von 600° bis Zimmertemp. (Dauer des Anlassens 10 Stdn.) untersucht, die Feststellung der Veränderungen erfolgte durch Messung der Brinellhärte u. durch mkr. Beobachtung etwaiger Ausscheidungen. Bei 210° tritt ein Anstieg der Härte ein, dem bei 250° der Beginn der mkr. sichtbaren Ausscheidung folgt. Bei etwa 300° durchläuft die Härte der Legierung ein Maximum, bei weiterer Temp.-Steigerung tritt geringer Abfall ein. Ein von 500° abgeschrecktes Duraluminiumstäbchen läßt nach 3,5-std. Erhitzen bei 300° die Ausscheidung mkr. sichtbar werden, die erste Zunahme der Härte erfolgt bereits bei 40°, während der Höchstwert bei 200° erreicht wird. Der Abfall bei höherer Temp. ist durch ein Anwachsen der zunächst hochdispersen Ausscheidungen zu mkr. sichtbaren Teilchen bedingt. — Zwischen dem Vorgang des Sichtbarwerdens der Ausscheidungen u. der bei gleicher Temp. einsetzenden Rekrystallisation bestehen ursächliche Zusammenhänge. (Z. anorg. allg. Chem. **226**. 87—91. 31/12. 1935. Göttingen, Univ., Inst. f. physikal. Chemie.) Weibke.

M. Jakutowitsch und **E. Jakowlewa**, *Über die Kinetik der mechanischen Zwillingsbildung von Krystallen.* An Plättchen von Sn, Bi u. Calcit werden Unterss. der Zwillingsbldg. unter Einw. einer kleinen Stahlkugel vorgenommen (stat. Verss. durch einfache Belastung, Schlagverss. mit einem fallenden Hammer). Die beobachtete Zwillingsbldg. geht weit über die Grenzen der stat. beanspruchten Zone hinaus. Die erhaltenen Zwillinge haben Keilform, sie sind bei den Schlagverss. länger als bei den stat. Verss. (soweit sie bei letzteren überhaupt auftreten). Von der überbeanspruchten Stelle aus breitet sich die Zwillingsbldg. mit einer Geschwindigkeit von der Größenordnung der Schallgeschwindigkeit aus, ihre Ausläufer sind oft nur an einer Gitterverzerrung zu

erkennen. Die größere Länge der im dynam. Vers. erhaltenen Zwillinge ist entweder auf Kompensation der Zerstreuung des Anfangsimpulses oder auf einen größeren Anfangsimpuls zurückzuführen. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi Fisiki] **5**. 1171—77. 1935. Leningrad, Physikal.-techn. Inst. d. Urals.) R. K. Müller.

Antoni Tadeusz Lilienthal, *Untersuchung der linearen Krystallisationsgeschwindigkeit des Wassers.* In U-Röhren von 1,3—1,6 mm lichter Weite u. 0,6—0,7 mm Wandstärke wird die lineare Krystallisationsgeschwindigkeit (*KG*) des W. in Abhängigkeit von der Unterkühlung untersucht. Es werden Unterkühlungstempp. bis 21,5° festgestellt. Die Messung der *KG* erfolgt im Temp.-Bereich von — 4,1 bis — 19,8°. Die größte *KG* wird mit 14,5 m/Min. bei 19,8° bestimmt; bei — 20,3° ist die *KG* noch höher, wahrscheinlich über 20 m/Min., sie war aber nicht genau zu bestimmen. Die Zunahme der *KG* mit der Unterkühlung (*dKG/dt*) steigt im allgemeinen mit wachsender Unterkühlung. Bei Verwendung von U-Röhren mit 0,6 mm lichter Weite u. 1,5 mm Wandstärke werden teilweise höhere *KG*-Werte gemessen als bei den oben genannten Dimensionen. Allgemein scheint der Ausfall der Messungen stark von der Art der verwendeten Röhrchen abzuhängen. (Wiadomosci Inst. Metalurg. Metaloznawstwa **1**. Nr. 1. 26—36. 1934. Warschau, Techn. Hochsch., Inst. f. Metallurgie u. Metallkunde.) R. K. Müller.

M. Straumanis und **A. Ieviņš**, *Die Gitterkonstanten des NaCl und des Steinsalzes.* Mit dem früher beschriebenen (vgl. C. **1936**. I. 2900) absol. Verf. wurde die Gitterkonstante $a_{18°}$ von NaCl zu $5{,}6273_7 \pm 0{,}000\,02$ Å bestimmt. Von 3 verschiedenen natürlichen Steinsalzkrystallen wurde bestimmt: $a_{18°} = 5{,}6276_8 \pm 0{,}000\,05$ Å. Die Debye-Kammern befanden sich in Thermostaten, da bei der erzielten Genauigkeit schon die geringste Temp.-Schwankung von Einfluß war. Aus Aufnahmen bei verschiedenen Tempp. wurde der Ausdehnungskoeff. zu $40{,}5 \cdot 10^{-6}$ ermittelt. Die Genauigkeit des benutzten Pulververf. nähert sich der der röntgenspektr. Methoden. (Z. Physik **102**. 353—59. 14/9. 1936. Riga, Univ., Analyt.-chem. Lab.) Büssem.

B. Y. Oke, *Gittertheorie der Erdalkalicarbonate.* I. *Gitterenergie der Krystalle vom Aragonittypus und ihre thermo-chemischen Anwendungen.* Es wurde zunächst für $CaCO_3$, $SrCO_3$ u. $BaCO_3$ die Gitterenergie berechnet zu 755,6, 725,6 u. 700,4 kcal. Unter Zugrundelegung dieser Werte wurde nach Art eines Born-Haberschen Kreisprozesses die Wärme X der in dem Prozeß vorkommenden chem. Rk. $(CO_3)^{--} = CO_2 + O^{--}$ berechnet nach der Formel:

$$Q_{MCO_3} - U_{MCO_3} + X + J_M - E_O - Q_{CO_2} + S_M + {}^3/_2 D_O = 0;$$

hierin bedeuten Q_{MCO_3} die Bldg.-Wärme des Carbonats, U_{MCO_3} die errechnete Gitterenergie, J_M die Ionisationsenergie des Metalls, E_O die Elektronenaffinität des Sauerstoffs, Q_{CO_2} die Bldg.-Wärme von CO_2, S_M die Sublimationsenergie des Metalls u. D_O die Dissoziationswärme von Sauerstoff. Für die drei Carbonate wurde gefunden 135,5, 137,0 u. 140,6. Die gute Übereinstimmung der Werte ist eine Bestätigung für die Richtigkeit der errechneten Gitterenergien. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. **4**. 1—10. Juli 1936. Bangalore, Departm. of Phys., Indian Inst. of Science.) Gottfried.

René Pâris und **P. Mondain Monval**, *Über die Krystallisation des Zinkborats.* Zinkborat, $3\,ZnO \cdot 2\,B_2O_3$, läßt sich durch Abschrecken als Glas von der D. 3,64 erhalten. Durch Erhitzen des Glases auf 700—900° krystallisiert es leicht. Die in HCl (1-n.) unl. Krystalle von der D. 4,22 lassen sich durch HCl von dem Glase trennen. In einer Pt-Schlinge wurden Glasperlen erhitzt u. durch ein Glimmerfenster im Ofen die Zeit t bestimmt, bis die gesamte Oberfläche mit Krystallen bedeckt war. $1/t$ wird als Krystallisationsgeschwindigkeit bezeichnet u. liefert als Funktion der Temp. eine Kurve, die bei 600° ansteigt zu einem Maximum bei 820°, um zum F. bei 980° steil abzufallen. Die Temp. beginnender Krystallisation fällt mit dem auf andere Weise bestimmten Transformationspunkt des Glases zusammen; 550° ist die Erweichungstemp. u. bei 520° ist die Anomalie der Ausdehnungskurve. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **202**. 2075—77. 22/6. 1936.) Büssem.

William V. Medlin, *Die Atomabstände in Auripigment, Realgar, Schlippes Salz und Calcium-Quecksilber-Bromid.* Nach der zuerst von Debye u. Menke (C. **1930**. II. 3699) für Fll. u. von Warren u. Gingrich (C. **1935**. I. 2494) für feste Stoffe verwendeten Methode zur Best. der radialen Verteilung von Atomen um ein gegebenes Zentralatom werden Auripigment u. Realgar, Schlippes Salz u. $CaHgBr_4$ untersucht. I. Auripigment As_2S_3 u. Realgar AsS sind beide monoklin. Aus Schichtlinienaufnahmen folgt für As_2S_3 $b = 11{,}41 \pm 0{,}05$ Å. Pulveraufnahmen von As_2S_3 u. AsS sind in der Anordnung der Linien ganz verschieden, nur die Glanzwinkel der

stärksten Linien stimmen nahezu überein. Die aus 45 resp. 74 Pulverlinien berechnete radiale Atomverteilung ergibt für beide eine gleiche Lage der Maxima bis zu einem Abstand von 5,5 Å; für As_2S_3 liegen die 3 ersten Maxima bei $r = 2{,}24$; 3,46 u. 4,39 Å. Für AsS bei $r = 2{,}16$; 3,54 u. 4,52 Å. In beiden Fällen kann nur das erste Maximum zwei aneinander gebundenen Atomen entsprechen, es ist gleich dem aus den „covalenten Radien" Paulings (C. **1934**. I. 3303) berechneten As-S-Abstand 2,25. Wird in Auripigment für As die Koordinationszahl (KZ.) 3, für S die KZ. 2 angenommen, so kann das zweite Maximum in der Verteilungskurve des As_2S_3 nur dem Abstand zweier nicht aneinander gebundener As-Atome entsprechen, der Bindungswinkel der beiden an ein As gebundenen S-Atome ergibt sich daraus zu 97° 14′. Das dritte Maximum entspricht einem Abstand, der mehr als doppelt so groß ist wie der As-S-Abstand, u. kann daher nicht dem kürzesten S-S-Abstand zugeschrieben werden, der zu 3,4 Å anzunehmen ist. Der Bindungswinkel des As muß dem des S ähnlich sein. Analoge Überlegungen für AsS ergeben einen Bindungswinkel 102° 32′, der wahrscheinlich dem Mittel für den S- u. As-Winkel entspricht. II. Schlippes Salz $Na_3SbS_4 \cdot 9\,H_2O$, 86 Pulverlinien verwertet. Das erste Maximum der Verteilungskurve liegt bei 2,26 Å u. muß dem Sb-S-Abstand zugeschrieben werden. Das zweite Maximum bei 4,31 Å entspricht wahrscheinlich einem mittleren S-S-Abstand. Der hier gefundene Sb-S-Abstand ist kleiner, als der Summe der „covalenten Radien" 2,40 entspricht. III. $CaHgBr_4$, 61 Pulverlinien verwertet. 3 Maxima der Verteilungskurve liegen bei 2,24; 4,01 u. 5,35 Å. Über die Verss. zur Deutung dieser Abstände siehe Original. Die Ergebnisse zeigen, daß die Methode der Berechnung der radialen Atomverteilung genau ist, wenn sich im Krystall nur ein Abstand zwischen großen Atomen vorfindet, der in der Nähe eines gegebenen Wertes liegt. Besonders nützlich ist sie in der Anwendung auf große Moleküle, die eine relativ kleine Zahl schwerer Atome enthalten. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 1590—92. Sept. 1936. Californien, Pasadena, Gates Chemical Lab., Inst. of Technology.) Thilo.

G. Tammann, *Die Löslichkeit von Metallen in den Krystallen der Halogenide.* Die Vorgänge beim Auflösen von Metallen in Salzen u. die Änderungen beim Anlassen sind denen beim Lösen von Metallen ineinander wesensgleich. Vf. vergleicht beide Erscheinungen miteinander, es lassen sich folgende Grundregeln aufstellen: 1. Die Löslichkeitskurven der Metalle in ihren Halogenidkrystallen sind ihrer Form nach analog den Löslichkeitskurven von Fremdmetallen in festen anderen Metallen. 2. Diese Analogie erstreckt sich auf die Herst. übersätt. Mischkrystalle u. auf ihre Entstehung. 3. Für die Einstellung der betreffenden Gleichgewichte ist die Temp. des Beginnes der inneren Diffusion, des Platzwechsels, maßgebend. Der bei der Unters. metall. Mischkrystalle als Kriterium des beginnenden Ausscheidungsvorganges herangezogene Härteanstieg kann bei Lsgg. von Metallen in Salzen aus meßtechn. Gründen u. wegen der großen Ausscheidungsgeschwindigkeit nicht bestimmt werden. Dagegen ist es nach ultramkr. Beobachtungen Siedentopfs wahrscheinlich, daß für die Ausscheidung bestimmte Gitterebenen bevorzugt sind, so erfolgt z. B. die Ausscheidung von Na aus NaCl-Krystallen hauptsächlich auf den Dodekaederebenen. (Z. anorg. allg. Chem. **226**. 92—96. 31/12. 1935. Göttingen, Univ., Inst. f. physikal. Chemie.) Weibke.

S. A. Arzybyschew, *Diffusion von Kupfer in Steinsalz.* Es wurde die Diffusion von *Cu* in Steinsalz bei Tempp. zwischen 590 u. 740° untersucht. Es wurde gefunden, daß die Diffusionskonstante nahezu linear anwächst mit dem reziproken Wert der absol. Temp. Sie wird wiedergegeben durch die Gleichung: $D = 1{,}07 \times e^{-13100/T}$ cm² sec. Bei 590° beträgt sie $0{,}29 \times 10^{-6}$, bei 690° $1{,}4 \times 10^{-6}$ u. bei 734° $2{,}35 \times 10^{-6}$. Berechnet man die Konstante nach der Einsteinschen Formel, so ist die Übereinstimmung zwischen den theoret. u. experimentellen Werten befriedigend. (Physik. Z. Sowjetunion **10**. 56—66. 1936. Moskau, Akad. d. Wiss., Physikal. Inst.) Gottfried.

S. A. Arzybyschew und **N. B. Borissow**, *Über die Beweglichkeit der Kupferionen in Steinsalz.* Es wurde die Beweglichkeit von *Cu*-Ionen in *Steinsalz* bei Tempp. zwischen 540 u. 750° bestimmt. Ohne Berücksichtigung der Diffusion läßt sich die Ionenbeweglichkeit ausdrücken durch $u = 10{,}5 \times e^{-13000/T}$ (cm² sec^{-1}/Volt). Verss., den Einfluß der Diffusion zu bestimmen, führten zu dem Ergebnis, daß sich die Diffusionsgeschwindigkeit im elektr. Feld erheblich verzögert, u. zwar wächst die Verzögerung mit der Feldstärke. Die endgültige Gleichung der Ionenbeweglichkeit ist $u = 5{,}98 \cdot e^{-12600/T}$ (cm²·sec^{-1}/Volt). Die Ionenbeweglichkeit wächst mit der Temp. sehr schnell an. Weiter wurden Verss. angestellt über den Einfluß der Konz. auf die Beweglichkeit. Method. wurde so vorgegangen, daß als Anode nicht ein Cu-Netz, sondern eine NaCl-

Pastille mit wechselndem Zusatz von Chlorkupfer benutzt wurde. Ein Einfluß der Konz. ließ sich nicht nachweisen. Bei diesen Verss. wurde außerdem festgestellt, daß man durch Elektronenfärbung noch 2×10^{-7} g Cu pro g Salz nachweisen kann. In Krystallen mit U-Zentren ist die Beweglichkeit der Cu-Ionen wesentlich kleiner als in reinen Krystallen. (Physik. Z. Sowjetunion **10**. 44—55. 1936. Moskau, Akad. d. Wissenschaften, Physikal. Inst.) Gottfried.

J. C. Mertz und **C. H. Mathewson**, *Über die Löslichkeit von Elementen der Gruppe Vb des periodischen Systems in festem Kupfer.* Auf Grund der Röntgenstrahlenreflexionsmethode wurden folgende Löslichkeiten ermittelt: P etwa 1,7% bei 700°. Sie fällt auf etwa 0,6% bei 300°. As etwa 8% bei 680°. Sie fällt langsam auf 7,5% bei 300°. Sb; die Kurve für β in α fällt langsam von 11,3% bei 630° auf 10% bei 450°, die für γ in α schnell von diesem Punkt auf 2,1% bei 211°. Da Bi nur geringe Löslichkeit im Cu haben kann, wurden hierüber keine Unterss. angestellt. Es wurde weiterhin festgestellt, daß Abschreckspannungen auf die Gitterparameterwerte prakt. keinen Einfluß haben. (Metals Technol. **3**. Nr. 6. Techn. Publ. Nr. 747. 19 Seiten. Sept. 1936.) Geiszler.

R. Riedmiller, *Über die Struktur dünner Metallschichten.* Strukturunterss. u. Gitterkonstantenmessung an Ni, Au u. Ag mittels Elektronenbeugung werden mitgeteilt. Die Schichten werden durch therm. Verdampfung hergestellt, es wird der Einfluß von hinterher auf die Schichten einwirkendem H_2 oder O_2 studiert. Bei Ni wird durch O_2 sofort NiO gebildet, das um so mehr hervortritt, je dünner die Ni-Schicht ist. Die Schichtdicken gehen bis 1000 Å; die Krystallgrößen liegen um 20 Å. Die Gitterkonstanten, die zur Vermeidung der Spannungsmessung direkt auf gleichzeitige Au-Aufnahmen bezogen werden, sind um 0,8—2,4% größer als die röntgenograph. an kompaktem Material bestimmten, sie werden durch Einw. von H_2 oder O_2 noch vergrößert. (Z. Physik **102**. 408—16. 14/9. 1936. Ludwigshafen a. Rh.) Büssem.

A. Sieverts und **G. Zapf**, *Molybdän und Stickstoff.* In Verfolg einer Arbeit über das Aufnahmevermögen von Fe-Mo-Legierungen für N_2 u. H_2 (C. **1934**. II. 2741) untersuchen Vff. das Verh. von Mo gegen N_2. Es wird hierbei ein bislang ungeklärtes Phänomen beobachtet: Nach Einstellung des Absorptionsgleichgewichtes bei 900—1200° wurde bei gleichbleibender bis fallender Temp. eine nicht unbeträchtliche N_2-Abgabe festgestellt. Wurde nun N_2 abgepumpt u. bei derselben Temp. neuer N_2 hinzugegeben, so stellte sich nicht selten der alte Absorptionswert wieder ein. — Mo-Blech von 0,1 mm Dicke nahm zwischen 900 u. 1055° nur geringe Mengen N_2 auf. Bei 755° war die N_2-Aufnahme stärker (33,3 g Blech absorbierten in 27 Tagen 7,2 ccm). Das ursprünglich biegsame Blech war nach Behandlung mit N_2 brüchig geworden. Der Dünnschliff zeigte deutliche Rekrystallisation. — Geglühter Mo-Draht von 0,3 u. 0,6 mm Dicke nahm zwischen 973 u. 1215° 0,6—2,3 ccm N_2/100 g Mo auf. Bei abnehmender Temp. wurde langsam mehr N_2 aufgenommen bei wesentlich geringerer Absorptionsgeschwindigkeit. Eine Gitteraufweitung des Mo im Röntgenogramm war nicht erkennbar. Die Biegefestigkeit war nicht verändert, Rekrystallisation tritt scheinbar erst bei erheblich höheren Tempp. auf. Bei ungeglühten Drähten wurden wesentlich höhere N_2-Aufnahmen beobachtet, für dieselben Stärken etwa das 5—7-fache. Sehr dünne Drähte 0,3 u. 0,1 mm zeigten echte Löslichkeit, d. h. die absorbierte Menge ist $p_{N_2}^{1/2}$ proportional zwischen 936 u. 1168°. Bei tieferen Tempp. wird weit mehr N_2 aufgenommen (—1,4 Atom-% N_2), was die Bldg. eines Nitrides wahrscheinlich macht. Das Röntgenogramm weist einmal die Mo-Linien auf, außerdem aber auch die Linien einer neuen Phase, so daß die Lsg. von N_2 in Mo beim Abkühlen in Metall u. Nitrid zu zerfallen scheint. Die Linien für die Nitridphase sind andere als die bisher bekannten. Beim Ätzen der Schliffbilder wiesen die ungeglühten Drähte einen nach dem Rande zu angereicherten dunkleren Bestandteil auf. Die Biegefestigkeit war völlig verlorengegangen. Wurde bei den ungeglühten Drähten der N_2 durch Erhitzen im Vakuum entfernt, so wurden sie im Verh. den geglühten Drähten ähnlich. Der an Mo-Pulvern mit 3,2 Atom-% N_2 beobachtete Zers.-Druck bei 863° von 1 atü (vgl. l. c.) konnte nicht wieder beobachtet werden. Doch wurden für Mo-Nitride mit 31,2 Atom-% N_2 ähnliche Dissoziationsdrucke festgestellt. (Z. anorg. allg. Chem. **229**. 161—74. 27/10. 1936. Jena, Univ., Chem. Lab.) Meckbach.

B. P. Bering und **N. L. Pokrovsky**, *Eigenschaften metallischer Lösungen.* II. *Oberflächenspannung von Amalgamen.* (I. vgl. Ssementschenko, C. **1936**. I. 2716.) Die Oberflächenspannung einiger Amalgame wird aus dem zum Auspressen eines Tropfens aus einer senkrechten Capillaren erforderlichen Druck in einer etwas modifizierten Apparatur nach Hogness (J. Amer. chem. Soc. **43** [1921]. 1621) experimentell er-

mittelt. Die Apparatur ist eingehend beschrieben. Die Verss. werden im Vakuum von der Größenordnung 10^{-4}—10^{-5} mm Hg ausgeführt. Bei diesem Vakuum ergibt sich die Oberflächenspannung des Hg zu 410 Dyn/cm, in H_2-Atmosphäre zu 465 Dyn/cm. Die Unters. wird vorgenommen an Amalgamen von Cs, Rb, K, Na, Li, Ba, Sr, Mg, Pb, Sn, Cu, Ag, Cd, Bi, Co u. Zn innerhalb eines Konz.-Bereiches bis zu 0,2 Atom-%. Die Meßergebnisse sind nicht mitgeteilt. (Acta physicochimica U.R.S.S. **4**. 861—72. 1936. Tuschino, Zivilluftfahrtverwaltung, Technolog. Lab.) R. K. Müller.

Hanna Jabłońska, *Die Krystallisationsgeschwindigkeit des Zinns.* Die Unters. der Krystallisationsgeschwindigkeit des Sn nach der Methode von Czochralski ergibt bei einer Temp. von 236 u. 238° in der Schmelze für die Bldg. von Sn-Einkrystallen eine krit. Ziehgeschwindigkeit von 100 bzw. 85 mm/Min. Vf. untersucht bei diesen Tempp. die Abnahme des mittleren Querschnitts u. der mittleren räumlichen Krystallisationsgeschwindigkeit mit zunehmender Ziehgeschwindigkeit. (Wiadomosci Inst. Metalurg. Metaloznawstwa **1**. Nr. 1. 11—13. 1934. Warschau, Techn. Hochsch., Inst. f. Metallurgie u. Metallkunde.) R. K. Müller.

Irena Makowska, *Die Krystallisationsgeschwindigkeit des Bleies und seiner Legierung mit Quecksilber.* Die krit. Ziehgeschwindigkeit der Bldg. von Pb-Einkrystallen ist um so geringer, je höher die Temp. der Schmelze liegt (bei 359° 45 mm/Min., bei 329° 170 mm/Min.). Bei einer Legierung von 5% Hg u. 95% Pb beträgt die krit. Ziehgeschwindigkeit (bei 309°) 100 mm/Min. (Wiadomosci Inst. Metalurg. Metaloznawstwa **1**. Nr. 1. 14—16. 1934. Warschau, Techn. Hochsch., Inst. f. Metallurgie u. Metallkunde.) R. K. Müller.

Zofja Beckerówna, *Die Krystallisationsgeschwindigkeit des Aluminiums und des Goldes.* In einigen Verss. wird festgestellt, daß Al von 99,5% Reinheit um 25° unterkühlt werden kann. Die Unters. der Krystallisationsgeschwindigkeit nach der Methode von Czochralski zeigt, daß Al je nach der Geschwindigkeit, mit der es aus der Schmelze gezogen wird, als mono- oder polykrystalliner Barren krystallisiert; die Grenzgeschwindigkeit für die Bldg. von Einkrystallen beträgt 40 mm/Min., die Temp. der Schmelze muß hierbei ca. 668° betragen, zum Ausziehen muß ein Stäbchen aus einem Einkrystall von Al benutzt werden. Verunreinigungen setzen die Krystallisationsgeschwindigkeit herab. — Einkrystalle von Au in dendrit. Form kann man mit einer maximalen Ziehgeschwindigkeit von 24 mm/Min. erhalten, die Temp. der Schmelze beträgt bei den Verss. 1063°. (Wiadomosci Inst. Metalurg. Metaloznawstwa **1**. Nr. 1. 7—10. 2 Tafeln. 1934. Warschau, Techn. Hochsch., Inst. f. Metallurgie u. Metallkunde.) R. K. Müller.

M. I. Sacharowa, *Untersuchung der Zerfallskinetik einer festen Lösung von Silicium in Aluminium.* Ausführliche Darlegung der C. **1935**. II. 3971 referierten Arbeit. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi Fisiki] **5**. 1158—68. 1935.) v. Füner.

M. I. Sacharowa und **S. T. Konobejewski**, *Der Zerfall einer festen Lösung von Kupfer in Aluminium als Folge einer plastischen Deformation und nachfolgendem Anlassen.* Die plast. Deformation ruft scheinbar einen teilweisen Zerfall der festen Lsg. hervor. Als Ursache des beobachteten Zerfalls müssen die Spannungen angesehen werden, die während der Deformation entstehen. Dieses wird dadurch bestätigt, daß die Restspannungen, die im Material als Folgerungen der erfolgten plast. Deformation auftreten, auch weiteren Zerfall bei nachfolgender Temp.-Erhöhung hervorzurufen imstande sind. Die Unterss. wurden an Al-Legierungen mit 5,08, 4,07 u. 1,99% Cu ausgeführt. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi Fisiki] **5**. 1134—44. 1935.) v. Füner.

W. Gridnew und **G. Kurdjumow**, *Umwandlungen in Cu-Al-Eutektoidlegierungen. II. Dilatometrische Untersuchung der Umwandlung der β-festen Lösung im metastabilen Zustande.* (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi Fisiki] **6**. 775—80. 1936. — C. **1936**. II. 2676.) v. Füner.

Albert Portevin, *Ausscheidungshärtung und interkrystalline Korrosion von festen Lösungen.* Erklärung des Vf. für die mit der Ausscheidungshärtung verbundene interkrystalline Korrosion von festen Lsgg. Hiernach geht der Ausscheidung innerhalb einer festen Lsg. der Verlust der Konz.-Gleichmäßigkeit der die Ausscheidung umschließenden festen Lsg. voraus, bzw. ist damit auch noch während der Ausscheidung verbunden. Diese Tatsache erklärt die Zunahme im mechan. Widerstand gleichzeitig mit dem Auftreten der interkrystallinen Korrosion, die entweder spontan, oder durch Anlassen der übersätt. festen Lsgg. auftritt. (Metal Progr. **30**. Nr. 3. 70—71. Sept. 1936.) Hochstein.

H. J. Gough, *Innere Kennzeichen der Deformation und des Bruches von Metallen unter statischen und Ermüdungsbeanspruchungen als Ergebnis von Röntgenuntersuchungen.*

Röntgenunterss. werden an normalisiertem Stahl mit 0,12% C vorgenommen. Beim stat. Vers. bleibt die Struktur bis zur Erreichung der Elastizitätsgrenze erhalten. Im Bereich zwischen Elastizitäts- u. Streckgrenze beginnen einige Krystalle aufzubrechen. Bei noch stärkerer Beanspruchung sind sämtliche Krystalle aufgebrochen. Beim Bruch besteht das Metall aus unregelmäßig angeordneten Krystalliten. Bei Ermüdungsverss. tritt nach Erreichen der Ermüdungsgrenze kein weiteres zunehmendes Aufbrechen der Krystalle ein. (Ingenieur ['s-Gravenhage] **51**. Nr. 34. Mk. 21—22. Nr. 38. Mk. 23 bis 25. 18/9. 1936.) Barnick.

Arthur Eddington, Relativity theory of protons and electrons. London: Camb. U. P. 1936. (342 S.) 21 s.

Otto Hahn, Applied radiochemistry. London: Oxford U. P. 1936. (278 S.) 8°. 11 s. 6 d.

[russ.] **D. W. Skobelzyn**, Kosmische Strahlen. Leningrad-Moskau: Onti 1936. (330 S.) Rbl. 7.25.

Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik. Hrsg. v. **Arnold Eucken** und **Karl Lothar Wolf**. Bd. 8, Abschn. 2; Bd. 9, Abschn. 5. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1936. 4°.

8, Licht u. Materie. Abschn. 2. Lichtzerstreuung v. **Herbert A. Stuart** u. **Hans Georg Trieschmann**. (IX, 191, 20 S.) M. 24.—.

9, Die Spektren. Abschn. 5. Kernspektren v. **Kurt Philipp**. (XI S., S. 185—283, 17—22) M. 11.20.

A_3. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

W. I. Romanow, *Zur Theorie der Messung von Dielektrizitätskonstanten und Absorptionskoeffizienten im Gebiet kurzer elektrischer Wellen.* I. Die bisher von Drude (1897), Coolidge (1899) u. von Potapenko (1923) abgeleiteten Formeln zur Auswertung der DE.- u. Absorptionskoeff.-Messungen bei kurzen elektr. Wellen nach der 2. Drudeschen Methode können, wie Vf. experimentell zeigt, Werte ergeben, die sich je nach der Entfernung des Kondensators von den Brücken um 100% u. mehr voneinander unterscheiden. Vf. stellt daher eine neue „Theorie des Lecher-Systems, begrenzt von 2 Brücken mit einem Kondensator dazwischen, welcher in das Medium des Dielektrikums getaucht ist" auf. In Erweiterung der bisherigen Theorien wird hierbei auch die Reflexion u. Brechung der elektr. Wellen an dem die zu untersuchende Fl. u. den Meßkondensator enthaltenden Glasgefäß berücksichtigt (Einzelheiten s. im Original). Die so für die DE. abgeleitete Beziehung wird für verschiedene Kondensatoren (Medium Luft) experimentell geprüft, wobei für die verschiedenen Lagen des Kondensators relativ zu den beiden Brücken DE.-Werte erhalten werden, die sich nur um 1% voneinander unterscheiden. (Physik Z. Sowjetunion **9**. 362—82. 1936. Moskau, Univ., Physik. Inst., Abt. f. elektr. Unterss. im Hochfrequenzfelde.) Fuchs.

Maurice Beauvilain, *Messung der Dielektrizitätskonstante von einigen verdünnten Mineralsalzlösungen in verschiedenen Lösungsmitteln bei hohen Frequenzen.* Die verschiedenen Methoden (Verwendung der Wheatstoneschen Brücke, Messung der Strom- bzw. der Spannungs-Resonanzkurve, akust. Methode, Vergleich mit parallelgeschaltetem Schwingungskreis) zur Messung der DE. (ε) bei hohen Frequenzen werden auf ihre Brauchbarkeit geprüft. Am geeignetsten erwies sich die Messung der Spannungsresonanz. Sender, Fl.-Kondensator u. Meßmethode werden ausführlich beschrieben. Ergebnisse: Für W. wurde im Frequenzbereich von 600—1700 kHz keine Dispersion gefunden; der Mittelwert von ε ergab sich zu 87,4 bei 4°, 80,7 bei 18°, 78,5 bei 25°. Die Konz.-Abhängigkeit von ε der wss. Salzlsgg. kann dargestellt werden durch: $\varepsilon/\varepsilon_0 = 1 - k\,c$, worin ε_0 = DE. des reinen W., c = Konz. in Grammolekülen pro Liter der Lsg. (c = 0—0,0015). Für die Konstante k wurde gefunden: LiCl 24, NaCl 24, KCl 31, RbCl 49, CsCl 34, KF 26, KBr 45, KJ 62, NaF 49, NaBr 64, NaJ 32, $KClO_3$ 55, $KBrO_3$ 60, KJO_3 41, $NaClO_3$ 39, $NaBrO_3$ 45, $NaJO_3$ 52, $LiNO_3$ 25, $NaNO_3$ 48, KNO_3 53, $RbNO_3$ 70, $CsNO_3$ 79, $MgCl_2$ 55, $CaCl_2$ 116, $SrCl_2$ 66, $BaCl_2$ 64, $CdCl_2$ 45, Na_2SO_4 98, Na_2MoO_4 68, $Ca(NO_3)_2$ 96, $Sr(NO_3)_2$ 110, $Ba(NO_3)_2$ 73, $MgSO_4$ 69, $ZnSO_4$ 93, $CuSO_4$ 60, $LaCl_3$ 60, $La(NO_3)_3$ 78, $Fe(CN)_6K_3$ 175, $Fe(CN)_6K_4$ 342, $ThCl_4$ 207, $Th(NO_3)_4$ 124, $Fe(CN)_6Ca_2$ 82, $Th(SO_4)_2$ 143, $La_2(SO_4)_3$ 109, $Al_2(SO_4)_3$ 225. Messungen an wss. KCl-Lsgg. zeigen, daß k zwischen 4 u. 25° unabhängig von der Temp. ist. Weiter wurden von Mischungen verschiedener Konz. von W. mit Aceton, Methylalkohol, A., Butylalkohol, Glykol u. mit Glycerin, sowie von Lsgg. von KCl in diesen Gemischen die DEE. gemessen. Die Ergebnisse stehen weder mit der Debyeschen Theorie noch mit der Theorie des Vf. über die Wellenausbreitung in ionisierten Medien im Einklang. (Ann. Physique [11] **6**. 502—60. Okt. 1936.) Fuchs.

R. J. Cashman und **N. C. Jamison**, *Photoelektrische Austrittsarbeit von Barium.* Ba wird im Hochvakuum auf eine plane Glasplatte aufgedampft u. die photoelektr. Austrittsarbeit nach der Methode von Fowler bestimmt. Um genaue Werte zu erhalten, wurde der Reflexionskoeff. der Oberfläche gemessen. Er ändert sich von 44,7 bis 47,9% für 4189—5035 Å u. ist von der Temp., wie theoret. zu erwarten, unabhängig. Die Korrektionen, die nötig sind, um die experimentell ermittelte Kurve in die Fowler-Kurve überzuführen, betragen weniger als 0,1%. Messungen an frisch hergestellten u. bis zu drei Monaten gealterten Schichten ergaben 2,517 V für die Austrittsarbeit. Vff. nehmen an, daß mittels der Fowlerschen Methode eine genauere Best. der Austrittsarbeiten möglich ist als bisher. (Bull. Amer. physic. Soc. **10**. No. 5. 6. 12/11. 1935. Northwestern University.) Brunke.

N. C. Jamison und **R. J. Cashman**, *Die photoelektrische Austrittsarbeit von Ca und die Photoemission von inhomogenen Oberflächen.* Nach der Fowlerschen Methode wird die photoelektr. Austrittsarbeit von einfach dest. Ca-Schichten zu 2,704 V bei Zimmertemp. bestimmt. Die größte Abweichung für sieben Werte beträgt 0,004 Volt. Die Übereinstimmung mit der Fowlerschen Theorie ist gut. Werden die Schichten auf ca. 100° erhitzt, so ist keine Übereinstimmung mit der theoret. Kurve mehr vorhanden. Die Abweichung wird auf Inhomogenitäten der Oberfläche zurückgeführt. Es werden in diesem Fall zwei verschieden emittierende Oberflächen festgestellt. Die eine, vermutlich Ca, besitzt eine Austrittsarbeit von 2,704 V, während die der anderen etwa 0,2 V niedriger ist. Einfach dest. Schichten scheinen zur genauen Best. von Austrittsarbeiten nicht geeignet zu sein. (Bull. Amer. physic. Soc. **10**. No. 5. 12. 12/11. 1935. Northwestern University.) Brunke.

N. J. Barbaumow und **R. G. Jensch**, *Über die Temperaturabhängigkeit des umgekehrten Photoeffektes an Cuprit-Kristallen.* Vff. untersuchten die Temp.-Abhängigkeit des von Dember, sowie von Barbaumow, Schutak u. Ziwtschinsky (C. **1934**. II. 3095) an natürlichen Cupritkrystallen beobachteten Krystallphotoeffektes mit umgekehrtem Vorzeichen im Temp.-Bereich —55 bis +84°. Die Vers.-Anordnung war die gleiche wie in der Arbeit von Barbaumow, Schutak u. Ziwtschinsky. Die Beobachtung des umgekehrten Photoeffektes gelang ebensogut mit einer ringförmigen vorderen Elektrode, wie mit im Vakuum aufgestäubten halbdurchlässigen Gold- oder Silbervorderelektroden. Der Verlauf des Effektes war für verschiedene Krystalle verschieden, ebenso für verschiedene Stellen des gleichen Krystalles. Wahrscheinlich treten zwei verschiedene negative Photoeffekte auf, da der im langwelligen Spektralbereich ($\lambda > 660$ mμ) beobachtete Effekt die umgekehrte Temp.-Abhängigkeit zeigt wie der n., während im kurzwelligen Gebiet ($\lambda < 610$ mμ) n. u. umgekehrter Effekt gleichen Sinn der Temp.-Abhängigkeit zeigen. Weiter wird noch ein über das ganze Spektralgebiet reichender umgekehrter Effekt beobachtet. Die beiden letzteren werden zufälligen Umständen (Beimischungen, Ungleichheiten der Oberfläche usw.) zugeschrieben. (Physik. Z. Sowjetunion **9**. 345—51. 1936. Odessa, Univ., Physikal. Inst.) Büchner.

N. J. Barbaumow und **R. G. Jensch**, *Über die Einwirkung des Zusatzlichtes auf den Krystallphotoeffekt am Kupferoxydul.* Vorl. Mitt. zu der C. **1936**. II. 2308 referierten Arbeit. (Physik. Z. Sowjetunion **9**. 94—96. 1936. Odessa, Univ., Physikal. Inst.) Büchner.

J. T. Mac Gregor-Morris und **R. M. Billington**, *Die Selensperrschichtphotozelle, ihre Eigenschaften und ihr Verhalten gegen pulsierende Beleuchtung.* Die Empfindlichkeit von Selensperrschichtzellen wird mit u. ohne Hilfsspannung untersucht. Vff. nehmen an, daß der Photostrom charakteristischer für die Photozelle ist als die erzeugte EK. Der gesamte erzeugte Strom ist der Beleuchtung genau proportional, u. zwar solange der äußere Widerstand klein ist gegen den inneren. Der Strom wird von der Temp. nicht beeinflußt, wohl aber der innere Widerstand. Die Abnahme der Empfindlichkeit mit steigender Temp. ist nur auf die Änderung des inneren Widerstandes zurückzuführen. Mittels einer rotierenden Scheibe wird der Einfluß von Wechsellicht untersucht. Die Zellen reagieren unmittelbar auf kleine Änderungen der Beleuchtung. Nach Aufhören der Belichtung hört der Strom nicht sofort auf, sondern klingt ab. Mit steigender Lichtfrequenz nimmt die Empfindlichkeit der Zellen ab. (J. Instn. electr. Engr. **79**. 435—47. Okt. 1936.) Brunke.

Geo P. Barnard, *Die Abhängigkeit der Empfindlichkeit der Selen-Schwefelsperrschichtphotozelle von der Richtung des einfallenden Lichtes und eine Methode zu deren Kompensation.* Selen-Schwefelphotozellen zeigen eine starke Abnahme der Empfindlichkeit, wenn das Licht unter einem Winkel von mehr als 70° einfällt. Diese Ab-

nahme kann beruhen auf 1. einem Lichtverlust durch Reflexion, 2. einer Abhängigkeit der Geschwindigkeitsverteilung der Photoelektronen vom Einfallswinkel u. 3. einer Änderung des Polarisationszustandes, nachdem das Licht in die Selen-Schwefelschicht eingedrungen ist. Ein Vergleich zwischen n. u. lackierten Zellen zeigt, daß der Anteil von 1 sehr groß ist. Es wird eine halbkugelförmige Zelle besprochen, die die Verluste ausgleichen soll, aber eine Zahl von Schwierigkeiten bietet. Wird nur ein Teil der Zelle beleuchtet, so ist die Empfindlichkeit davon abhängig, wie diese Stelle zum Zentrum gelegen ist. Die Empfindlichkeit nimmt zu, wenn die belichtete Stelle vom Zentrum nach dem Rand der Zelle (d. h. der Abnahmeelektrode) zu verschoben wird. (Proc. physic. Soc. **48**. 153—63. 1/1. 1936.) Brunke.

P. Grassmann, *Untersuchungen über die Mikrowiderstände der Supraleiter.* Vf. arbeitet nach dem von Onnes angegebenen Prinzip zur Messung des Widerstandes von Supraleitern aus der zeitlichen Abklingung eines induzierten Dauerstromes. Die benutzte Apparatur unterscheidet sich von der von Steiner u. Grassmann (C. **1935**. II. 2638) verwendeten durch: 1. Verwendung besonders leichter beweglicher Systeme bei kleinen Direktionskräften; 2. Anwendung eines besonderen Kompensationsverf., das unmittelbar die Differenz zwischen Anfangs- u. Endstrom liefert; 3. Unters. dünner Schichten auf n. leitendem Trägermetall (bei einem Teil der Verss.). Dadurch wurde die Empfindlichkeit um drei Zehnerpotenzen gesteigert u. die Vers.-Zeit stark abgekürzt. — Die Apparatur besteht aus zwei übereinander angeordneten u. starr miteinander verbundenen Ringen aus supraleitendem Material, von dem sich jeder zwischen zwei eisenfreien Spulenpaaren befindet die senkrecht zueinander angeordnet sind; das eine Spulenpaar jedes Systems dient zur Erzeugung des Dauerstromes im Ring (Stromstärke bis 40 Amp.), das zweite, dessen Achse in der Ringebene liegt, erzeugt ein schwaches Magnetfeld, das Meßfeld. Die Ringe sind an einem dünnen Quarzfaden, der an einem Torsionskopf drehbar befestigt ist, aufgehängt. Die Meßfelder beider Systeme wurden einander entgegengeschaltet, um äußere Störungen auszuschalten. Der gleiche Zweck konnte auch durch einen supraleitenden Bleimantel erreicht werden. — Zwei Meßverff. fanden Anwendung: Bei den „Abklingverss. erster Art", die nur zu Kontrollmessungen angewendet wurden, wird durch ein schwaches Induktionsfeld im Ring ein Strom induziert, dessen Stärke durch seine Wechselwrkg. mit dem Meßfeld direkt gemessen wird. Bei den „Abklingverss. zweiter Art" wird der beim Einschalten des Induktionsfeldes im Ring induzierte Strom durch den beim Ausschalten auftretenden entgegengesetzt gleichen Induktionsstoß kompensiert, wenn kein Verlust durch Joulesche Wärme während der Versuchszeit eingetreten ist; andernfalls ist der nach dem Ausschalten fließende Strom ein Maß für die Stromänderung während der Vers.-Dauer. Nach dem zweiten Verf. konnten Stromänderungen von weniger als 10^{-5} des Anfangsstromes gemessen werden. Außerdem sind die Anforderungen an die Konstanz der Betriebsbedingungen geringer. — Untersucht wurden Zinn u. Blei, u. zwar jeweils massive Ringe sowie elektrolyt. mit dem betreffenden Metall überzogene Kupferringe, die für die Verss. als hinreichend gute Isolatoren wirkten. — Bei den Verss. konnte, in genügendem Abstand vom Schwellenwert, kein Ohmscher Widerstand nachgewiesen werden. Der Widerstand des Zinns war 10^{-14}-mal, der des Bleis $0{,}5 \cdot 10^{-15}$-mal so groß wie bei Zimmertemp. Dabei wurden im Blei Stromdichten bis zu $4 \cdot 10^5$ Amp./qcm angewendet. — Bereits vor Einschalten des Induktionsfeldes flossen Ströme in den supraleitenden Ringen; da nach Abschalten nach den Verss. das System stets wieder seine alte Stellung einnahm, wird geschlossen, daß nicht nur die Stromstärke, sondern auch die Strombahn unverändert erhalten geblieben ist. Dieses Verh. war auch dann vorhanden, wenn das Induktionsfeld (u. damit der induzierte Strom) häufig Vorzeichen u. Größe wechselt (Verss. mit kommutiertem Induktionsfeld u. 50-periodigem Wechselfeld bei plötzlichem u. allmählichem Ausschalten). — Aus den Vers.-Ergebnissen wird weiter gefolgert, daß mindestens jedes 10^4-Atom ein supraleitendes Elektron abgeben muß, u. daß auch bei hohen Elektronengeschwindigkeiten keine zusätzlichen energiezerstreuenden Effekte auftreten. (Physik. Z. **37**. 569—78. 15/8. 1936. Berlin-Charlottenburg, Physikal.-Techn. Reichsanstalt.) Büchn.

J. H. de Boer und **H. H. Kraak**, *Die elektrische Leitfähigkeit von dünnen Metall-, insbesondere von Molybdänschichten.* Es wurde die Leitfähigkeit aufgedampfter dünner *Mo*-Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei verschiedenen Tempp. untersucht; es wurde variiert die Temp. der Aufdampfunterlage wie die Tempp. bei den Messungen. Ganz allgemein nimmt mit zunehmender Schichtdicke der Widerstand u. der spezif. Widerstand der Schichten ab. Der Einfluß der Temp. ist derart, daß

die Änderungen bei allen Tempp. reversibel sind, u. zwar für die Tempp., die niedriger lagen als die höchste Temp., die die Schicht jemals gehabt hat. Wird diese Temp.-Grenze überschritten, so steigt die Leitfähigkeit irreversibel. Die spezif. Leitfähigkeit erreicht mit zunehmender Schichtdicke konstante Endwerte, die jedoch niedriger liegen als die des n. kompakten krystallin. Metalls. Die Beobachtungen finden ihre Erklärung unter der Annahme, wenn man diese dünnen Metallschichten als Übergangsstufe zwischen Dampf u. metall. Zustand auffaßt. Es wird ein Schema für die Leitfähigkeit der dünnen Schichten gegeben, das dem Schema Wilsons für Halbleiter ähnelt. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **55**. 941—53. 15/10. 1936. Eindhoven, Natuurk. Labor. N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken.) Gottfried.

H. Grayson Smith und **J. O. Wilhelm**, *Verteilung des Magnetfeldes rings um einfach und mehrfach verbundenen Supraleiter.* Mittels kleiner Probespulen wurde das Magnetfeld in der Umgebung zweier paralleler supraleitender Zinnzylinder untersucht, die entweder an beiden Enden miteinander verbunden waren, oder nach Unterbrechung ihrer Verb. an einem Ende. Diese Unterbrechung wurde bewirkt durch Zerstörung der Supraleitfähigkeit in dem verbindenden Leiterstück vermittels einer kleinen Magnetspule. Durch Beobachtung der Verteilungsänderung beim Einschalten dieses Magneten konnte das Feld infolge des im geschlossenen Kreise fließenden Stromes unterschieden werden von dem gestörten äußeren Feld; die Feldstärke konnte gemessen werden. Dieses Verf., den Stromkreis zu unterbrechen, ließ erkennen, daß die sogenannten Dauerströme tatsächlich zirkulierende Ströme sind. Für den induzierbaren Dauerstrom wurde ein Sättigungswert gefunden. Der geschlossene supraleitende Kreis in einem äußeren Feld gehorcht dem Gesetz, daß der magnet. Fluß durch ihn konstant ist, so lange, als der Kreisstrom niedriger ist als der Sättigungsstrom. Wurde das Feld über diesen Punkt hinaus gesteigert, so fiel der induzierte Strom rasch auf null, obgleich die Zylinder noch teilweise supraleitend waren. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **157**. 132—46. 1/10. 1936. Toronto, Univ., McLennan Lab.) Etzrodt.

L. Néel, *Die Raumanomalien ferromagnetischer Substanzen.* Vf. behandelt allgemein den Einfluß der spontanen Magnetisierung auf die anomalen Änderungen von Länge u. Vol. bei ferromagnet. Stoffen (vgl. auch C. **1936**. I. 4540). Die den Ferromagnetismus bestimmende Wechselwrkg.-Energie: $W = -a\,\mu^2$ hängt sehr stark vom Abstand der magnet. Atome ab. Bei Mangan müßte man die Atome nur sehr wenig voneinander entfernen, um Ferromagnetismus wie in Mn-Legierungen (Mn-As, Mn-Sb) zu bekommen. Eine genaue Erforschung der räumlichen Änderung ferromagnet. Stoffe durch Magnetisierung verspricht umgekehrt, sehr viel für die atomare Erklärung des Ferromagnetismus beitragen zu können. (Schweizer Arch. angew. Wiss. Techn. **2**. 239 bis 241. Okt. 1936. Straßburg, Univ., Naturwissenschaftl. Fakultät.) Fahlenbrach.

Alb. Perrier und **H. Favez**, *Beobachtungen über die Anfangssusceptibilität in Gegenwart einer transversalen Magnetisierung.* Im Anschluß an frühere Unterss. (vgl. C. **1934**. II. 2508) wird zu der allgemeinen Frage der Kenntnis der verschiedenen Kopplungsenergien der spontanen Magnetisierung in den elementaren Gruppierungen der ferromagnet. Bezirke weiteres experimentelles Material gebracht. Mit einer ballist. Methode großer Genauigkeit wurden an einem sehr weichen Stahl (Remanenz: 940, Koerzitivkraft: 25 CGS-Einheiten) die Susceptibilitäten bei kleinen magnet. Feldstärken u. in Ggw. einer transversalen Magnetisierung gemessen. Die Susceptibilität nimmt aus dem entmagnetisierten Zustand mit wachsender transversaler Magnetisierung zunächst bis zu einem Maximum zu u. danach sehr stark ab. Die Abhängigkeit der Susceptibilität bei kleinen zirkularen magnet. Feldern zeigt bei 0,3 Oerstedt Unstetigkeiten: Im allgemeinen erhöht die Remanenz den irreversiblen Anteil der Anfangsmagnetisierung u. erniedrigt den reversiblen Anteil. Die Ergebnisse werden durch die theoret. Anschauungen von Perrier gedeutet. (Helv. physica Acta **9**. 563—73. 1936. Lausanne, Lab. de physique et Lab. d'électrotechn. de l'Ecole d'Ingénieurs.) Fahlenbrach.

O. Weletzkaja, *Die Trennung der magnetischen Viscosität und des Skineffektes in den Kurven der dynamischen magnetischen Permeabilität.* (Vgl. C. **1936**. I. 2297.) Vf. untersucht die Kurven der magnet. Permeabilität für Schall- u. Radiofrequenzen. Mit Hilfe der Regeln von Arkadiew (C. **1933**. I. 3293) kann man auf Grund der theoret. aufgestellten Kurvennetze die komplexe Permeabilität $\mu - i\,\varrho'$ finden. Da das Auftreten des Skineffektes von magnet. Viscosität begleitet ist, hängen μ u. ϱ' von der Frequenz ab. Man kann somit rechner. Skineffekt u. magnet. Viscosität trennen.

(J. exp. theoret. Physik [russ.: Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fisiki] **6**. 445—50. 1936. Moskau, Univ., Magnet. Lab. Maxwell.) R. K. Müller.

Nicolas Perakis und **Léandre Capatos**, *Über die Magnetochemie des Silbers und des Kupfers: Zweiwertige Ionen und Mischkrystalle.* Vff. messen zwischen + 20 u. —195° die Susceptibilitäten des Chinolcats des 2-wertigen Silbers, ferner $[Ag^{II} \cdot 4\,Pyr]S_2O_8$ sowie $[Cu^{II} \cdot 4\,Pyr]S_2O_8$. Ob auf Feldstärkenabhängigkeit geprüft wurde, ist nicht angegeben. Die Reproduzierbarkeit der Messungen war beim $[Ag^{II} \cdot 4\,Pyr]S_2O_8$ nicht sehr gut (Differenz ~10%), bei den anderen Ag^{II}-Verbb. dagegen ausgezeichnet. Die Werte folgen dem Weissschen Gesetz; die Θ-Werte betragen bei den Ag^{II}-Verbb. ~ —26°, bei der Cu^{II}-Verb. —40°. Als Momente fand man bei den Ag^{II}-Verbb. 1,77 bis 1,84, bei der Cu-Verb. 1,97 Magnetonen. — Ferner wurden *Mischkrystalle* der allgemeinen Formel $[Ag_xCu_y \cdot 4\,Pyr]S_2O_8$ gemessen. Die Θ-Werte u. die Momente zeigen nicht den einfachen Verlauf, den man für völlige Mischbarkeit erwarten sollte; jedoch besteht ein Zusammenhang derart, daß hohen Θ-Werten kleine Momente entsprechen u. umgekehrt. Die ausführliche Diskussion dieser Werte muß im Original nachgelesen werden. (J. Physique Radium [7] **7**. 391—400. Sept. 1936. Saloniki, Univ.) Klemm.

Émile Thellier, *Die Bestimmung der Richtung der permanenten Magnetisierung von Gesteinen.* Die Eruptivgesteine besitzen sehr oft neben dem induktiven Magnetismus durch das erdmagnet. Feld auch permanenten Magnetismus, dessen genaue Kenntnis für die geophysikal. Forschung sehr wichtig ist. Vf. beschreibt eine Methode zur Best. der Richtung der permanenten Magnetisierung. In das Gestein wird eine horizontale Richtung u. ein Azimut markiert. Danach wird das Bruchstück des Steins im Laboratorium mit induktiven magnet. Methoden untersucht. Vf. markiert die Richtungen in Gips, früher wurden sie in das Gestein eingeschnitten. Die Methode des Vf. wurde bei der magnet. Unters. von Basaltproben aus verschiedenen Orten der Auvergne erprobt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **203**. 743—44. 19/10. 1936.) Fahlenbrach.

* **I. Zlotowski**, *Über die Natur des Reststroms. Antwort an N. Thon.* In Antwort auf eine Kritik von Thon (vgl. C. **1936**. I. 290) über die theoret. Betrachtungen des Vf. über die Beziehung zwischen der Intensität des Reststroms u. der Geschwindigkeit der Erneuerung der Elektrodenoberfläche bringt Vf. kurz die physikal. Grundlagen der diskutierten Beziehung. Er führt aus, daß die Ableitungen von Thon nicht recht begründet sind u. betont, daß der beobachtete Reststrom unter den gegebenen Bedingungen in den Grenzen der Genauigkeit der abgeleiteten Formeln nicht durch die elektrostat. Ladung eines Kondensators, sondern durch gewöhnliche Ionenentladung nach dem Faradayschen Gesetz verursacht wird. (J. Chim. physique **32**. 750—53. 25/12. 1935. Warschau, Univ. de J. Pilsudski, Lab. de Chimie Physique.) Gaede.

N. Thon, *Über die Natur des Reststroms. Antwort auf die vorangehende Bemerkung.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. bringt eine kurze Erklärung, weshalb er seine Gleichung der Formulierung von Zlotowski vorzieht. (J. Chim. physique **32**. 754. 25/12. 1935. Paris, Inst. de Chimie, Lab. d'Électrochimie de l'École pratique des Hautes Études.) Gaede.

Panta S. Tutundžić, *Gleichzeitige kathodische und anodische Gleichstrompolarisation der Arbeitselektroden. II. Arbeitsanoden aus Platin, Palladium und Gold.* (I. vgl. C. **1936**. I. 1381 u. II. 945.) (Bull. Soc. chim. Royaume Yougoslavie [jugoslaw.: Glassnik chemisskog Druschtwa Kralewine Jugosslowije] **6**. 189—203. 1935. [Orig.: serbokroat.; Ausz.: dtsch.] — C. **1936**. II. 2106.) Klever.

A_3. Thermodynamik. Thermochemie.

Prescott D. Crout, *Eine Anwendung der kinetischen Theorie auf die Probleme der Verdampfung und Sublimation von einatomigen Gasen.* Wenn von den Moll., die von einer Fl. verdampfen, keines zur Oberfläche der Fl. zurückkehrt (etwa infolge Kondensation an einer der Oberfläche benachbarten k. Fläche), dann wirkt auf die Oberfläche der Fl. nur der Rückstoßdruck; dieser hat bei Vernachlässigung der sekundären Emission von Moll. von der Fl.-Oberfläche den Wert $p_0/2$, wobei p_0 den Sättigungsdampfdruck der Fl. bei der gegebenen Temp. im Falle des statist. Gleichgewichts zwischen den im Normalfall je Zeiteinheit verdampfenden u. zurückkehrenden Moll. darstellt. Somit fällt der Oberflächendruck vom Werte p_0 auf $p_0/2$, wenn die resultierende Verdampfungsgeschwindigkeit vom Werte Null (Fall des Gleichgewichts) auf den Maximalwert zunimmt (Zahl der zurückkehrenden Moll. gleich Null). Ist aber die Verdampfungsgeschwindigkeit Null, dann besteht kein Grund mehr, das Gas in unmittelbarer Nähe

*) Elektrochem. Unterss. an organ. Verbb. vgl. S. 323.

der Fl.-Oberfläche noch als isotrop anzusehen; hier verlieren die Worte „Druck" u. „Temp." ihre gewöhnliche Bedeutung. Dagegen wird das Gas in größerer Entfernung von der Oberfläche, nachdem sich die Gleichverteilung der Energie durch Stöße eingestellt hat, wieder isotrop, so daß man dann wieder von dem „Druck" u. der „Temp." des Gases sprechen darf. Dieser Druck ist aber weder der Sättigungsdampfdruck, noch der Oberflächendruck der Fl., sondern eine Funktion der Temp. der Fl. (oder ihres Sättigungsdampfdruckes) u. der Verdampfungsgeschwindigkeit, wie es auch bei der Gastemp. u. D. der Fall ist. Diese Funktionen werden vom Vf. abgeleitet u. tabelliert. Ferner wird gezeigt, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit nicht größer sein kann als die „Triftgeschwindigkeit", die der Schallgeschwindigkeit in dem betrachteten Gase gleich ist. Mit Hilfe dieser Funktionen läßt sich auch das Problem eines Systems lösen, das aus einer Fl. sowie einer Anzahl von Röhren u. Öffnungen besteht, aus denen die Fl. in einen Raum bekannten Drucks verdampft; hierfür werden Zahlenbeispiele gegeben. Wenn der Begriff der „Temp." auch für die unmittelbare Nähe der Fl.-Oberfläche gültig bleiben soll, hat man dem Gase 2 Tempp., eine „longitudinale Temp." u. eine „transversale Temp." zuzuschreiben, erstere in Richtung der verdampfenden Moll., letztere senkrecht hierzu. Diese Annahme der Existenz zweier verschiedener Tempp. wird auf das Problem der Verdampfung eines einatomigen Gases angewendet; die Ergebnisse sind zum prakt. Gebrauch in Tabellen u. Kurven dargestellt; sie lassen sich ohne weiteres auf das Problem der Sublimation einatomiger Gase übertragen. (J. Math. Physics **15**. 1—54. 1936.) Zeise.

H. A. Giddings und **P. D. Crout**, *Eine Anwendung der kinetischen Theorie auf die Probleme der Verdampfung und Sublimation von Gasen mit mehr als einem Atom pro Molekül.* Die in der vorigen Arbeit (vgl. vorst. Ref.) enthaltene theoret. Unters. wird auf den Fall eines Gases aus mehratomigen Moll. ausgedehnt, u. zwar zunächst unter Beibehaltung der klass. Auffassung, wonach die Anzahl f der quadrat. Glieder im Ausdruck für die Energie eines Mol. konstant ist, entsprechend einer konstanten spezif. Wärme vom Betrage $^1/_2\,k\,f$ (k = Boltzmannkonstante). Die Theorie wird dann so abgeändert, daß sie den Bedingungen der Quantentheorie genügt. Es zeigt sich, daß die für das isotrope Gas auf Grund der klass. kinet. Theorie berechneten Kurven sich bestimmten Grenzlagen annähern, wenn der Wert von f von 5 nach ∞ geht. Hierdurch entsteht eine Reihe von Bändern statt Kurven, die auf alle mehratomigen Gase anwendbar sind. Jede Reihe von so berechneten Daten gilt zunächst nur für ein einziges Gas. Wenn aber mehrere solche Reihen von klass. berechneten Daten für verschiedene f-Werte vorliegen, dann genügen sie vollständig, um kinet. Probleme für beliebige Gase unter Berücksichtigung der quantentheoret. Bedingungen zu lösen. — Die theoret. Ableitungen u. Ergebnisse lassen sich wiederum ohne weiteres auf den Vorgang der Sublimation übertragen. (J. Math. Physics **15**. 124—78. 1936.) Zeise.

A. Eucken, *Calorische und thermische Eigenschaften des schweren und des leichten Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen.* Zusammenfassendes Referat. (J. Physique Radium [7] **7**. 281—88. Juli 1936. Göttingen, Physikal. Chem. Inst. d. Univ.) Salzer.

H. Flood und **L. Tronstad**, *Über die Bildungswärme des schweren Wassers.* Der Unterschied in den Bildungswärmen von D_2O u. H_2O nach der Rk.

$$H_2(D_2) + {}^1/_2O_2 = H_2O\,(D_2O)$$

wird für $T = 300^0$ absol. zu 1780 cal berechnet, unter Zuhilfenahme der aus Spektraldaten zu ermittelnden Nullpunktsenergien der auftretenden Moleküle vor u. nach der Rk. Zur Prüfung dieses theoret. Wertes wurden die Verbrennungswärmen von H_2-, bzw. 99,5%ig. D_2-Sauerstoffgemischen calorimetr. bestimmt. Bei der aus der Temp.-Steigerung im Explosionsgefäß berechneten Differenz der Verbrennungswärme wird berücksichtigt: 1. daß keine vollständige Kondensation des W.-Dampfes stattfindet, 2. daß beim Verbrennen des schweren Wasserstoffs im Gleichgewicht nach der Verbrennung alles D_2O kondensiert ist, während 5% dieser Menge als H_2O wieder verdampft, u. 3., daß sich das kondensierte D_2O mit dem in Überschuß vorhandenen H_2O-Molekülen zu HOD umsetzt, wobei eine kleine Wärmemenge von 155 cal entwickelt wird. Der so berechnete Wert ist $\Delta Q_{300} = 1300 \pm 200$ cal. Der gegenüber dem theoret. Wert gefundene Unterschied ist als Vers.-Fehler kaum zu erklären. Die Messungen werden wiederholt. (Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forhandl. **8**. 139—42. 1936.) Salzer.

Charles T. Archer, *Wärmeleitfähigkeit des Deuteriums.* Der Absolutwert der Wärmeleitfähigkeit des Deuteriums wurde gemessen: 1. mit Deuterium, das durch Überleiten von 99,95%ig. D_2O über entgastes Mg, das auf etwa 500° erhitzt wurde,

hergestellt wurde. Der gemessene Wert ist $0{,}000308_2$ cal·cm^{-1} sec^{-1} Grad^{-1} C. 2. mit Deuterium, das durch Zerfall von D_2O durch metall. Na erhalten wurde. Gemessen wurde: $0{,}000307_8$ cal·cm^{-1} sec^{-1} Grad^{-1}. Die Wärmeleitfähigkeit von reinstem H_2 wurde zu $0{,}000418_2$ cal·cm^{-1} sec^{-1} Grad^{-1} gefunden. Der für Deuterium aus dem Wert für H_2 berechnete Wert ist dagegen: $0{,}000295_7$ cal·cm^{-1} sec^{-1} Grad^{-1}. (Nature, London **138**. 286—87. 15/8. 1936. London, S. W. 7, South Kensington, Imp. Coll. of Science a. Technology.) Salzer.

W. B. Mann und **W. C. Newell**, *Der Akkommodationskoeffizient des Deuteriums.* Es wurden die Akkommodationskoeff. von Wasserstoff, Deuterium u. Helium in bezug auf einen n. Pt-Draht, der durch vorheriges Erhitzen auf Rotglut an der Luft rekrystallisiert wurde, bestimmt. Bei einer Drahttemp. von 100,7° u. einer Temp. von 16° in der den Draht umgebenden Gasphase waren die Akkommodationskoeff. für H_2 0,243, für 99,2%ig. D_2 0,308 u. für He 0,294. (Nature, London **137**. 662. 18/4. 1936. London, S. W. 7, Imp. Coll. of Science.) Salzer.

E. Lange und **W. Martin**, *Über Lösungswärmen von Salzen in schwerem Wasser.* Bei der Ionensolvatation treten Isotopenwrkgg. auf. Man kann 3 Arten unterscheiden: 1. Art: Solvatation von isotopen Ionen, z. B. von H- u. D-Ionen, im gleichen Lösungsm.; 2. Art: Solvatation eines beliebigen Ions, z. B. Na^+, in isotopen Fll., z. B. H_2O oder D_2O; 3. Art (gleichzeitig die 1. u. die 2. Art umfassend): Solvatation von isotopen Ionen in isotopen Fll., z. B. H^+, in H_2O u. D^+ in D_2O. Die Isotopenwrkg. in den ersten Lösungswärmen eines Salzes in H_2O u. D_2O ergibt zugleich die Summe der Isotopenwrkgg. 2. Art in der Ionensolvatation des betreffenden Kations u. Anions. Es wurden die Lösungswärmen für 16 Alkalihalogenide in D_2O u. H_2O mit einem Differentialcalorimeter gemessen. Die ΔL-Werte sind bis zu 1 kcal groß, doch von Salz zu Salz nach Größe u. Vorzeichen verschieden. Sie betragen bis zu 1% der Solvatationswärmen der Ionen. Die aus der Differenz zweier ΔL-Werte erhältlichen Differenzen der Isotopenwrkgg. von gleichgeladenen Ionen, z. B. Δ Cl, Br ergibt sich entsprechend der Additivitätsregel unabhängig vom gemeinsamen Gegenion der beiden Salze. Man braucht also nur die $\Delta X, Y$-Werte für die Reihe der Anionen u. Kationen zweckmäßig zu bestimmen u. kann dann daraus die ΔL-Werte für alle daraus gebildeten Salze berechnen. Aus den Befunden folgt, daß die nicht unmittelbar zugänglichen einzelnen Ionensolvatationswärmen allerdings weitgehend, doch nicht vollständig aus dem elektrostat. Hauptanteil zusammengesetzt sind (gemäß der Bornschen Formel), sondern daß dazu noch ein wahrscheinlich von großen zu kleinen Ionen abnehmender Anteil auf Grund van der Waalsscher Anziehungskräfte zwischen Ion u. Lösungsm. hinzukommt. Dazu dürfte noch ein dritter, Energieaufwand bedeutender Anteil für die Raumbeschaffung des Ions im Lösungsm. hinzukommen. Hinsichtlich des elektrostat. Hauptanteils zeigt sich noch ein merklicher Unterschied zwischen Anionen u. Kationen, der mit der gleichen, negativen Seite der beiden Dipolmoleküle H_2O u. D_2O u. der unterschiedlicheren, positiven H- bzw. D-Seite dieser Dipole zusammenzuhängen scheint. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**. 662—68. Sept. 1936. Erlangen, Univ., Physikal. Chem. Lab.) Salzer.

J. Timmermans, **M. Hennaut-Roland** und **D. Rozental**, *Die Volumenänderung des schweren Wassers beim Schmelzen.* Die Änderung des spezif. Vol. Δv des schweren W. beim Übergang vom fl. in den festen Zustand wurde bestimmt u. in Übereinstimmung mit den Befunden anderer Autoren zu 0,0811 gefunden. Der daraus mit Hilfe eines Mittelwertes für die latente Schmelzwärme ($L = 76{,}07$) nach Clausius-Clapeyron berechnete Wert für dT/dp ist 0,00705°/kg. Dieser Wert ist für leichtes u. schweres W. nur wenig verschieden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **202**. 1061—63. 23/3. 1936.) Salzer.

W.-K. Nikiforow, **N.-W. Ismailov** und **S.-S. Sandomirsky**, *Über die Beziehung zwischen den Siedepunkten bzw. Schmelzpunkten und dem Molekulargewicht.* Vff. versuchen auf mathemat. Wege die Beziehungen zwischen den Kpp. bzw. den FF. u. dem Mol.-Gew. organ. Verbb. aufzuzeigen. Die Ergebnisse sind graph. u. tabellar. wiedergegeben. (J. Chim. physique **32**. 670—77. Minsk, Chaire de Chimie physique à l'Univ. d'État de la Russie Blanche.) Gaede.

* **S. I. Skljarenko** und **M. K. Baranajew**, *Über die Verdampfungsgeschwindigkeit von Flüssigkeiten in bewegter Luft.* (Vgl. C. **1936**. I. 2048. II. 1501.) Vff. untersuchen experimentell die Abhängigkeit der Verdampfungsgeschwindigkeit von der Geschwindigkeit der über die Fl.-Oberfläche strömenden Luft. Sowohl bei laminarer, als auch bei

*) Thermochem. Unterss. an organ. Verbb. vgl. auch S. 321.

turbulenter Strömung wird die Verdampfungsgeschwindigkeit reiner Fll. durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Dampfes bestimmt. Die Unterss. mit *A.*, *Propylalkohol* u. *W.* mit mittleren linearen Luftgeschwindigkeiten (V) von 7,5 u. 200 cm/sec lassen eine plötzliche Änderung des Verhältnisses der Verdampfungsgeschwindigkeiten zweier Fll. beim Übergang von rein laminarer zu turbulenter Strömung erkennen. Ist der Druck des gesätt. Dampfes P, der Barometerstand B, der Diffusionskoeff. D, dann ergibt sich für die Verdampfungsgeschwindigkeit W aus den von Vff. gegebenen Ableitungen: $W = k\,P\,B^{-0,435}\,V^{0,87}\,[D/(B - P/2)]^{0,565}$, wobei k eine von P, V u. D unabhängige Konstante ist, oder (mehr den Vers.-Ergebnissen der Vff. entsprechend):

$$W = (k\,P\,V/B^{0,5})\,[D/(B - P/2)]^{0,5}$$

(Acta physicochimica U.R.S.S. 4. 873—88. 1936.) R. K. Müller.

A_4. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

René Dubrisay, *Einige neue Anwendungen der Kolloidchemie.* Inhaltlich ident. mit der C. **1936**. I. 3468 referierten Arbeit. (Congr. Chim. ind. Bruxelles **15**. I. LII—LVIII. 1935.) Gottfried.

A. Winkel, *Die Schwebstoffe in Gasen.* Zusammenfassender Bericht, in dem auf die Wichtigkeit der Unters. von Aerokolloidsystemen hingewiesen wird, u. a. weil bei diesen Systemen vielfach Komplikationen fehlen, die die Unters. von Hydrokolloidsystemen erschweren. Es werden Bldg., Beständigkeit u. Sedimentation von Aerosolen, ferner deren elektr. u. opt. Eigg. u. Struktur der Aerosolteilchen besprochen. (Angew. Chem. **49**. 404—10. 27/6. 1936. Berlin, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie.) Juza.

S. M. Liepatoff und **A. A. Morosow**, *Zur Lehre von den lyophilen Kolloiden.* VIII. 2. *Zur Frage über die Wechselwirkung der Agarfraktionen.* (VII. vgl. C. **1935**. II. 1515.) Der Fraktionierungsprozeß wurde zeitlich in Abhängigkeit von der Gallerteinwaage u. bei verschiedenem Aschengeh. bei *Agar-Agar*-Gallerten untersucht. Die Verss. sprechen für die Gültigkeit der Auffassung, daß der Ostwaldsche Bodeneffekt auf der Wrkg. gegenseitiger Adsorption der Fraktionen u. Änderung des Adsorptionsgleichgewichts mit Änderung der Bodenmenge u. des Vol. beruht (vgl. C. **1934**. II. 2113. **1935**. I. 1510. 3394. II. 493). Geringe Beimengungen von Elektrolyten haben keinen Einfluß. Die Quellung der hochassoziierten Fraktion in W. u. Lsgg. der ll. Fraktionen spricht für die Theorie der osmot. Quellung von Duclaux (Bull. Soc. chim. France **33** [1928]. 36) u. Northrop u. Kunitz (C. **1932**. I. 509). Die Lsg. der bei 3° hergestellten Fraktion setzt der Quellung der hochassoziierten Fraktion größeren Widerstand gegenüber als die bei höheren Tempp. hergestellten Lsgg. u. hat stärkeren peptisierenden Einfluß. Unters. der Gelatinierung u. Koagulation der Sole der hochassoziierten Fraktion zeigt die stabilisierende Wrkg. der l. Fraktion. Der Grund der Abnahme der Viscosität bei zunehmendem Zusatz von l. Fraktion liegt in der Verringerung der Strukturviscosität u. des Gesamtvol. der dispersen Phase. Die Verss. bestätigen den von Liepatoff (C. **1935**. I. 3394) angegebenen Mechanismus der Gallertbldg. u. der stabilisierenden Wrkg. der l. Fraktionen. (Kolloid-Z. **72**. 325—35. Sept. 1935. Moskau, Leder-Inst., Lab. für physik. u. Kolloidchemie.) Huth.

M. W. Tschapek, **A. A. Mosgowoi** und **G. N. Tretjakow**, *Zur Kenntnis der hydrophilen Kolloide.* II. *Die Hydratationsenergie. Hydratation in Lösungen von Rohrzucker und Na_2SO_4.* (I. vgl. C. **1936**. I. 3470; II. 3063.) Auf Grund der Unters. der differentiellen Hydratationswärmen einiger Koll.-Systeme aus pulverförmigen Stoffen kann man annehmen, daß von den Kolloiden ein Teil des W. stark, ein anderer schwach gebunden ist; den ersteren Teil sehen Vff. als adsorptiv gebunden an. Die gesamte oder nahezu die gesamte Hydratationswärme entspricht dem adsorbierten W., in den untersuchten Systemen beträgt sie ca. 2000 cal/Mol W., ist also beinahe 10-mal so groß wie die Hydratationswärme des A. Der von der Konz. unabhängige hohe Wert der Hydratationswärme spricht dafür, daß die Kolloide mit dem adsorbierten W. Verbb. von der Art der Krystallhydrate bilden. Weder mit W. entziehenden Mitteln (A., Zucker), noch durch Aussalzen mit Elektrolyten gelingt es, das adsorbierte W. vom Koll. zu entfernen. Der andere Teil des W. ist mit nur geringer Wärmetönung gebunden u. leicht zu entfernen. Ist die Hydratationswärme bei Best. der Konz. aus der Dampfsorption (nach Rodevald) von dieser abhängig, dann kann man auf das Vorhandensein von capillar kondensiertem W. neben adsorbiertem W. schließen. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **1**. 399—416. 1935.) R. K. Müller.

J. A. Crowther, H. Liebmann und **C. C. Mills**, *Der Einfluß der Röntgenbestrahlung auf die Beständigkeit von Eisenoxydsol.* Vff. bestimmen den Unterschied im Verh. von Eisenhydroxydsol gegenüber der Ausflockung durch Na_2SO_4 vor u. nach der Bestrahlung durch Röntgenlicht (CuK-Strahlung). Dabei ergaben sich beträchtliche Verschiedenheiten, der Empfindlichkeitsunterschied wächst nicht proportional der Belichtungszeit, vielmehr zeigten sich period. Schwankungen in dem Bereich von 20 r bis 130 000 r Einfallsdosis. (Brit. J. Radiol. [N. S.] **9**. 631—36. Okt. 1936. The Univ. of Reading.) Weibke.

Gerhard Schmid und **A. Viktor Erkkila**, *Hochfrequenzleitfähigkeit von Kolloidelektrolyten. I. Kongorot- und Kongoblausole.* Es werden die Leitfähigkeiten von Kongorot- u. Kongoblausolen bei Verwendung von nieder- u. hochfrequenten Strömen gemessen. Die Hochfrequenzleitfähigkeiten zeigen bei einer willkürlich gewählten Wellenlänge von 3,60 m bis zu 31,7% höhere Werte als die entsprechenden Niederfrequenzleitfähigkeiten. Beim Kongorot macht die hohe Wertigkeit der Kolloidanionen den großen Hochfrequenzeffekt verständlich. Bei dem gröberdispersen Kongoblau, das nicht als starker Elektrolyt aufgefaßt werden kann, scheint der die Hochfrequenzleitfähigkeit steigernde Einfluß der Teilchenladung gegenüber der die Leitfähigkeit vermindernden Wrkg. der hohen Teilchengröße zu überwiegen. Die Hochfrequenzleitfähigkeit eignet sich zur Erforschung des elektrolyt. Aufbaus von Kolloidelektrolyten. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**. 737—41. Okt. 1936. Stuttgart, Lab. für physikal. Chemie u. Elektrochemie der Techn. Hochschule.) Siehr.

S. S. Kistler, *Die Bestimmung des „gebundenen" Wassers nach der Gefriermethode.* Der allgemein übliche Brauch, das von hydrophilen Kolloiden „gebundene" W. dadurch zu bestimmen, daß man den z. B. bei —20° nicht ausfrierbaren Teil des W. ermittelt, wird einer allgemeinen Kritik unterzogen, insbesondere unter dem Gesichtspunkt, daß ein Teil des W., das aus thermodynam. Gründen gefrieren sollte, infolge von Unterkühlungserscheinungen fl. bleibt. Durch Verss. an W.-Emulsionen in Toluol u. an W.-Nebeln kann gezeigt werden, daß W. in isolierten Tröpfchen leicht sehr stark unterkühlt werden kann bis zu denjenigen Tempp., die zur Best. des „gebundenen" W. benutzt werden. Es wird darauf hingewiesen, daß in Kolloiden u. insbesondere in organ. Geweben die Bedingungen während des Gefriervorganges der räumlichen Abgrenzung eines kleinen W.-Vol. günstig sind u. daß derartige infolge des Ausschlusses von Krystallkeimen fl. bleibende Bezirke bei den prakt. Best.-Methoden als Geh. an „gebundenem" W. mitbestimmt werden. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 901—07. 5/6. 1936. Illinois, Univ., Chemistry Dep.) Martin.

O. Brandt, H. Freund und **E. Hiedemann**, *Zur Theorie der akustischen Koagulation.* (Vgl. auch C. **1936**. II. 3252.) Ausführliche Darst. der bereits früher (vgl. C. **1936**. I. 2304) kurz angedeuteten Theorie über die Koagulation von Aerosolen mittels Schallwellen. Zunächst wird das Verh. eines einzelnen Schwebeteilchens im Schallfeld behandelt, wobei angenommen wird, daß zwischen dem Schwebeteilchen u. dem schwingenden Medium Stokessche Kräfte wirken (es wird gezeigt, daß die Annahme für Teilchenradien $r < 2\,\mu$ gültig ist). Für das Verhältnis der Bewegungsamplituden X von Gas u. Partikel in einem gegebenen Aerosol wird so erhalten:

$$X_g/X_p = \sqrt{c\,(r^2\,\nu)^2 + 1}$$

(c = Konstante des Aerosols, ν = Schallfrequenz). Hieraus ist ersichtlich, daß jedem Wert von r^2 ein bestimmtes Amplitudenverhältnis zukommt; andererseits ist für den Fall, daß die Teilchen ziemlich vollständig an der Schwingung des Gases teilnehmen, jedem r-Wert ein entsprechender „krit." r-Wert zugeordnet u. umgekehrt. Ultramkr. Aufnahmen zeigen qualitativ die Richtigkeit dieses Ergebnisses. Die Theorie wird dann für ein anisodisperses Aerosol verallgemeinert. Hierbei werden die Einflüsse der orthokinet. Koagulation im Schallfeld (d. h. einer Koagulation, „die durch die Vergrößerung der Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes von Schwebeteilchen infolge der verschieden großen Amplituden der verschieden großen Teilchen bewirkt wird") u. der hydrodynam. Kräfte näher erörtert. Es zeigt sich, daß die orthokinet. Koagulation besonders bei hohen Aerosolkonzz. maßgebend ist, während die hydrodynam. Kräfte vor allem bei hohen Ultraschallfrequenzen (etwa ab 100 kHz) für den Koagulationsvorgang bestimmend sind. Vff. weisen darauf hin, daß neben diesen beiden Einflüssen noch andere bei der Koagulation wirksam sind (z. B. Wirbelbldgg.), die jedoch theoret. schwer zu erfassen sind. (Kolloid-Z. **77**. 103—15. Okt. 1936. Köln, Univ., Abt. f. Elektrolyt-Forschung.) Fuchs.

F. M. Schemjakin, J. A. Fokina und **P. F. Michalew**, *Untersuchung von periodischen Reaktionen nach der Methode der physikalisch-chemischen Analyse.* VI. Mitt. (V. vgl. C. **1936**. I. 971; vgl. auch C. **1936**. II. 2317.) Es wurde der Einfluß der Änderungen der Konz. u. der chem. Zus. der inneren u. äußeren Komponenten auf die Verbreitungsgeschwindigkeit des Diffusionsfeldes, den Abstand der einzelnen Schichtungen u. die Größe der Periodizitätskonstante an folgenden Systemen in Abwesenheit eines Gels untersucht:

1. $Pb(NO_3)_2 + 2\,KJ \rightleftharpoons PbJ_2 + KNO_3$
2. $Na_2CO_3 + HgCl_2 \rightleftharpoons HgCO_3 + 2\,NaCl$
3. $2\,AgNO_3 + K_2CrO_4 \rightleftharpoons Ag_2CrO_4 + 2\,KNO_3$
4. $K_2CrO_4 + CuSO_4 \rightleftharpoons CuCrO_4 + K_2SO_4$ u.
5. $Na_2CO_3 + BaCl_2 \rightleftharpoons BaCO_3 + 2\,NaCl$

Es zeigte sich, daß die Capillarmethode von Wo. Ostwald für quantitative Beststs. geeignet ist, während die Methode von Morse weniger vorteilhaft ist. Der Vergleich der Ergebnisse für 2 Rkk. ($HgCO_3$ u. $BaCO_3$) ergab nicht die gleichen Konstanten, was darauf hinweist, daß die Änderung der inneren Komponente einen wesentlichen Einfluß auf die Periodizitätskonstante ausübt. Die Veränderung der Konz. der inneren Komponente führt zu qualitativen Veränderungen des allgemeinen Bildes der period. Ndd. Es ändern sich dabei: die Periodizitätskonstante, der Abstand zwischen den Schichten, die Geschwindigkeit der Ausbreitung des Diffusionsfeldes u. die Zahl, sowie die Dimensionen der einzelnen Krystallite. — Die Unters. des Einflusses der p_H-Veränderungen auf den Charakter der Ndd. von Ca-Phosphat bei der Rk. von Na_2HPO_4 mit $CaCl_2$ in Abwesenheit eines Gels zeigte, daß eine Verminderung des p_H-Wertes in saurem Medium oder eine Erhöhung desselben in alkal. Medium eine Erniedrigung der Größe der Periodizitätskonstante hervorruft. Period. Schichtungen von Ca-Phosphat können sich nur im p_H-Gebiet von 0,5—12,9 bilden, wobei sich die Schichtungen in alkal. Medium wesentlich schlechter als in saurem Medium ausbilden. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **5** (67). 1145—57. 1935. Moskau, Univ., Chem. Fakultät.) Klever.

W. K. Ssementschenko und **E. A. Dawidowskaja**, *Über das oberflächliche Aussalzen durch Elektrolyte.* Mitt. I. *Das oberflächliche Aussalzen und die Dielektrizitätskonstante.* (Kolloid-Z. **73**. 24—30. Moskau. — C. **1936**. II. 3064.) Klever.

W. K. Ssementschenko und **A. F. Gratschewa**, *Über das oberflächliche Aussalzen durch Elektrolyte.* Mitt. II. *Die Abhängigkeit des oberflächlichen Aussalzens von der Temperatur.* (I. vgl. vorst. Ref.) (Kolloid-Z. **73**. 30—35. Moskau. — C. **1936**. II. 3064.) Klever.

S. I. Djatschkowski und **W. A. Liwanskaja**, *Kolloidchemische Hydrolyse der Eiweißkörper.* II. Mitt. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **5** (67). 731—37. 1935. Nishnij Nowgorod [Gorki], Staatsuniv. — C. **1935**. I. 2544.) Klever.

J. Errera, J. Th. G. Overbeek und **H. Sack**, *Die Dispersion des Kerr-Effektes einiger kolloidaler Lösungen. Die Relaxationszeit des elektrokinetischen Potentials.* Vff. messen in dem Frequenzbereich von 10^3 bis $6 \cdot 10^7$ die elektr. Doppelbrechung kolloidaler Lsgg. von V_2O_5, Benzopurpurin, Polystyrol u. p-Azoxyanisol. Die Lsgg. von V_2O_5 in W. haben eine positiven Kerr-Effekt. Die Doppelbrechung nimmt mit der Feldstärke zu u. nähert sich einem Grenzwert, sie nimmt ferner mit der Konz. u. dem Alter zu. Die Dispersion des spezif. Induktionsvermögens der V_2O_5-Lsgg. wird bestätigt. Benzopurpurin zeigt einen negativen Effekt, der bei Frequenzen $> 10^6$ rasch abnimmt. Der Effekt kolloidaler p-Azoxyanisollsgg. in wss. A. ist positiv u. von merklichem Dichroismus begleitet. Die Lsgg. des Polystyrols in Bzl. zeigen bei einem Feld von 1500 V/cm u. Frequenzen von $1{,}5 \cdot 10^5$ bis 730 Perioden keine meßbare Doppelbrechung. Vff. diskutieren verschiedene Hypothesen, um den beobachteten Erscheinungen gerecht zu werden. Es wird angenommen, daß die Dispersion bei Frequenzen oberhalb 10^6 durch die Relaxationszeit des elektrokinet. Potentials erklärt werden kann. (J. Chim. physique Rev. gen. Colloides **32**. 681—704. 25/12. 1935. Brüssel, Univ., Lab. de Chimie-physique polytechnique.) Gaede.

E. L. Lederer, *Beitrag zur Capillaroskopie. Ein neues Capillaroskop.* Das Capillaroskop besteht aus einem Filtrierpapierstreifen, der in einem kleinen Hohlraum zwischen zwei waagrechten, mit Skalen versehenen Glasplatten liegt u. in ein anschließendes Gefäß hineinhängt. Das Gefäß wird bis zur Höhe der Streifen gefüllt, so daß die Ausbreitung nur in der Horizontalen erfolgt. Die Korrektur für die Anfangszeit kann klein gehalten werden. Das bei gleichbleibenden Bedingungen geltende Gesetz $s^2 = k\,t$

(s von der Fl. im Gelgerüst in der Zeit t zurückgelegte Weg, $k = k' \sigma/\eta$, b = Oberflächenspannung, η Viscosität) ist gut erfüllt, dagegen ist k' nicht universelle Konstante für gegebenen App. u. Temp. Bestimmt wurde k, k', σ (Stalagmometer nach Traube) u. η (Ubbelohde-Viscosimeter) von folgenden Stoffen: *Hexan, Octan, Decan, Octadecen, Octadecadien, Isopren, Cyclohexan, Bzl., Toluol, o-, m-, p-Xylol, Tetrahydronaphthalin, Dekahydronaphthalin, Dipenten, Äthanol, n-Butanol, Isobutanol, sek.-* u. *tert.-Butylalkohol, Amylalkohol, Octadecenol, Cyclohexanol, Methylcyclohexanol, Naphthen-* u. *Benzylalkohol, Äthylbutyrat, Amylacetat, Äthylnaphthenat, Benzylacetat, Benzylbenzoat, Eg., Caprylsäure, Hexadecensäure, Octadecadiensäure, $CHCl_3$, CCl_4, Trichloräthylen, Tetrachloräthan, Benzylchlorid, Anilin, Dimethylanilin, o-Toluidin, Pyridin, Ä., Dioxan, W.*, 1—$^1/_{25}$-n. *NaOH-* u. *Na_2SO_4*-Lsgg., $^1/_2$—$^1/_{100}$-n. *H_2SO_4*-Lsg., $^1/_{100}$-n. *Capronsäure*-Lsg. u. 0,12—0,000 025-n. *Igepon-T*-Lsg., *Benzine* verschiedener Herkunft, Maschinen-, Terpentin-, Paraffin- u. Ricinusöl. Für NaOH- u. Na_2SO_4-Lsgg. ist k' kleiner (20% pro Mol gel. Stoff) als für W., H_2SO_4 erhöht k' doppelt so stark, $n/_{100}$ Capronsäure erhöht k' um 50%, ebenso Igepon-T. Bei Gemischen gilt die logarithm. Mischungsregel für k', wenn sie für η gilt. Bei natürlichen Gemischen von verhältnismäßig hochmolekularen, ähnlichen Komponenten nähert sich k' einem Durchschnittswert. (Kolloid-Z. **72**. 267—73. Sept. 1935. Hamburg.) Huth.

* **John Don** und **J. Harrison**, *Über die gegenseitige Einwirkung von flüssigen Filmen. Ölsäure* bildet auf angesäuerter Permanganatlsg. Filme von $2 \cdot 10^{-5}$ bis $2 \cdot 10^{-6}$ cm Dicke, die abnehmbar sind u. u. Mk. charakterist. sternförmige Teilchen aufweisen. Diese Struktur ist sehr empfindlich gegenüber Einw. anderer Fll. wie Pentachloräthan, Diacetonalkohol, Blutserum. Serum mit positiver Wassermannscher Rk. gab eine besonders einfache Veränderung, ähnliche Veränderungen bewirkte Serum von Geisteskranken (Dementia, Epilepsie). (Kolloid-Z. **72**. 257—61. Sept. 1935. Glasgow, Royal Technical College.) Huth.

R. Aschaffenburg, *Die Oberflächeneigenschaften nichtwässeriger Lösungen.* Die Gültigkeit der Traubeschen Regel wurde bisher nur an wss. Lsgg. eingehend untersucht. Vf. bestimmt die Oberflächenspannung der Lsgg. einiger n. Alkohole in Anilin auf stalagmometrischem Wege. Als Lösungsm. wurde Anilin auf Grund seiner verhältnismäßig hohen Oberflächenspannung gewählt. Die Erniedrigung der Oberflächenspannung ($\Delta \sigma$) ist zwar nicht so ausgeprägt wie bei wss. Lsgg., jedoch wächst $\Delta \sigma$ ebenfalls mit steigender Alkoholkonz. (c) u. bei gleichem c mit steigendem Mol.-Gew. der Alkohole. Die $\Delta \sigma/c$-Kurven haben das gleiche Aussehen wie bei wss. Lsgg., d. h. σ zeigt bei kleinen Alkoholkonzz. einen besonders steilen Abfall. Für verd. Lsgg. ($< 0{,}1$-molar) kann $\Delta \sigma/c = F$ als konstant angesehen werden. Vom Propylalkohol an steigen die F-Werte in arithmet. anstatt in geometr. Progression. Der Einfluß der zusätzlichen CH_2-Gruppen auf die Oberflächenspannung nimmt mit wachsender Länge der KW-stoffkette ab. (Nature, London **138**. 644—45. 10/10. 1936. Dublin, Univ., Chem. Lab., Trinity College.) Siehr.

James M. Macaulay, *Reichweite von Oberflächenkräften.* Es werden die Scherkräfte untersucht, die erforderlich sind, um zwei völlig ebene Glasplatten voneinander zu trennen. Bei einem Plattenabstand von ca. $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm ist hierzu eine tangentiale Kraft von ca. 100 g/qcm nötig. Verdrängt man jedoch die Luftschicht zwischen den beiden Platten durch einige Tropfen W., so steigt diese Kraft auf 1700 g/qcm. Der Viscositätskoeff. des W., in erster Annäherung aus der Geschwindigkeit berechnet, mit der das W. in den schmalen Spalt zwischen den beiden Platten eingesaugt wird, zeigt einen ungewöhnlich hohen Wert. (Nature, London **138**. 587. 3/10. 1936. Glasgow, Physical Lab., Royal Technical College.) Siehr.

R. D. Wyckoff und **H. G. Botset**, *Über die Strömung von Gas-Flüssigkeitsgemischen durch lockere Sandschichten.* Das d'Arcysche Gesetz, das für homogene Fll. beim Durchströmen porösen Materials Proportionalität zu Druckgradient u. Durchlässigkeit u. umgekehrte Proportionalität zur Viscosität der Lsg. fordert, gilt nicht für heterogene Fll. wie H_2O-Ölgemische oder Gas-Ölgemische. Die Durchlässigkeit für jede Komponente ist verschieden u. die Strömungsgeschwindigkeit hängt von der jeweiligen relativen Konz. beider Komponenten im porösen Medium ab. Die verschiedene Durchlässigkeit für Gas u. Fl. wird durch den Jamin-Effekt (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **50** [1860]. 172) hervorgerufen. — Es wurden experimentell bestimmt 1. Druckgradient, 2. Strömungsgeschwindigkeit von Gas u. Fl., sowie 3. jeweiliger Geh. der Sandsäule an Fl. u. freiem Gas. 3 wurde an Hand von Widerstands-

*) Vgl. auch S. 327, 358.

erhöhung bei Leitfähigkeitsmessungen bestimmt, die auf Grund von freiwerdendem Gas auftritt. — Folgende Strömungszustände wurden aufgefunden: 1. Bei gleichmäßigen Strömungsbedingungen wird die Fl.-Sättigung einer horizontalen Sandsäule durch das Verhältnis Gas zu Fl. bestimmt. Bei gegebenem Verhältnis der Komponenten ist der Zustand der Fl.-Sättigung von der Durchlässigkeit des Sandes unabhängig. — 2. Für alle Gas-Fl.-Mischungsverhältnisse unter einem bestimmten krit. Wert werden die Bedingungen für gleichmäßige Strömung erst bei einem bestimmten Sättigungs- u. Durchlässigkeitsgrade des Sandes erreicht. Dieser Grad wird als Gleichgewichtssättigung bzw. -durchlässigkeit bezeichnet u. ist für jeden Sand charakterist. — 3. Die Gleichgewichtssättigung u. -durchlässigkeit eines Sandes kann nach seiner spezif. Durchlässigkeit geschätzt werden. Die Lage des Gleichgewichts ist maßgeblich für die Mindestmenge an Fl., die aus dem Sande zurückgewonnen werden kann, d. h. unterhalb der Gleichgewichtssättigung wird die Fl. capillar im Sande zurückgehalten u. es findet im wesentlichen nur Strömung des Gases statt. Änderungen der Viscosität u. Oberflächenspannung der Fl. haben nur geringen Einfluß auf das Verhältnis Durchlässigkeit zu Sättigung eines bestimmten Sandes. — 4. Um möglichst niedrige Fl.-Sättigung (d. h. hohe Rückgewinnung z. B. an Öl) zu erreichen, sind Gas-Fl.-Verhältnisse in der Größenordnung von 20 000 cu. ft./bbl. (amerikan. Rohöleinheiten) erforderlich (Sättigungsgrad 30%, Ölrückgewinnung 70%), d. h. die Sättigungseigg. eines übergelagerten Sandes sind für die Ausnutzung einer Ölquelle von maßgeblicher Bedeutung. Vff. weisen darauf hin, daß rentable Ausnutzung einer Ölquelle mit dem Gastreibeverf. nicht erreicht werden kann, ferner, daß bei ihren Unterss. die Wrkg. der Schwerkraft nicht zur Geltung kam, da sämtliche Verss. im horizontalen Sandrohr ausgeführt wurden. (Physics 7. 325—45. Sept. 1936. Pittsburgh, Pennsylvania, U. S. A. Gulf Research and Development Company.) Meckbach.

Morris Muskat und **Milan W. Meres**, *Über die Strömung heterogener Flüssigkeiten in porösem Medium.* Der von Wykoff u. Botset (vorst. Ref.) erhobene empir. Befund über die Strömung von Gas-Flüssigkeitsgemischen durch lockere Sande wird für gleichmäßige u. veränderliche Strömung mathemat. formuliert. Vff. gehen dabei von der Vorstellung aus, daß das poröse Medium eine makroskop. Struktur besitzt, die durch die Fl.-Sättigung definiert ist. Die Sättigung ihrerseits bestimmt die für Gas u. Fl. verschiedenen Durchlässigkeiten. Die Gleichungen bei stetiger Strömung werden für lineare, radiale u. kugelförmige Strömungsdimensionen abgeleitet. Die Eigg. eines solchen Strömungssystems sind dem für homogene Fll. ähnlich, solange der Druck den Sättigungsdruck des Gases um etwa die Hälfte übersteigt, ausgenommen für den Fall, daß Fl.-Sättigung u. -Durchlässigkeit nahe bei den Gleichgewichtswerten liegen. Das Absinken der Fl.-Sättigung u. Durchlässigkeit ist in weitem Maße auf die Ausflußzone sowie auf die Zonen beschränkt, in denen der Druck erheblich unter dem Sättigungdruck liegt. Das Anwachsen der Druckgradienten über den Normalwert bei homogenen Fll. findet ebenfalls nur in diesen Zonen statt. — Für die Anfangszustände bei veränderlicher Strömung wird eine Theorie entwickelt, die auf der Vorstellung beruht, daß die veränderliche Strömung sich aus einer Aufeinanderfolge von Abschnitten gleichmäßiger Strömung zusammensetzt. Für den Gesamtverlauf der veränderlichen Strömung werden Gleichungen entwickelt an Hand folgenden Beispiels: Eine Sandsäule von 1 Einheit (relativ), gefüllt mit Fl., die mit Gas unter einem Druck von 10 Einheiten gesätt. ist, wird am einen Ende plötzlich auf den Druck von 1 Einheit gebracht, während das andere Ende verschlossen bleibt. Mit Entleerung der Sandsäule an Fl. gleicht sich die Druckdifferenz innerhalb der Säule aus. Die Fl.-Sättigung beträgt am offenen Ende jedoch nur 5% weniger als am geschlossenen. Das Gas-Flüssigkeitsverhältnis wächst stetig mit der Zeit. — Die Auswrkg. der Ergebnisse auf Ausnutzung von Ölquellen wird diskutiert. (Physics 7. 346—63. Sept. 1936. Pittsburgh, Penn., U. S. A. Gulf Res. and Development Comp.) Meckbach.

James W. Mc Bain und **Robert C. Swain**, *Messungen der Adsorption an der Luft-Wassergrenzfläche mit der Mikrotommethode.* Da Messungen der Sorption an bewegten Oberflächen sehr von den experimentellen Bedingungen abhängig sind u. keine Beziehung zu der Gibbsschen Theorie erkennen lassen, arbeiten die Vff. eine Methode für Sorptionsmessungen an ruhenden Oberflächen aus. Vff. messen die Adsorption von *β-Phenylpropionsäure* u. von *Phenol*, ferner die Desorption von *NaCl* an der Grenzfläche Luft-W. Die Unterss. werden mit der Mikrotommethode durchgeführt: In einem Fl.-Trog befindet sich W., in dem einer der genannten Stoffe gel. ist. Die Sorption an der Fl.-Oberfläche wird gemessen, indem man mit einem schnell durch

die Fl. bewegten Messer die Oberflächenschicht in einer Dicke von 0,05—0,1 mm abschneidet. Die Menge des sorbierten Stoffes in der abgetrennten Fl.-Menge wird bestimmt u. mit der interferometr. bestimmten Konz. der Gesamtlsg. verglichen. Die in Abhängigkeit von der Konz. der Lsg. adsorbierten Mengen stimmen recht genau mit den nach der Gibbsschen Gleichung berechneten Mengen überein. Während bei den ersten beiden Stoffen die adsorbierte Menge mit der Konz. steigt, sinkt sie, wie zu erwarten, beim NaCl. Die Messungen sind schwierig durchzuführen. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **154**. 608—23. 1/5. 1936.) Juza.

T. F. Ford und **J. W. Mc Bain**, *Zwei neue Methoden für die direkte Messung des absoluten Betrages der Adsorption an Flüssigkeitsoberflächen.* Kurze Wiedergabe der vorst. ref. Arbeit. Eine zweite Methode zur Messung der Adsorption an Fl.-Oberflächen wird in Aussicht gestellt. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 378. 6/2. 1936. California, Stanford Univ., Dep. of Chem.) Juza.

J. W. Mc Bain und **D. A. Wilson**, *Reversible Adsorption in der Oberfläche von Seifenlösungen.* Es ist wiederholt beobachtet worden, daß die Erniedrigung der Oberflächenspannung wss. Lsgg. bei Zusatz oberflächenakt. Stoffe durch ein Minimum geht u. bei höheren Konzz. wieder ansteigt. Diese Erscheinung steht zu der Gibbsschen Adsorptionstheorie in Widerspruch. Vff. vermuten, daß dieser Effekt auf irreversible Adsorptionsvorgänge zurückzuführen ist. Messungen mit dem Adam-Trog zeigen jedoch, daß selbst in dem Konz.-Gebiet, in dem das Minimum auftritt, die Einstellung des Gleichgewichtes in längstens 40 Min. erfolgt; die Oberflächen sind demnach tatsächlich reversibel. Vff. vermuten als weitere mögliche Ursache dieses Effekts Verunreinigungen. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 379—80. 6/2. 1936. California, Stanford Univ., Dep. of Chem.) Juza.

N. Jermolenko und **K. Schesstakow**, *Die Adsorptionsregel von Traube in Anwendung auf brikettierte aktive Kohle.* Nichtbrikettierter Koks aus Torfkohle, der bei 750° gewonnen u. bei 850° mit CO_2 aktiviert ist, adsorbiert organ. Säuren (*Ameisen-, Essig-, Milch-, Butter-, Isovaleriansäure*) entsprechend der Traubeschen Regel. Bei den Verss. wird ein störender Einfluß des akt. Anteils der Asche dadurch vermieden, daß eine Vorbehandlung mit HNO_3 mit anschließender sorgfältiger Auswaschung erfolgt; der in HNO_3 unl. Teil der Asche ist ohne Einfluß, er wirkt nur als Ballast. Bei brikettiertem Koks nimmt mit zunehmendem Brikettierungsdruck (100 → 500 kg/qcm) das Adsorptionsvermögen gegenüber Ameisen- u. Essigsäure um etwa $^1/_3$ ab, gegenüber Milchsäure erst von 400 kg/qcm an, während es für Butter- u. Isovaleriansäure geringe Schwankungen in der Größenordnung von ca. 5% zeigt. Die Gültigkeit der Traubeschen Regel für das Adsorptionsmittel wird jedoch durch das Brikettieren nicht beeinflußt, d. h. die Mikro- u. Ultramikroporen, an denen die größeren Moll. adsorbiert werden, bleiben erhalten. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **2**. 51—54. 1936.) R. K. Müller.

Richard M. Barrer, *Sorptionsprozesse an Diamant und Graphit. I. Reaktionen mit Wasserstoff.* Diamant zeigt von Tempp. oberhalb 400° eine äußerst heftige Chemisorption für H_2. Die Isothermen der Chemisorption an Diamant zeigen durch ihre fast rechtwinklig abgebogene Form eine viel größere Sorptionsenergie an als bei Graphit. Für Diamant wird die Sorptionsenergie aus den Kurven von Vff. zu 58 kcal/Mol (Grammmol), für Graphit zu 45 Kcal/g-Mol geschätzt. Vff. geben weiter eine Reihe von Kurven wieder, in denen die Aktivierungsenergien in Abhängigkeit von der Sättigung aufgetragen sind. Der Verlauf dieser Kurven, soweit sie sich auf Graphit u. Zuckerkohle beziehen, ist weitgehend ähnlich u. nur in der Größe der einzelnen Werte machen sich Unterschiede bemerkbar. Dagegen ist der gesamte Verlauf der an Diamant gewonnenen Kurve ganz verschieden von den vorgenannten. Vff. führen dies auf die verschieden vollkommene Ausbldg. der Krystalle, sowie auf den verschieden hohen Symmetriegrad der Krystallgitter des Graphits u. des Diamants zurück. — Werden die Sorptionsverss. an Diamant so vorgenommen, daß nicht reines H_2, sondern H_2 genommen wird, dem in ganz geringer Menge O_2 zugesetzt wurde, dann bildet sich zunächst auf dem Diamant ein äußerst stabiler, dünner Oxydfilm aus, der bewirkt, daß der Diamant nunmehr gegen H_2 chem. unangreifbar bis herauf zu 820° ist. O_2 wirkt demnach als Gift gegenüber der H_2-Sorption an Diamant. Vff. schließen daraus, daß H_2 nur soweit sorbiert werden kann, als vollkommen freie Kohlenstoffoberflächen vorhanden sind. (J. chem. Soc. London **1936**. 1256—61. Sept. Cambridge, Lab. f. Kolloidwissenschaften.) E. Hoffmann.

Richard M. Barrer, *Sorptionsprozesse an Diamant und Graphit. II. Teil. Die Umsetzungen von Diamant mit Sauerstoff, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd.* (I. vgl. vorst. Ref.) Mit der gleichen App. u. unter Verwendung der gleichen Vers.-Methode,

wie sie Vf. zur Best. der Sorption von H_2 an Diamant u. Graphit entwickelt hat (vgl. I. Mitt. l. c.), untersucht Vf. die Sorption von O_2, CO_2 u. CO an Diamant bei verschiedenen Tempp. — Die Ergebnisse: Bei sehr niederen Tempp. (—78°) wird eine reversible van der Waalssche oder physikal. Sorption beobachtet, die hier fast ausschließlich stattfindet. In ganz geringem Maß kann aber auch hier bereits das Auftreten einer irreversiblen chem. Sorption beobachtet werden. Zwischen 0 u. 144° wird die physikal. Sorption verhältnismäßig gering gegenüber der chem. Sorption. Je mehr O_2 nach u. nach dem Rk.-Gemisch zugeführt wird, desto geringer wird die Rk.-Geschwindigkeit. Das sorbierte O_2 bildet mit dem Kohlenstoff einen feinen Oberflächenfilm, der die Kohlenoberfläche ganz bedeckt, wenn die Sorptionsgeschwindigkeit unmeßbar klein geworden ist. Im Gasraum ist bei diesen Vers.-Tempp. nur reines O_2; CO_2 wird dagegen nicht gebildet. Die bei diesen Tempp. für die chem. Sorption wirksame Diamantoberfläche ist relativ groß u. größer als sie bei Betätigung einer physikal. Sorption oder bei der Sorption von H_2 ist. In diesem Temp.-Bereich nimmt die scheinbare Sorptionsenergie rasch zu (von 4,3 bis zu 20 kg/cal). Die sorbierte Menge nimmt unter n. Druckverhältnissen von 0,035 bis zu 0,093 ccm zu. — Durch Umsetzung zwischen dem gasförmigen oder dem physikal. sorbierten O_2 u. der freien C-Oberfläche bildet sich zwischen 244 u. 370° reines CO_2, das frei als Gas auftritt. Diese Umsetzung tritt nur an den Stellen der C-Oberfläche auf, die nicht einen Oxydfilm bereits aufweisen. Die Gründe für diese Giftwrkg. des Oxydfilms gegenüber der Diamantoxydation werden besprochen. Diamantpräparate, bei denen keine oder nur sehr geringe Teile der sorptionsfähigen Oberfläche mit einem Oxydfilm überzogen sind, weisen eine scheinbare Aktivierungsenergie von ca. 20 cal auf. Die Aktivierungsenergie steigt in dem Maße, in dem die Oberfläche von einem Oxydfilm beansprucht wird. Ein Vergleich der sorbierten Mengen O_2 u. der erhaltenen Mengen CO_2 zeigt, daß in diesem Temp.-Gebiet ein wesentlicher Teil des O_2 rein chem. sorbiert wird u. daß nur ein geringer Teil des O_2 zur CO_2-Bldg. verbraucht wird. — Bei noch höheren Tempp. beginnt sich der Oxydfilm in ein Gemisch von CO_2 u. CO zu zersetzen. Die sich bildenden Mengen CO u. CO_2 erreichen nicht in allen Fällen Werte, die einem thermodynam. Gleichgewicht entsprechen; mit zunehmender Temp. bzw. mit zunehmender Vers.-Dauer werden die entstehenden Gasgemische immer reicher an CO. Vf. erklärt die Bldg. des Gasgemisches so: Sie verläuft in 2 Stufen: Primär wird aus dem auf der Diamantoberfläche festsitzenden Oxydfilm CO_2 als Gas frei. Dieses reagiert sodann mit der Diamantoberfläche, wobei das CO_2 zu CO reduziert wird. Die Geschwindigkeit, mit der primär Dioxyd frei wird, wird im Laufe des Vers. immer kleiner. Das Verhältnis $CO : CO_2$ wird bestimmt durch die relativen Geschwindigkeiten der beiden Rkk. — In einer Reihe von weiteren Verss. bestimmt Vf. den Verlauf der Red. von CO_2 durch Diamant. Es zeigt sich hier der gleiche, verzögernde Rk.-Typ, wie er sich für die primäre Bldg. von freiem CO_2 oder für die O_2-Sorption gezeigt hat. Der Temp.-Koeff. nimmt hier zu bei fortschreitender Rk. Bei einem Ausgangsdruck von $15 \cdot 10^{-3}$ cm betragen die nach $^1/_4$, $^1/_2$ u. $^2/_3$ Zers. bestimmten Energiemengen 45, 50 bzw. 54 kcal. Der Rk.-Mechanismus erfolgt prinzipiell nach der folgenden Gleichung: $CO_2 + C\,(fest) \rightarrow 2\,CO\,(Gas)$. Nur ganz wenig CO bleibt an der Diamantoberfläche als äußerst dünner Film absorbiert. CO-Gas reagiert nur in ganz geringem Maße mit Diamant ab 830°. Zwischen den Sorptionen an Diamant u. an Graphit oder Kohle bestehen eine Reihe von Analogien. Sie sind jedoch nicht vollkommen gleich. Während die Red. von CO_2 an Diamant nach der oben wiedergegebenen Gleichung im wesentlichen vor sich geht, erfolgt sie an Graphitfäden nach: $CO_2 + C\,(Graphit) \rightarrow CO\,(adsorbiert) + CO\,(Gas)$ (vgl. Langmuir, C. **1915**. II. 518). Die scheinbare Aktivierungsenergie ist an Graphit größer als an Diamant. Den von L. Meyer berichteten Prozessen an Graphit oberhalb 1500 u. unterhalb 1300° (vgl. C. **1932**. II. 654) ist beim Diamant keine Umsetzung ähnlicher Art an die Seite zu stellen. Weder Diamant noch Graphit zeigen eine chem. Sorption des CO in größerem Ausmaße. — Aus den in dieser Arbeit gefundenen Ergebnissen, zusammen mit denen in der I. Mitt. berichteten über die Sorption von H_2 an Diamant u. Graphit schließt Vf., daß es zwei Typen von akt. Zentren gibt, die eine Art bedingt durch die Beschaffenheit der verschiedenen C-C-Entfernungen u. eine andere, die bedingt ist durch die Unterschiede in der Aufnahmefähigkeit der verfügbaren Oberflächen für physikal. Sorption u. der Innenoberflächen. (J. chem. Soc. London **1936**. 1261—68. Sept. Cambridge, Dep. of Colloid Science.) E. Hoffmann.

O. I. Leypunsky, *Die Rekombination des atomaren Wasserstoffs in adsorbierter Schicht.* Vf. leitet zunächst Beziehungen zur Berechnung der Rekombinations-

geschwindigkeit von H-Atomen in einer Adsorptionsschicht ab, wobei folgendes Bild zugrunde gelegt wird: Das adsorbierte Atom schwingt an einer bestimmten Stelle der Oberfläche in einer Potentialmulde, bis es nach Zuführung einer gewissen Energie E (der Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion) in eine benachbarte Potentialmulde überspringt. Wenn es dort auf ein zweites H-Atom trifft, findet Rekombination u. Desorption des entstandenen Mol. statt (es wird also vorausgesetzt, daß diese Moll. nicht adsorbiert bleiben). Die Verdampfung der adsorbierten Atome als solche wird angesichts der relativ niedrigen Tempp., bei denen die Rekombination untersucht wird, vernachlässigt. — Vf. erzeugt eine Metallschicht an der Innenwand eines Glasgefäßes durch Verdampfung eines hierin ausgespannten Metalldrahtes aus Ni, Fe oder W, wobei letzteres mit Cu oder Al überzogen ist. Die H-Atome werden durch Dissoziation von H_2-Moll. an einem aufgeheizten W-Draht erzeugt. Um die Rekombination bei einer bestimmten Temp. zu untersuchen, wird das Glasgefäß in ein Kältebad getaucht (Vers.-Tempp.: —145, —130, —118, —79 u. 0°); zur Konstanthaltung der Temp. wird jeweils fl. Luft zugegeben. Während die aktivierte Adsorption der Moll. bei den Verss. nicht stört, muß die VAN DER WAALSsche Adsorption im Falle des Ni berücksichtigt werden. Dagegen wird die Zus. des desorbierten Gases nicht kontrolliert. Ergebnisse: Bei der Temp. der fl. Luft werden im Sättigungszustand auf 1 qcm Oberfläche an Ni $12 \cdot 10^{15}$, an Cu $6{,}3 \cdot 10^{15}$, an Fe $10{,}2 \cdot 10^{15}$, an Al $3{,}8 \cdot 10^{15}$ u. an Glas $7 \cdot 10^{15}$ H-Atome adsorbiert. Die adsorbierten H-Atome sitzen an den Stellen geringster Aktivität. Die Unterschiede zwischen jenen Werten führt Vf. auf Verschiedenheiten des mittleren Oberflächenreliefs zurück. Die H-Atome bleiben bei der Temp. der fl. Luft beliebig lange an der Oberfläche; mit steigender Temp. werden sie in zunehmendem Maße desorbiert; bei 0° erfolgt die Desorption prakt. momentan. Restlose Desorption gelingt aber erst bei 220—300°. Je aktiver die Oberfläche ist, um so leichter vollzieht sich die Rekombination (die Aktivität der betreffenden Metalloberfläche hängt von der Temp. der Vorbehandlung ab). Die für die Rekombinationsgeschwindigkeit abgeleitete Formel $q = a\,t/(1 + b\,t)$, worin q die Zahl der von 1 qcm verdampfenden Moll., t die Zeit u. a, b bei gegebener Temp. Konstanten sind, von denen erstere die Wahrscheinlichkeit eines Sprunges an eine benachbarte Stelle u. letztere die Wahrscheinlichkeit einer Rekombination beim Stoß darstellt, wird durch die Messungen weitgehend bestätigt; die gefundenen Abweichungen werden vermutungsweise durch Inhomogenitäten der Oberflächen gedeutet. Die Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion der H-Atome ergibt sich, je nach der benutzten Beziehung, zu 2000—4000 oder 10 000—17 000 cal. Da die berechneten Geschwindigkeiten um mehrere Größenordnungen über den gemessenen Werten liegen, muß bei der Rekombination in der Adsorptionsschicht ein großer ster. Faktor wirksam sein. Hierfür werden verschiedene Deutungsmöglichkeiten erörtert. (Acta physicochimica U.R.S.S. **5**. 271—98. 1936. Leningrad, Inst. f. chem. Physik.) ZEISE.

A. W. Dumanski, N. N. Krjatschkow und **E. G. Leisle (Lesly)**, *Der Einfluß von Klebmitteln auf das Zerplatzen benetzter Pulver.* II. Unters. der Trocknungsbilder von mit 0,1—1,0%ig. Gelatine- u. Gummi-arabicum-Lsgg. benetzter Kartoffelstärke (als 31—51%ig. Suspensionen). Außerdem wurde noch das Verh. von Ton u. verschiedener Bodenarten untersucht. In Form schmaler Vierkante zerspringen die benetzten pulverigen Körper beim Biegen zu ungefähr gleich großen Teilen. Mit steigendem W.-Geh. vergrößert sich auch Umfang der Teile, zu denen der Körper zerspringt. Aus dem Zerplatzen beim Biegen lassen sich Schlüsse ziehen über die Plastizität der Pulver u. ihre W.-Anziehungsfähigkeit. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **2**. 391—98. 1936.) SCHÖNFELD.

Erich Heymann, The sol-gel transformation. Paris: Hermann et Cie. 1936. (72 S.) 15 fr.

B. Anorganische Chemie.

Otto Ruff, *Vom Fluor und seinen Verbindungen.* Zusammenfassender Experimentalvortrag auf der auswärtigen Tagung der Deutschen Chem. Gesellschaft (20/9. 1936) anläßlich der Versammlung Deutscher Naturforscher u. Ärzte in Dresden. (Ber. dtsch. chem. Ges. **69**. Abt. A. 181—94. 4/11. 1936.) WEIBKE.

Otto Ruff, *Vom Fluor und seinen Verbindungen.* Zusammenfassender Vortrag (vgl. vorst. Ref.). (Chemiker-Ztg. **60**. 873—74. 24/10. 1936. Breslau.) WEIBKE.

Susil Kumar Ray und **Rama Ranjan Bhattacharya**, *Über das Studium der Polyhalide.* IV. *Die Bildung und die Dissoziation der Polyhalide von Ammonium und*

substituierten Ammoniumbasen. (III. vgl. C. **1934**. II. 582.) In der vorliegenden Arbeit wird die Bldg. u. die Dissoziation von Ammoniumchlorodibromid, Ammoniumchlorodijodid, Ammoniumfluorodijodid, Ammoniumbromodijodid, Ammoniumtrijodid, Ammoniumpolybromid, Äthylpyridiniumbromdijodid, Tetramethylammoniumtrijodid u. Tetramethylammoniumtribromid untersucht. Zur Unters. wird, wie in den vorhergehenden Mitt. (III. vgl. l. c.) die Löslichkeitsbest.-Methode angewandt. Es ist weiter von Vff. die Löslichkeit von Brom in Äthylpyridiniumbromid u. die von Jod in Tetraäthylbromid bzw. Tetraäthyljodid u. in Äthylpyridiniumjodid verfolgt worden. In den 4 zuletzt angeführten Fällen wurde aber gefunden, daß sich zufolge den erhaltenen Vers.-Resultaten keine komplexen Polyhalide bilden. In allen übrigen Fällen steigt die Löslichkeit des Halogens stark an, weil es komplex gebunden wird. Aus den Verss. werden die Gleichgewichtskonstanten berechnet. In dem Fall der Rk. zwischen Brom u. Bromiden kommt die, unter der Voraussetzung, daß sich ein Pentabromid gebildet hat, berechnete Gleichgewichtskonstante über ein größeres Konz.-Gebiet dem gefundenen Wert am nächsten. Bei der Polyhalidbldg. mit Pyridiniumäthylbromid u. Tetraäthylammoniumbromid ergeben die Verss. keine konstanten Gleichgewichtswerte. Die erhaltenen Daten stimmen auch nicht mit denen unter der Voraussetzung der Bldg. von Trihalid- oder Pentahalidverbb. überein. Vff. schließen daraus, daß sich neben diesen noch andere Polyhalidverbb. gleichzeitig bilden können. In Übereinstimmung damit steht die Tatsache, daß die Neigung zur Bldg. höherer Polyhalidverbb. um so größer ist, je weniger die am Aufbau des Komplexes sich beteiligenden Halogenatome verschieden sind. Bei der Rk. zwischen Brom u. Fluorid konnten Vff. die Löslichkeit nicht bestimmen. Tetraäthylammoniumbromid u. Jod u. Äthylpyridinjodid ergeben auf Zusatz von J_2 einen Nd. der Polyhaloidverb., der rot gefärbt ist. Äthylpyridiniumbromodijodid stellt nach der Zugabe von J_2 eine schwarze, viscose, ölige Fl. dar. Bei der Bldg. der Tribromide von Äthylpyridin- u. Tetramethylammoniumbasen zeigt sich die Erscheinung, daß auf Zusatz von Br_2 zunächst ein gelber Nd. entsteht, der sich allmählich wieder auflöst. Mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen wird schließlich der Dissoziationsgrad von Tetraäthylammoniumbromid u. Äthylpyridiniumbromid bei 25° bestimmt. Das Äthylpyridiniumbromid ist äußerst hygroskop. — Aus den gesamten wiedergegebenen Vers.-Resultaten schließen zum Schluß Vff., daß die Bindung zwischen den Halogenatomen in den untersuchten Komplexen elektrostat. Natur ist. (J. Indian chem. Soc. **13**. 456—63. Juli 1936. Calcutta, Presidency College, Chem. Lab.) E. Hoffmann.

P. Royen und **K. Hill**, *Über einige physikalische und chemische Eigenschaften des flüssigen Phosphorwasserstoffs.* (*Diphosphin P_2H_4.*) Vff. untersuchen das chem. u. physikal. Verh. des Diphosphins, dessen Formel P_2H_4 bisher nur aus der Disproportionierungsgleichung I $5\,P_2H_4 = 6\,PH_3 + 2\,P_2H$ von Thenard (Ann. chim. phys. (3) **14** [1845]. 5) u. Gattermann (Ber. dtsch. chem. Ges. **23** [1890]. 1179) abgeleitet wurde u. bestätigen seine Formel durch Mol.-Gew.-Best. Das Phosphingemisch wurde aus sorgfältig dest. P u. starker KOH bei 60° dargestellt. Der Gasstrom wurde über fester KOH getrocknet u. das restliche H_2O durch Dest. bei —70° bis —100° vom P_2H_4 getrennt. — Das Mol.-Gew. wurde nach einer Methode bestimmt, die auf Vol.- u. Druckmessung bei Zimmertemp. beruht u. zu 66,5 gefunden gegen berechnet 66,11. P_2H_4 wurde durch mehrfaches Ausfrieren völlig von PH_3 befreit u. durch rasches Arbeiten die Zers. von P_2H_4 hintangehalten. — Die Bldg. höherer Phosphine (etwa P_3H_5 oder P_4H_6) konnte in keinem Falle nachgewiesen werden. — Die Dampfdruckkurve wurde aufgenommen u. aus ihr die mol. Verdampfungswärme zu 7890 cal, der Kp. zu 51,7°, die 0°-Tension zu 75 mm (gefunden 78) extrapoliert. Der von Gattermann mit 56° angegebene Kp. ist wahrscheinlich auf starke Beimengung von H_2O zurückzuführen, die sich auch in den vorliegenden Verss. nicht völlig ausschalten ließ. — Der F. wurde in der Apparatur von Stock (Ber. dtsch. chem. Ges. **50** [1917]. 156) zu —99° gefunden. — Die Existenz eines Chlorhydrates konnte nicht festgestellt werden, da P_2H_4 gegen HCl äußerst empfindlich ist u. schon bei —125° die Zers. beginnt bei Ggw. von HCl. — Die Zers. des $P_2H_4 \rightarrow PH_3 + P_{12}H_6$ wird von Vff. überprüft. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß der entstehende gelbe Körper, der „feste Phosphorwasserstoff" keine definierte Verb. darstellt, sondern ein Adsorbat von PH_3 an gelben P, da je nach der Oberflächenbeschaffenheit des Körpers sich Zuss. von $P_{12}H_{4,9}$ bis $P_{12}H_{7,2}$ ergeben, die also beträchtlich von der bisher gehaltenen Formel $P_{12}H_6$ abweichen. (Z. anorg. allg. Chem. **229**. 97—111. 27/10. 1936. Frankfurt a. M., Univ., Inst. f. anorg. Chem.) Meckbach.

P. Royen und **K. Hill**, *Über die Bildung des sogenannten festen Phosphorwasserstoffs, insbesondere seiner Phenylderivate. Zugleich Beitrag zur Kenntnis der teilhalogenierten Phosphine.* (Vgl. C. **1936**. I. 3658.) Die von Stock (Ber. dtsch. chem. Ges. **53** [1920]. 837) über die Nichtfaßbarkeit von halogenierten Phosphinen geäußerte Ansicht wird von Vff. im wesentlichen bestätigt. Außer von den Elementen der IV. Gruppe C, Si, Ge, von denen alle möglichen Kombinationen für Cl u. Br existieren, sind solche Verbb. bisher bloß von B u. $N(B_2H_5Hal$ u. $NH_2Hal)$ dargestellt worden. Bei der Behandlung von PH_3Cl mit Cl_2 bei —100° treten als Endprodd. nur feste Phosphorwasserstoffe auf. Der Rk.-Mechanismus kann nur über P_2H_4 erfolgen, das seine Bldg. einer Kondensation von PH_2Cl mit PH_3 verdanken würde. Diese Zwischenprodd. konnten jedoch nicht gefaßt werden. — *Verss. zur Darst. teilhalogenierter Phosphine.* PH_3 wurde aus Ca_3P_2 + HCl entwickelt; das mitentstehende P_2H_4 wurde durch Na-Kalk u. P_2O_5 sowie durch Dest. von PH_3 entfernt. In der von Stock (Ber. dtsch. chem. Ges. **50** [1917]. 1739) beschriebenen Apparatur wurde PH_3 im Unterschuß 10 : 1 mit Br_2 behandelt bei Kühlung mit fl. Luft. Zwischen —90 u. —70° wurden geringe Mengen eines weißen Prod. festgestellt, das sich jedoch bei —65° bereits zers. u. als Endprod. tensionsreines PH_4Br hinterließ. Ferner wurde Bldg. von „$P_{12}H_6$", HBr u. P beobachtet, deren letztere nach der Gleichung I $3\,PH_2Br = PH_4Br + 2\,HBr + 2\,P$ entstanden gedacht werden. Der weiße Körper wird in späteren Unterss. endgültig aufgeklärt werden. Bei Verss. mit PBr_5 als Halogenierungsmittel wurden dieselben Endprodd., jedoch nicht der weiße Körper beobachtet. Mit $AlCl_3$, das bei den Silanen von Stock mit Erfolg zur Chlorierung herangezogen wurde, verlief der Vers. ebenfalls negativ. — *Verss. zur Darst. substituierter Halogenphosphine vom Typ* $\overset{R}{\underset{H}{>}}P$*-Halogen.* Darst. der Methylphosphine erfolgte nach A. W. Hofmann (Ber. dtsch. chem. Ges. **4** [1871]. 605). CH_3PH_3 wurde in eine Lsg. von J in PAe. kondensiert. Bei der Dest. bleiben zwischen —70 u. —40° gelbliche Prodd. zurück, die bei der Zers. CH_3PH_3J sowie PJ_3 liefern. Der Körper wird weiter untersucht werden. Nach Michaelis (Ber. dtsch. chem. Ges. **10** [1877]. 813) dargestelltes $(C_6H_5)_2PCl$ wird mit der äquivalenten Menge PH_3 im Bombenrohr zur Rk. gebracht. Das entstehende Gas ist PH_4Cl, im Rückstand ließen sich durch Oxydation $(C_6H_5)P(OH)_2$ u. $(C_6H_5)_2P{\lessdot}^{O}_{OH}$ sowie geringe Spuren Halogen nachweisen. Beim therm. Abbau des Rückstandsprod. wurde bei 180—200° $(C_6H_5)_3P{=}O$ beobachtet. H_2 tritt bis 300° nicht auf. Der über 300° abgegebene H_2 ist auf irreversible therm. Dissoziation von PH_3 zurückzuführen. — *Die Deutung der Zerfallsrk. des Diphosphins u. seiner Substitutionsprodd.* Die Gleichung II (vgl. voriges Referat), $3\,P_2H_4 = 2\,P_{amorph.} + 4\,PH_3$ wird in ihrem Mechanismus so gedeutet, daß entweder direkter trimol. Zerfall erfolgt, oder, was plausibler ist, daß intermediär $2\,P_2H_4 \rightarrow 2\,PH_3 + H{-}P{=}P{-}H\left(\overset{H}{>}P{-}P{<}^{H}\right)$ entsteht, analog der Bldg. von Phosphobenzol aus Tetraphenyldiphosphin. 2 solche radikalartige Moll. können sich weiter zu Diphosphin + P_2 disproportionieren oder P_2H_2 reagiert mit P_2H_4 weiter $\rightarrow 2\,PH_3 + 2\,P$. Gleichgültig, auf welche Weise die Zers. erfolgt, als Summengleichung fungiert immer Gleichung II. Im Falle der Aryldiphosphine wurde eine Zers., wie sie durch Gleichung III $3\,(C_6H_5)_2P{\cdot}PH_2 = 2\,P + 2\,P(C_6H_5)H_2 + 2\,P(C_6H_5)_2H$ sowie IV $3\,(C_6H_5)_2P{\cdot}PH_2 = 2\,P + P(C_6H_5)_2H + P(C_6H_5)H_2 + P(C_6H_5)_3 + PH_3$ dargestellt wird, durch eine Isolierung der hierbei geforderten Endprodd. nachgewiesen. Gleichung III u. IV sind Spezialfälle von II u. beweisen also diesen Zers.-Vorgang. Der beim Zerfall der Arylphosphine auftretende gelbe Körper ist also kein aryliertes „$P_{12}H_6$", sondern ein Adsorbat der Arylphosphine an gelben P. Die Zus. ergibt sich zu P_{10}, $^1/_2\,P(C_6H_5)_3$, $^1/_2\,P(C_6H_5)_2H$, ist jedoch infolge des Adsorbatcharakters stark temperaturabhängig. Die in der Literatur beschriebenen Alkyl- u. Arylderivv. von „$P_{12}H_6$" (Thenard, A. W. Hofmann, Michaelis) sind also dementsprechend ebenfalls nur Adsorbate u. keine definierten Verbb. (Z. anorg. allg. Chem. **229**. 112 bis 128. 27/10. 1936. Frankfurt a. M., Univ., Inst. f. anorg. Chem.) Meckbach.

Peter W. Schenk und **H. Platz**, *Ein neues Oxyd des Phosphors.* Bei einer elektr. Entladung (3 KV, 150 mA) bildet sich aus P_2O_5-Dampf + O_2 ein blauviolettes Prod., das trocken bei Zimmertemp. tagelang haltbar ist. Erhitzen zers. unter Entfärbung u. Gasabgabe. Die verhältnismäßig haltbare farblose Lsg. macht aus KJ langsam J frei. Wird für das im violetten Prod. enthaltene neue Oxyd die Formel PO_3 oder

$P_2O_6^{--}$ angenommen, so berechnet sich der Geh. darin zu 2%. (Naturwiss. **24**. 651. 9/10. 1936. Königsberg, Univ., Chem. Inst.) Thilo.

W. F. Posstnikow und **L. L. Kusmin**, *Phosphorstickstoff, seine Darstellung und Eigenschaften.* Die Unters. der Verff. zur Gewinnung von reinem P_3N_5 zeigte, daß die Methode von Stock (durch Umsetzung von P_2S_5 mit NH_3) die besten Resultate ergibt. Einige qualitative Verss. zeigten weiter, daß es möglich ist, unter der Einw. von stillen elektr. Entladungen den Luft-N_2 an P zu binden. Ebenso bildet sich P_3N_5 in geringen Mengen beim Erhitzen von P in Ggw. von Katalysatoren (NiO oder platinierter Asbest). — P_3N_5 wird mit W. selbst beim Erhitzen bis zum Sieden weder gel. noch zers. Im zugeschmolzenen Rohr wird unter der Einw. des W. schon bei 180° eine beträchtliche Zers. beobachtet. Bei Tempp. über 250° verläuft die Rk.

$$P_3N_5 + 12\,H_2O = 5\,NH_3 + 3\,H_3PO_4$$

rasch u. quantitativ. Ohne W. läßt sich P_3N_5 ohne Zers. bei 120° trocknen. Die Zers. beginnt erst bei 800°. Im N_2-Strom werden dabei N_2 u. P erhalten, in Luft P_2O_5. — Konz. HNO_3 u. schwache H_2SO_4 greifen P_3N_5 nur wenig an; HCl u. verd. HNO_3 wirken überhaupt nicht ein. Dagegen läßt sich die Verb. durch h. H_2SO_4 leicht zers., wobei sich NH_3 u. H_3PO_4 bilden. Das Schmelzen mit Alkalihydroxyden u. den Salzen der Alkalimetalle führt gleichfalls zu einer Zerstörung des P_3N_5. — Es wurde weiter festgestellt, daß es möglich ist, die Best. des N-Geh. nach der üblichen Kjeldahl-Methode durchzuführen. Die P-Best. durch Zers. mit HNO_3 unter Druck kann durch Zers. mit H_2SO_4 ersetzt werden. — Zum Schluß werden die Möglichkeiten der Anwendung des P_3N_5 als Düngemittel besprochen. Während eine direkte Anwendung nicht in Frage kommt, läßt sich die Verb. jedoch leicht durch entsprechende Vorbehandlung an Ort u. Stelle in leicht assimilierbare Düngemittel umwandeln. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **8**. 429—38. 1935. Iwanowo, Chem.-Technol. Inst.) Klever.

Kurt H. Meyer, **W. Lotmar** und **G. W. Pankow**, *Über Polyphosphornitrilchlorid, den anorganischen Kautschuk.* (Vgl. C. **1936**. II. 275.) Es wurden die physikal. Eigg. von Phosphornitrilchlorid untersucht, die bis in die Einzelheiten denen des Kautschuks entsprechen. Die Verb. wurde nach Schenck u. Römer (Ber. dtsch. chem. Ges. **57** [1924]. 1343) dargestellt; sie kann im Eisschrank mehrere Monate aufbewahrt werden u. läßt sich in der Kälte schneiden. Abgeschnittene Stücke lassen sich auf die 6-fache Länge dehnen u. nehmen bei Nachlassen der Spannung wieder ihre ursprüngliche Form an. Ferner lassen sich Doppelbrechung u. mechan. Anisotropie (vgl. Hock, C. **1927**. II. 874) an mit fl. Luft eingefrorenen Proben wie beim Kautschuk beobachten. Die gedehnte Substanz liefert mit Röntgenstrahlen ein Faserdiagramm, die ungedehnte, frische Probe („Nr. 1") dagegen ein „amorphes" Diagramm (vgl. Renaud, C. **1932**. II. 2884). Vff. beobachteten 3 unscharfe Ringe, entsprechend 13,5 Å (mittel), 6,15 Å (stark) u. 3,35 Å (schwach). — Die Polymerisation einer aus den Tri- u. Tetrameren bestehenden, weniger reinen Substanz führte zu einem weicheren Prod. von geringerer Elastizität („Nr. 2"). Es wird hart u. krystallisiert, wenn man es bei Tempp. unterhalb 5° hält, u. gibt dann ein Pulverdiagramm, dessen Linien mit Punkten des Faserdiagramms übereinstimmen, das mit gedehnten Proben bei gewöhnlicher Temp. erhalten wird. Gute Pulverdiagramme lassen sich nur bei ziemlich tiefen Tempp. herstellen. Ein Teil der Faserdiagramme, sowie alle Diagramme mit höherem Ordnungszustand wurden mit Proben Nr. 2 gewonnen. — Chem. Erwägungen u. die röntgenograph. Ergebnisse lassen nur eine einzige Anordnung der Atome in den Hauptvalenzketten zu, die durch die Formel:

$$\underset{Cl_2}{\text{—P=N—}}\underset{Cl_2}{\text{P=N—}} \quad \text{oder} \quad \underset{Cl_2}{\text{—P—N—}}\underset{Cl_2}{\text{P—N—}}$$

wiedergegeben werden kann. Diese Formel ist den weiteren Unterss. zugrunde gelegt. — Röntgenograph. Unterss. Technik u. Einzelheiten vgl. im Original! Alle Diagramme lassen sich auf einen rhomb. Elementarkörper mit $a = 11{,}07 \pm 0{,}1$ Å, $b = 4{,}92 \pm 0{,}05$ Å (Faserachse), $c = 12{,}72 \pm 0{,}1$ Å zurückführen, der 8 Gruppen $PNCl_2$ enthält. Raumgruppe wahrscheinlich C_{2v}^{9}. Das pseudohexagonale Achsenverhältnis $a : c \cong {}^1/_2\sqrt{3}$ gibt zu zahlreichen Koinzidenzen in den Röntgenogrammen Anlaß, was die Intensitätsdiskussion sehr erschwert. — Aussagen über die Form der Ketten lassen sich unabhängig von der Frage der Raumgruppe machen. Es handelt sich wahrscheinlich um Zickzackketten, deren Glieder PCl_2—N—PCl_2 die Länge $b/2$ in Richtung der Faserachse haben. Eine Entscheidung darüber, ob alle

N—P-Bindungen gleichwertig sind, kann aus den vorliegenden Unterss. nicht getroffen werden. — Krystallitgröße u. Textur. Da die Faserdiagramme (im Gegensatz zum Kautschuk) stets gute Interferenzen zeigen, schließen Vff., daß die Krystallitgröße in allen Richtungen mehr als 500 Å beträgt. Eine Kette enthält also wenigstens 200 Reste $PNCl_2$ u. hat ein Mol.-Gew. von mindestens 20000. Nach den physikal. Eigg. dürften die Ketten noch viel länger sein. Der Grad der Gleichrichtung der Krystallite war im untersuchten Dehnungsbereich ziemlich konstant; dieser Grad scheint nicht so hoch zu sein wie beim Kautschuk. Der mittlere Abstand der Ketten im amorphen Zustand dürfte 6,15 Å betragen. — Die *D.* der krystallisierten Verb. (Probe Nr. 2) beträgt nach Beistst. mit der Schwebemethode 1,98 bei 0°. Dieser Wert ist 10% tiefer als der aus den röntgenograph. Ergebnissen berechnete, ähnlich wie beim Kautschuk (Hohlräume in der Textur?). Die *D.* der amorphen Substanz Nr. 2 bei 20° wurde nach derselben Methode zu 1,91 bestimmt. Unter denselben Bedingungen wurden mit Proben von Nr. 1 die D.-Werte 1,70 u. 1,82 erhalten. — Thermoelastizität. Die thermoelast. Eigg. wurden mit dem Dynamometer von Polanyi in derselben Weise wie beim Kautschuk bestimmt (vgl. C. **1935**. II. 1974). Aus den Vers.-Ergebnissen werden ähnliche Schlüsse gezogen wie bei den Kautschukunterss., vgl. hierüber das Original. Die Probe Nr. 1 verhält sich ungefähr wie stark vulkanisierter Kautschuk, die Probe Nr. 2 wie schwach vulkanisierter. Die Kraft der Rückfederung der Probe Nr. 1 ist etwa 50—100% größer als die von Kautschuk unter denselben Bedingungen, u. die Biegsamkeit der Ketten ist ungefähr von derselben Größenordnung wie die des Kautschuks. — Stabilität. Während sich die Prodd. im Eisschrank monatelang halten, werden sie bei gewöhnlicher Temp. in einigen Wochen hart u. onthalten dann Depolymerisationsprodd., die zum Teil l. sind. Durch gewisse Lösungsmm. wird diese Umwandlung beschleunigt. Nur die bei höheren Tempp. stabile endotherme Form ist also elast. Diese endotherme Form hat die größere Entropie u. folglich die größere Beweglichkeit als die cycl. Formen mit kleinerem Mol.-Gew. Auch auf diesem Wege wird man also zu der Ansicht geführt, daß die langen, offenen Ketten biegsamer sind als die Ringketten. (Helv. chim. Acta **19**. 930—48. 1/10. 1936. Genf, Lab. f. anorgan. u. organ. Chemie d. Univ.) Skaliks.

Henry Bassett, William L. Bedwell und **James B. Hutchinson**, *Untersuchungen über Phosphate.* Teil IV. *Pyrophosphate einiger zweiwertiger Metalle und ihre Doppelsalze und festen Lösungen mit Natriumpyrophosphat.* (III. vgl. C. **1933**. II. 3404.) Dargestellt wurden zunächst die folgenden Pyrophosphate: $Co_2P_2O_7 \cdot 8\,H_2O$, $Mg_2P_2O_7 \cdot 7\,H_2O$, $Mg_2P_2O_7 \cdot 6{,}5\,H_2O$, $Ni_2P_2O_7 \cdot 6{,}5\,H_2O$, $Mg_2P_2O_7 \cdot 6{,}25\,H_2O$, $Ni_2P_2O_7 \cdot 6{,}25\,H_2O$, $Mg_2P_2O_7 \cdot 6\,H_2O$, $Co_2P_2O_7 \cdot 6\,H_2O$, $Ni_2P_2O_7 \cdot 6\,H_2O$, $Mg_2P_2O_7 \cdot 5\,H_2O$, $Cu_2P_2O_7 \cdot 4{,}2\,H_2O$, $Mg_2P_2O_7 \cdot 4\,H_2O$, $Co_2P_2O_7 \cdot 4\,H_2O$, $Cu_2P_2O_7 \cdot 4\,H_2O$, $Mg_2P_2O_7 \cdot 3{,}6\,H_2O$, $Mn_2P_2O_7 \cdot 3{,}6\,H_2O$, $Zn_2P_2O_7 \cdot 3{,}6\,H_2O$, $Cd_2P_2O_7 \cdot 3\,H_2O$, $Cd_2P_2O_7 \cdot 3^2/_3\,H_2O$, $Mn_2P_2O_7 \cdot 2^1/_2\,H_2O$; ferner wurden dargestellt die folgenden Doppelsalze: $Na_4P_2O_7 \cdot Ni_2P_2O_7 \cdot 12\,H_2O$, $Na_4P_2O_7 \cdot 3\,Mg_2P_2O_7 \cdot 21\,H_2O$, $7\,Na_4P_2O_7 \cdot 25\,Mg_2P_2O_7 \cdot 172\,H_2O$, $Na_4P_2O_7 \cdot 3\,Mg_2P_2O_7 \cdot 20\,H_2O$, $Na_4P_2O_7 \cdot 3\,Co_2P_2O_7 \cdot 20\,H_2O$, $Na_4P_2O_7 \cdot Mn_2P_2O_7 \cdot 8\,H_2O$, $Na_4P_2O_7 \cdot Cd_2P_2O_7 \cdot 8\,H_2O$, $Na_4P_2O_7 \cdot 4\,Cu_2P_2O_7 \cdot 17\,H_2O$, $2\,Na_4P_2O_7 \cdot 2\,Zn_2P_2O_7 \cdot 5\,H_2O$, $8\,Na_4P_2O_7 \cdot 7\,Zn_2P_2O_7 \cdot 23\,H_2O$, $8\,Na_4P_2O_7 \cdot 7\,Cu_2P_2O_7 \cdot 13\,H_2O$, $3\,Na_4P_2O_7 \cdot 9\,Co_2P_2O_7 \cdot 20\,H_2O$ u. $3\,Na_4P_2O_7 \cdot 9\,Zn_2P_2O_7 \cdot 16\,H_2O$. Betreffs der Entstehung dieser Hydrate u. Doppelsalze glauben die Vff. an einen Ersatz von $[Me(H_2O)_4]^{\cdot\cdot}$ durch $[Na_2(H_2O)_2]^{\cdot\cdot}$ oder $[Me(H_2O)_2]^{\cdot\cdot}$ durch $2\,Na^{\cdot}$ u. daß sich ferner die W.-Moll. so verteilen, daß Kationen mit geraden Koordinationszahlen entstehen. Die Doppelsalze sind sämtlich in W. swl. Zu ihrer Darst. werden äquivalente Mengen $MeCl_2 + Na_4P_2O_7$ gemischt; der zunächst amorphe Nd. wird in schwefliger Säure gel. Nach Entfernung der schwefligen Säure fallen die Salze krystallin aus. Dargestellt wurde schließlich noch ein wahres Komplexsalz von der Form $Na_2[Cu(P_2O_7)_2] \cdot 16\,H_2O$ oder $3\,Na_4P_2O_7 \cdot Cu_2P_2O_7 \cdot 32\,H_2O$. Es ist gut krystallisiert ll. in W. (J. chem. Soc. London **1936**. 1412—29. Okt. Reading, Univ.) Gottfried.

H. Brintzinger und **Ch. Ratanarat**, *Mehrschalige komplexe Aquophosphationen.* Um zu prüfen, ob der Größe des elektrostat. Potentials, $V = z \cdot e/r$, entsprechend die Ionen PO_4''', HPO_4'' u. H_2PO_4' eine verschiedene Anzahl von H_2O-Molekülen anlagern, wird der Dialysenkoeff. in $^1/_{20}$-mol. Phosphatlsgg. verschiedener $H^{\cdot}$-Ionenkonz. untersucht, die außerdem in bezug auf KCl $1^1/_2$ n. waren (K_2HPO_4-Lsgg. u. Zugabe von KOH bzw. HCl). Als Außenfl. $1^1/_2$-n. KCl-Lsgg. gleicher $H^{\cdot}$-Konz.; Bezugsion bei $p_H = 14$—5 das S_2O_3'' unter den gleichen Vers.-Bedingungen. Nach

$$\lambda = (\log c_0 - \log c_t)/t \cdot \log e \quad \text{u.} \quad M_x = (\lambda_{S_2O_3}/\lambda_x)^2\, M_{S_2O_3}$$

werden mit Zunahme der H'-Konz. (Abnahme der Ladung) kleinere Ionengewichte gefunden u. zwar liegen nach den Unterss. die Ionen $[PO_4(H_2O)_{18}]'''$, $[HPO_4(H_2O)_8]''$ u. $H_2PO_4(H_2O)_4]'$ vor. Es wird bei der Voraussetzung von Tetraederstruktur des PO_4 mit 4 O an den Ecken angenommen, daß die 4 H_2O des $[H_2PO_4(H_2O)_4]'$ in einer dem Zentralion nahe liegenden komplexen Schale in den Flächenmitten liegen. Die im $[HPO_4(H_2O)_8]''$ darüber hinaus vorhandenen 4 H_2O werden in einer zweiten komplexen Schale gelagert angenommen, die durch an das PO_4''' gelagerte weitere 8 H_2O ausgebaut wird. Die übrigen H_2O-Moleküle werden in einer dritten Schale untergebracht angenommen. Es sind zur Zeit Röntgenunterss. zur Klärung dieser Fragen in Lsgg. im Gange. Die $^1/_2$-, 1- u. 1,5-std. Dialysen ergeben für die λ-Werte einen Gang, zeigen also, daß während des Übergangs beide Ionen gleichzeitig vorliegen können. Es scheint auch das Ion $[HPO_4(H_2O)_8]''$ existenzfähig zu sein. (Z. anorg. allg. Chem. **228**. 61—64. 14/7. 1936. Jena, Anorgan. Abt. d. Chem. Inst. d. Univ.) Weingaertner.

G. Batta, Edm. Leclerc, R. Haux und **M. Brevers**, *Neuer Beitrag zum Studium der Arsenwasserstoffentwicklung.* Vff. besprechen die Herst. von AsH_3 im Laboratorium, seine Entstehung bei industriellen Verff., sowie seine Eigg. u. den Nachweis. HgCl-Papier ist besonders empfindlich gegen AsH_3. Zur Absorption werden z. B. Filter, bestehend aus feuchtem Chlorkalk im Gemisch mit Sand, wobei das entstandene Cl in einem zweiten Filter durch gelöschten Kalk gebunden wird, benutzt. Weiterhin werden Permanganat-Sandfilter erwähnt. Akt. Kohle hält mit H_2 vermengten AsH_3 zurück; Leuchtgas vergiftet das Absorptionsmittel. Die Entstehung des AsH_3 soll z. B. vermieden werden, wenn den betreffenden Lsgg. oxydierende Stoffe, wie Cl oder Br, zugesetzt werden. (Ind. chim. belge [2] **7**. 225—38. 1936.) Drews.

N. I. Chaidukow und **S. G. Lipetzkaja**, *Die Wasserdampfspannung über den Lösungen des Systems $NaCl$-KCl-$MgCl_2$-H_2O.* Es wird der Vers. gemacht, auf theoret. Wege die Berechnung der Dampfspannungen von vielkomponentigen Systemen aus den Löslichkeitsdaten u. den Dampfdrucken der binären Systeme u. der Zus. der gegebenen Lsg. des Vielkomponentensystems zu ermitteln. Der Vergleich der berechneten Resultate mit den experimentellen Ergebnissen für eine Reihe von Lsgg. einiger Vielkomponentensysteme ergab befriedigende Resultate. Experimentell wurden die Dampfdrucke einiger Lsgg. des Systems NaCl-KCl-$MgCl_2$-H_2O neu bestimmt. (Kali [russ.: Kalii] **4**. Nr. 8. 28—33. 1935.) Klever.

Norman M. Stover und **Clinton Constantinescu**, *Die Reaktion Aluminiumoxyd-Chlor-Kohlenstoff.* Von Vff. wird die Rk. Al_2O_3-C-Cl_2 zwischen 644 u. 880° untersucht. Die Verss. werden teilweise in strömendem Cl_2-Gas ausgeführt, zum Teil aber auch in einer unbewegten Cl_2-Atmosphäre. Vff. variieren weiter den in den jeweiligen Gemischen enthaltenen C-Anteil. — Die Vers.-Ergebnisse: In den nach der Rk. vorhandenen Gasen ist neben O_2 immer auch CO_2 enthalten. Dies gilt sowohl für die Verss. im strömenden als im ruhenden Gas. Zugleich wandelt sich das Oxyd in Chlorid um. Aus einer Anzahl von experimentell gefundenen Tatsachen schließen nun Vff., daß der Kohlenstoff nur als Katalysator bei der Chlorierung des Al_2O_3 wirkt u. daß primär nur O_2 als Gas entsteht. Sobald sich jedoch einmal das O_2 gebildet hat, kann es mit der glühend h. Kohle zu CO_2 reagieren. Im strömenden Cl_2-Gas entsteht nur CO_2, nicht aber CO. In geringen Mengen finden Vff. dagegen auch das CO, wenn die Verss. im ruhenden Gas ausgeführt werden. — Die Temp., bei der die Umsetzung zwischen Al_2O_3 u. Cl_2 in Ggw. von C eintritt u. die leicht an dem Auftreten von $AlCl_3$-Sublimatkrystallen erkennbar ist, liegt um so tiefer, je größer der Kohlenstoffgeh. der untersuchten Gemische ist. Und zwar gilt dies für die Verss. sowohl in ruhendem als auch in strömendem Gas. Die Gleichung, nach der die Primärrk. in diesem Dreistoffsystem vor sich geht, lautet demnach entsprechend Vff.:

$$2\,Al_2O_3 + 6\,Cl_2 \xrightarrow{(C)} 4\,AlCl_3 + 3\,O_2$$

(C ist nur Katalysator). — Im letzten Teil der Arbeit berichten Vff. noch über die Rk. zwischen WO_3 u. Cl_2, ebenfalls in Ggw. von C. Dieses System wurde bereits von Sears u. Lohse (vgl. C. **1935**. II. 3491) untersucht. Im Widerspruch zu den Ergebnissen der genannten Autoren finden Vff., daß sich neben O_2 auch CO_2 in relativ guter Ausbeute bildet. Die Verss. wurden im strömenden Gas ausgeführt. (Canad. J. Res. **14**. Sect. B. 328—35. Sept. 1936. Edmonton, Canada, Univ. of Alberta, Chem. Abt.) E. Hoff.

W. A. Plotnikow und **E. Y. Horenbein (Gorenbein)**, *Elektrochemische Untersuchung der ternären Systeme: Aluminiumbromid-Silber- bzw. Kupferhalogenide in Bromäthyl, Bromäthylen bzw. Benzol.* (Vgl. C. **1936**. II. 2873. 3769.) In ternären Systemen,

die aus einem Cu- oder Ag-Halogenid, $AlBr_3$ u. einem organ. Lösungsm. (Bzl., $C_2H_4Br_2$ oder C_2H_5Br) bestehen, steigt die spezif. Leitfähigkeit mit der Konz. des Halogenids an. Es zeigt sich dabei, daß das Dipolmoment nicht ganz die chem. u. elektrochem. Aktivität des Lösungsm. charakterisiert u. daß die Ionisation der untersuchten Systeme durch die Größe der DE. nicht bestimmt wird. — Bei der Elektrolyse scheidet sich an der Kathode Ag bzw. Cu in einwertiger Form ab, an der Anode entsteht Br_2. Die Zers.-Spannungen betragen in Äthylbromidlsgg. des $AlBr_3$ für AgCl 1,22 V (in Bzl. 1,16 V); für AgBr 1,3 V (1,35); für AgJ 1,03 V; für CuCl 1,2 V; für CuBr 1,35 V (1,13 V) u. für CuJ 1,04 Volt. Diese Ergebnisse entsprechen am besten der Zers.-Spannung des Bromids. (Acta physicochimica U. R. S. S. **4**. 775—90. 1936. Kiew, Ukrain. Akad. d. Wissensch.) Klev.

Alexander Lehrman, **Harry Selditch** und **Philip Skell**, *Das binäre System Kaliumdichromat-Natriumdichromat.* Da die beiden Salze $K_2Cr_2O_7$ u. $Na_2Cr_2O_7$ relativ niedrige FF. haben, war zu erwarten, daß ihre eutekt. Mischung eine Substanz für Heizbäder abgeben könnte. Außerdem hat das K-Salz einen Umwandlungspunkt bei 240°, u. es lag die Möglichkeit nahe, die Bldg. fester Lsg. durch Erniedrigung dieses Umwandlungspunktes zu erkennen. Vff. untersuchen die Punkte der Liquiduskurve nach 2 Methoden. Durch therm. Analyse (Cu-Konstantanthermoelement) u. visuelle Beobachtung der Tempp. des Krystallisationsbeginnes der vorher einmal geschmolzenen u. erstarrten Mischschmelze mit einem Thermometer. (Über Reinigung der Substanzen u. der verwendeten Apparaturen s. Original). Der F. des $Na_2Cr_2O_7$ wird zu 356,7 ± 1,0° gefunden, um 36° höher als bisher angenommen. Das System $Na_2Cr_2O_7$-$K_2Cr_2O_7$ ist ein einfach eutekt. Die eutekt. Temp. ist 304° (nach der Figur bei etwa 40% $K_2Cr_2O_7$). Der Umwandlungspunkt des $K_2Cr_2O_7$ ist scharf u. liegt bei 241,6 ± 0,1°. Da die Umwandlungswärme nur klein ist, zeigt die Abkühlungskurve nur einen kleinen Knick. Der Wert ist höher als bisher angenommen. Mischungen von $K_2Cr_2O_7$ u. $Na_2Cr_2O_7$ zeigen keine Andeutung für einen Umwandlungspunkt. Eine Änderung des Umwandlungspunktes des $K_2Cr_2O_7$ ließ sich nicht mit Sicherheit feststellen, wahrscheinlich findet Bldg. fester Lsgg. in kleinem Ausmaß statt, die die Umwandlungstemp. erniedrigt. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 1612—15. Sept. 1936. New York, N. Y., City College, Department of Chemistry.) Thilo.

Herbert J. S. King, *Chromipikrat.* Vf. stellt das n. Pikrat $Cr(C_6H_2O_7N_3)_3 \cdot 8\,H_2O$ dar, indem er eine Lsg. des violetten $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ mit 3 Äquivalenten $Ag(C_6H_2O_7N_3) \cdot H_2O$ versetzt. Aus dem Filtrat werden beim Einengen bei Zimmertemp. gelblichgrüne Nadeln des Octahydrates erhalten. Bei 85° gehen sie in das braune wasserfreie Salz über, das auch über H_2SO_4 daraus entsteht. Bei 94° sintert es unter Zers., bei 240° findet eine schwache Explosion statt. Aus einer wss. Lsg. des Hydrates werden mit $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$ gelbe Krystalle von $[Cr(NH_3)_6](NO_3)(C_6H_2O_7N_3)_2$ erhalten. Die Werte, die für die Leitfähigkeit bei einer Lsg. von $Cr(C_6H_2O_7N_3)_3 \cdot 8\,H_2O$ gefunden werden, ergeben, daß in ihr nicht nur das Hexaaquosalz, sondern ein Gemisch von $[Cr(H_2O)_6](C_6H_2O_7N_3)_3$, $[Cr(H_2O)_5(C_6H_2O_7N_3)](C_6H_2O_7N_3)_2$ u. $[Cr(H_2O)_4(C_6H_2O_7N_3)_2] \cdot (C_6H_2O_7N_3)$ vorliegt. (J. chem. Soc. London **1936**. 861—62. Juni. London N 7, Nothern Polytechnic.) Weingaertner.

W. A. Bajew, *Methode zur Herstellung von feindispersem Eisen.* Für die Ausführung des Zerstäubungsverf. nach Bredig wird eine zweckmäßige Anordnung angegeben u. deren prakt. Anwendung beschrieben. Das als Medium dienende sd. dest. W. wird nach der anfänglich zu beobachtenden Gelbfärbung gewechselt, worauf der schwarze schwere Nd. von feindispersem Fe auftritt; im weiteren Verlauf des Vers. wird nochmals nach genügender Anreicherung der Suspension das W. gewechselt. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **5**. 496—97. April 1936.) R. K. Mü.

Erhard Gruner und **Lothar Sieg**, *Natur und Aufbau der Eisensalmiake. Ein Beitrag zur Kenntnis der anomalen Mischkrystalle.* Vff. geben zunächst einige Angaben über das merkwürdige u. z. T. noch ungeklärte Verh. der aus $FeCl_3$-haltigen NH_4Cl-Lsgg. auskrystallisierenden „Eisensalmiake", die bisher nur in der älteren Literatur behandelt wurden u. noch weitgehender Klärung bedürfen. — Nur Salze der HCl vermögen mit NH_4Cl anomale Mischkrystalle zu bilden, an erster Stelle $FeCl_3$, ferner noch $FeCl_2$, $MnCl_2$, $NiCl_2$ u. $CoCl_2$. Diese Mischkrystalle werden als Chlorosäuren der Kationen formuliert. Die Bldg. der anomalen Mischkrystalle tritt auf, wenn die relative Schwermetallkonz. gering ist. Bei Überschuß der Schwermetallchloride bilden sich Doppelsalze. Als Wirtskörper wurden bisher nur die Chloride der Alkalien u. des NH_4· beobachtet. Reine Mischkrystalle treten nur auf, wenn die Lsg. weniger als 0,5 Mol $FeCl_3$/Mol NH_4Cl enthält. Der Geh. der Mischkrystalle an $FeCl_3$ ist von der Fe-Konz. der

Lsg. u. der Fällunggeschwindigkeit abhängig. Der Maximalgeh. der Mischkrystalle an $FeCl_3$ betrug 13,53%. Die Debyeogramme ergeben unabhängig vom $FeCl_3$-Geh. nur die Linien für NH_4Cl. Eine Gitteraufweitung findet scheinbar nicht statt. Das Doppelsalz dagegen zeigt eigene Interferenzen. Das Doppelsalz $[FeCl_5H_2O]$-$(NH_4)_2$ muß im Gitter der Fe-Salmiake jedoch schon vorgebildet sein, denn der Hydratabbau des Doppelsalzes u. der des den Doppelsalzen am nächsten stehenden Fe-Salmiaks weisen völlig ident. Abbaukurven auf. Ein Schichtengitter, wie es früher angenommen wurde, scheidet auf Grund der Interferenzen aus. Vff. deuten den Aufbau der Fe-Salmiake so, daß das an sich weitläufig orientierte NH_4Cl-Gitter erhalten bleibt, u. daß eine „Eindrängelung" des $FeCl_3 \cdot H_2O$ stattfindet unter Mitbeziehung benachbarter NH_4Cl-Teilchen in den Komplex. Die andere Deutung besitzt größere Wahrscheinlichkeit, daß nämlich ein isomorpher Ersatz von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ gegen $NH_4^{\cdot}$ u. H_2O gegen Cl' an einzelnen Stellen des Gitters erfolgt. Eine solche „fehlerhafte" Krystallisation würde 1. das nicht genau mit 1 : 1 übereinstimmende $Fe : H_2O$-Verhältnis, 2. die inneren Spannungen u. Anomalien, 3. die Unmöglichkeit, auch unter völlig konstanten Arbeitsbedingungen reproduzierbare $FeCl_3$-Gehh. zu erlangen, erklären. (Z. anorg. allg. Chem. **229**. 175—87. 27/10. 1936. Dresden, Techn. Hochschule, Inst. f. anorgan. u. anorgan.-techn. Chem.) Meckbach.

W. A. Masel und **S. N. Asstanowitzkaja**, *Die Geschwindigkeit und die Richtung der Grundumsetzungen bei den Reaktionen zwischen Al_2O_3, Fe_2O_3 und Na_2CO_3.* Vff. untersuchen die Geschwindigkeit der in fester Phase verlaufenden Umsetzungen von (I) Na_2CO_3-Al_2O_3, (II) Na_2CO_3-Fe_2O_3 zum Aluminat bzw. Ferrit bei Tempp. zwischen 500—1150° u. finden, daß bei 500° beide Rkk. prakt. noch nicht stattfinden; bei 700° verlaufen beide Rkk. schon mit merklicher Geschwindigkeit, wobei II hinsichtlich der Geschwindigkeit, sowie auch des erreichbaren Umsetzungsgrades bedeutend intensiver verläuft als I; wird Na_2CO_3 über das Molverhältnis 1 : 1 dem Gemisch zugesetzt, so werden beide Rkk. bei Tempp. bis 900° beschleunigt, bei höheren Tempp. dagegen (wahrscheinlich durch Auftreten von geschmolzenem Na_2CO_3) verlangsamt; als Rk.-Prodd. entstehen bei allen Tempp. nur Na-Metaaluminat u. Na-Metaferrit. Wird Al_2O_3, Fe_2O_3 u. Na_2CO_3 im Verhältnis 1 : 1 : 1 zur Rk. (700—1150°) gebracht, so beobachtet man bei niedrigeren Tempp. eine bevorzugte Umsetzung von Fe_2O_3 u. Na_2CO_3 zu Na-Ferrit, bei höheren Tempp. treten immer mehr Al_2O_3-Moleküle in Rk. u. verdrängen das Fe_2O_3, so daß bei 1150° schon nach 1 Stde. 89% von Al_2O_3 u. nur 15% Fe_2O_3 durch Na gebunden bleiben. (Light Metals [russ.: Legkije Metally] **5**. 12—18. April 1936.) v. Füner.

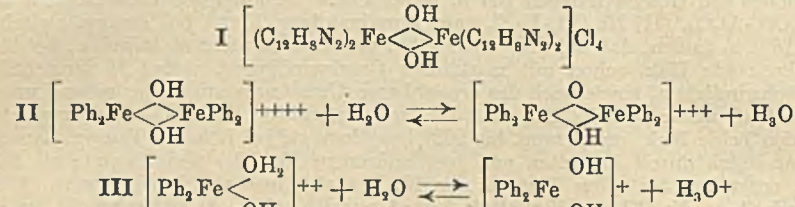
J. V. Dubský, **E. Krametz** und **T. Trílek**, *Über einige neue Metallkomplexe von Verbindungen des Cyans.* Vff. stellen fest, daß aus $FeCl_3$, Antipyrin (Antipyr) u. Alkalirhodanid $Fe(SCN)_3 \cdot 3$ Antipyr, F. 794,4° u. aus $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Salzen, $Na_2[Fe(CN)_5(NO)]$ u. Antipyr eine Verb. der Zus. $[Fe(CN)_5NO]Fe \cdot OH \cdot 4$ Antipyr, F. 1041,2°, entsteht. Der letzteren wird die Formel

$$[Fe(CN)_5(NO)]_2[(Antipyr)_4Fe\langle^{OH}_{HO}\rangle Fe\,(Antipyr)_4]$$

zugeschrieben. (Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie **7**. 311—15. Juli 1935. Brünn [Brno], Masaryk-Univ., Inst. de Chim. analyt. à la Faculté des Sciences.) Weingaertner.

Allison Gaines, **Louis Hammett** und **George H. Walden**, *Die Struktur und Eigenschaften ein- und mehrkerniger Ferriphenanthrolinkomplexe.* Nach Blau (Monatshefte **19** [1898]. 647) existieren 2 verschiedene Ferriphenanthrolinkomplexionen der Zus. $[Fe(C_{12}H_8N_2)_3]^{+++}$. Die blauen Salze der einen Form entstehen durch Oxydation der entsprechenden Ferroverb., die der anderen sind nur in den braunen Lsgg. zu erhalten, welche durch Zugabe von Phenanthrolin zu Ferrichloridlsgg. entstehen. Vff. isolieren aus dieser braunen Lsg. eine Verb. der Zus. I in Form brauner Krystalle, u. untersuchen ihre Eigg., Konst. u. Umwandlungsprodd. Herst. von I: 50 ccm einer 0,3-mol. $FeCl_3$-Lsg. werden unter Rühren zu einer Suspension von 5,4 g o-Phenanthrolin (Ph)-hydrat (0,03 Mol) in 50 ccm W. gegeben. Das Ph geht in Lsg., u. im Verlauf einer Stde. beginnt die Ausscheidung eines braunen krystallisierten Nd. Nach Filtrieren, Waschen mit W. u. Trocknen über H_2SO_4 im Vakuum werden Ausbeuten von 50—60% der Theorie an I erhalten. *Eigg. von* I. Die trockene Verb. ist sehr hygroskop. u. nimmt aus der Luft bis zu 4 Mol W. auf. Die molare Leitfähigkeit der Lsgg. 488,5 entspricht einem Salz mit 4 ionogenen Cl. Die Säure-Baseeigg., elektrometr. untersucht, entsprechen einer 2-bas. Säure mit den beiden p_K-Werten 4,30 u. 6,40. Aus

den magnet. Unterss. der Lsgg. von I ergibt sich die Susceptibilität des Fe-Atoms zu $823 \cdot 10^{-6}$, entsprechend für das Fe im $K_3Fe(CN)_6$ zu $2350 \cdot 10^{-6}$, für das Fe im blauen Sulfat von Blau $Fe(C_{12}H_8N_2)_3(SO_4)_3$ zu $2860 \cdot 10^{-6}$. Umgerechnet auf Bohrsche Magnetonen erhält man für das Fe im $K_3Fe(CN)_6$ 2,4, für das Fe in der blauen Verb. 2,6, Werte, die erheblich höher sind als die theoret. Zahl 1,73 für den Spin eines einzelnen Elektrons. Das magnet. Moment des Fe in I berechnet sich zu 1,4 Bohrsche Magnetonen, u. ist daher viel kleiner als der Wert für das $Fe^{\cdots}$ in anderen stabilen Komplexen, u. auch kleiner als das Spinmoment eines einzelnen Elektrons. Messungen der Diffusionsgeschwindigkeiten ergaben, daß I ein größeres mittleres Mol.-Gew. hat als die Ferroverb. Frisch bereitete Lsgg. erweisen sich im Ultramikroskop als opt. leer. Beim Stehen polymerisiert sich die Substanz. Aus all diesen Beobachtungen geht hervor, daß I im Gegensatz zu den blauen Salzen, die einkernig sind, sicher mehrkernig ist. Dafür spricht besonders das kleine magnet. Moment, was auf eine feste Bindung zwischen 2 oder mehr Ferriionen schließen läßt, u. bewirkt, daß die individuellen magnet. Momente einander zum Teil kompensieren. Das p_H einer 0,004 91-mol. Lsg. von I ist 3,5. Es ist zu deuten durch den Übergang einer „ol-Brücke" in eine „Oxobrücke" (II), eine Rk. die analoge Verbb. des $Co^{\cdots}$ deren wss. Lsgg. neutral reagieren, nicht geben. Die Eig. von I, sich als 2-bas. Säure titrieren zu lassen, wird am besten erklärt durch die Annahme, daß I zweikernig ist, schließt aber nicht aus, daß sie auch noch höherkernig sein könnte. Unmöglich kann I aber einkernig sein; eine solche Verb. könnte sich nur 1-bas. verhalten nach III.



Über Lsgg., die Ferrisalze und Ph_2 enthalten. Die $FeCl_3$-Ph_2-Lsgg. enthalten zwar I als Hauptbestandteil, aber daneben noch andere Substanzen, was aus der Best. der magnet. Susceptibilität solcher Lsgg. hervorgeht. Mit Zugabe von Ph_2 zu einer $FeCl_3$-Lsg. sinkt das pro Fe berechnete magnet. Moment, durchläuft bei 2 Mol Ph pro 1 Fe ein Minimum u. steigt dann wieder an. Das Minimum entspricht der Verb. I, der Anstieg nach beiden Seiten (weniger u. mehr als 2 Mol Ph) beweist das Vorhandensein noch anderer Ferri-Ph-Verbb. in der Lsg. Colorimetr. wurde die Farbintensität bestimmt, die sich bei Zugabe von $FeSO_4$ zu Lsgg. mit verschiedenem Mengenverhältnis von $FeCl_3 \cdot Ph_2$ einstellt. Es ergab sich, daß bei Verhältnissen $Fe^{\cdots}$ zu Ph 1 : 1 oder 2 : 1 in den Lsgg. kein freies Ph, bei $Fe^{\cdots}$ zu Ph 3 : 1, 4 : 1 u. 9,16 : 1 etwa $^2/_3$ des über das Verhältnis 2 : 1 anwesenden Ph in einer Form vorhanden sind, die mit $Fe^{\cdot\cdot}$ nicht sofort reagiert. Lsg.-Verss. von Ph in verschiedenen Medien bei 25° ergaben, daß, abgesehen von NaCl, das Ph in manchen Lsgg. viel leichter l. ist als in W. (Zahlen hinter den Formeln bedeuten Mole Ph gel. pro Mol gel. Stoff). $FeCl_3$ 6,07 u. 6,04; HCl 2,21; $FeCl_2$ 5,20; $NiCl_2$ 4,11; H_2SO_4 4,36. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 1668—74. Sept. 1936. New York, N. Y., Columbia Univ., Dep. of Chem.) Thilo.

W. Böttger und **E. Thomä**, *Beitrag zur Klärung der Wickeschen Reaktion.* Es wird über Verss. zur Klärung der Frage berichtet, wie die Bldg. des höheren, schwarzen Ni-Hydroxydes zustande kommt, das bei der Einw. eines SO_2-Luftgemisches auf frisch gefälltes $Ni(OH)_2$ entsteht (Wicke, Ztschr. f. Chem. **8** [1865], N. F. 1. 89 u. 305 u. Haber u. Bran, Ztschr. phys. Chem. **35** [1900]. 81 u. 608). Als oxydierend wirkende Agentien können intermediär entstehendes H_2O_2 oder Anlagerungsprodd. von O_2 an SO_2 oder an Na_2SO_3 angenommen werden. $Ni(OH)_2$ wird von H_2O_2 nicht oxydiert, sondern wirkt katalyt. beschleunigend auf die Zers. des H_2O_2 u. zwar stärker in alkal. als in saurer Lsg. Von SO_2 wird H_2O_2 aber schnell reduziert u. ist daher im Rk.-Gemisch nicht nachweisbar. Es werden daher Verss. ausgeführt mit dem Ziel, Aufschluß über die evtl. Bldg. einer intermediären SO_2-O_2-Verb. zu erhalten: die Geschwindigkeit der Bldg. des schwarzen Rk.-Prod. u. ihres Wiederverschwindens ist unabhängig davon, ob das $Ni(OH)_2$ k. oder w. gefällt ist. KOH-haltiges $Ni(OH)_2$ reagiert aber langsam. Für die weiteren Verss. wird k. gefälltes alkalifrei gewaschenes $Ni(OH)_2$ verwendet,

u. über die in einem Schiffchen befindliche Substanz ein SO_2-haltiger Luftstrom geleitet. Nach Rk.-Beginn sind im Schiffchen drei verschiedene Zonen vorhanden. Bereits wieder reduziertes, oxydiertes u. unverändertes $Ni(OH)_2$. In der wieder reduzierten Zone entsteht H_2SO_4, die eine Wiederoxydation verhindert, W. erschwert sie. Bei 100° getrocknetes $Ni(OH)_2$ wird nicht geschwärzt. Der Feuchtigkeitsgeh. des Gasgemisches ist ohne Einfluß. Sauerstoff an Stelle von Luft bewirkt eine schwache Geschwindigkeitserhöhung der Oxydation, kleinere SO_2-Konz. des Gases verringert sie, Temp.-Erhöhung scheint sie zu erhöhen. Eine ähnliche Oxydation im Luft-SO_2-Gemisch erleiden NiO, Ni-Carbonat, -Cyanid, -Borat u. -Phosphat, nicht aber das Sulfat, Chlorid u. Silicat. (J. prakt. Chem. [N. F.] **147**. 11—21. 2/10. 1936. Leipzig, Chem. Abt. d. Phys.-chem. Inst.) Thilo.

D. R. Chesterman und **A. S. Nickelson**, *Komplexe Nickelverbindungen.* Teil I. *Die Bildung und Solvatation von Nickelchlorid in einigen nichtwässerigen Flüssigkeiten.* Es wird das Verh. von HCl in nichtwss. Lösungsmm. Ni gegenüber untersucht, u. gefunden, daß sich die Lösungsmm. in 3 Gruppen einordnen lassen. Gruppe I: HCl in W., Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropylalkohol, Essigsäure greift Ni lebhaft unter Wärmeentw. an. Es entsteht eine blaugrüne, l. Komplexverb. Die Rk.-Geschwindigkeit steigt mit abnehmendem Mol.-Gew. des Lösungsm. In W. u. den niederen Alkoholen bildet sich bald ein gelbgrüner Nd. der Komplexverb. In den höheren Alkoholen u. Essigsäure entsteht die Komplexverb. erst nach länger andauerndem Einleiten von HCl. Gruppe II: HCl in Ä., Methyl- u. Äthylacetat greift Ni langsamer an u. liefert eine bräunlichgrüne Lsg. der Komplexverb. Bei weiterem HCl-Einleiten entsteht kein Nd. Gruppe III: HCl in $CHCl_3$, CCl_4, CS_2, PAc., Bzl., Nitrobenzol greift Ni nicht an. Im Vergleich mit Eisen (Chesterman, C. **1936**. I. 974) scheint Ni etwas weniger reaktionsfähig zu sein, der wesentliche Unterschied ist, daß Fe von HCl-Lsgg. in Aceton u. $CHCl_3$ angegriffen wird, Ni aber nicht. Für die Wirksamkeit der HCl-Lsgg. sind die Löslichkeit des HCl in den Lösungsmm. (S = g HCl pro g Lsg.) u. die Leitfähigkeiten $\varkappa$ dieser Lsgg. maßgebend. Diese Konstanten werden bei 25° bestimmt für Propylalkohol $S = 0{,}313/768$ mm, $\varkappa = 1{,}71 \cdot 10^{-2}$; Nitrobenzol $S = 0{,}0085/760$ mm, $\varkappa = 8{,}13 \cdot 10^{-6}$; Essigsäure $S = 0{,}067/758$ mm, $\varkappa = 1{,}02 \cdot 10^{-3}$. In Analogie zum Nickel bildet die Propylalkohol- u. Essigsäurelsg. mit Fe weiße $Fe^{\cdot\cdot}$-Komplexverbb., während die Nitrobenzollsg. auch mit Fe nicht reagiert. Auf die Ionisation des HCl hat die DE. des Lösungsm. nur geringen Einfluß. Maßgebend ist allein seine Protonenaffinität. Im Nitrobenzol ist HCl ionisiert, die Lsg. wirkt aber nicht auf Fe u. Ni, dagegen findet starke Rk. mit HCl in Ä. statt, ohne daß Ionisation erkennbar ist. Verbb. des NiCl: I. Mit Methylalkohol: Trockener HCl in Suspension von ~3 g Ni in 25 ccm Alkohol eingeleitet; zunächst grüne Lsg., dann gelblicher Nd.; dekantiert, auf Ton im Exsiccator $NiCl_2 \cdot CH_4O$ die dekantierte dunkelgrüne Lsg. über $CaCl_2$ eingedunstet, grüne Krystalle $NiCl_2 \cdot 2\,CH_4O$. II. Mit Äthylalkohol: Gelbes Pulver $NiCl_2 \cdot C_2H_6O$ mit grüner Farbe in H_2O l., entsteht auch aus trockenem $NiCl_2$ mit absol. Ä. beim Kochen am Rückflußkühler. III. Mit n- u. Isopropylalkohol hergestellt wie I., grünlichgelbes Pulver $2\,NiCl_2 \cdot C_3H_8O$; Farbe der überstehenden Lsgg. blau. IV. Mit Essigsäure: Graubrauner Nd. $2\,NiCl_2 \cdot C_2H_4O_2$, grüne Lsg. über $CaCl_2$ u. NaOH eingedunstet, blaßgelbliche Krystalle $NiCl_2 \cdot C_2H_4O_2$. V. Mit Ä.: Kein Nd., grünlichgelbe Lsg. eingedunstet, grüne Krystalle $NiCl_2 \cdot C_5H_{10}O$. VI. Mit Methylacetat: Aus der Lsg. beim Eindunsten über $CaCl_2$ grünes Pulver $NiCl_2 \cdot Ester_{0{,}446}$. VII. Mit Äthylacetat: Nur Spuren einer olivgrünen Verb. Bei entsprechenden Fe- u. Ni-Verbb. enthalten die Eisenverbb. meist doppelt so viel von der organ. Komponente als die Ni-Verbb. (J. chem. Soc. London **1936**. 1300—02. Sept. London SE 18, Wollwich Polytechnic.) Thilo.

René Dubrisay und **Albert Saint-Maxen**, *Untersuchungen über die basischen Acetate des Bleis.* Vff. untersuchen das System W.-NH_3-Bleiacetat u. das System W.-NaOH-Bleiacetat. Die wiedergegebenen Diagramme zeigen als Abscisse den Geh. an Alkali u. als Ordinate den Geh. an Pb, das sich in Lsg. befindet u. mit dem festen Salz im Gleichgewicht steht. Für jedes der beiden Systeme zerfallen die Kurven in 2 Teile. Der erste Teil der Kurven für beide Systeme entspricht dem Trihydrat des neutralen Acetats, das im Gleichgewicht mit den jeweiligen Lsgg. steht. Im System W.-NH_3-Bleiacetat entspricht der zweite Teil der wiedergegebenen Kurve für die feste Phase einem bas. Acetat der Zus. $Ac_2Pb \cdot 2\,PbO \cdot H_2O$ bzw. dem Acetat des Tribleioxodihydroxyls der Formel $Ac_2[Pb_3O(OH)_2]$. Im System W.-NaOH-Bleiacetat ist dagegen bei höheren Alkaligehh. ein Hydroxyd der Zus. $3\,PbO \cdot H_2O$ bzw. nach Vff.

folgender Formulierung $O[Pb_3O(OH)_2]$ im Gleichgewicht stabil. Bei Einw. von neutralem Bleiacetat auf das dreibas. Acetat oder bei Einw. von $Pb(OH)_2$ auf neutrales Acetat entsteht immer, sofern das nur in einem Molverhältnis 4 zu 10 geschieht, in Form hexagonaler Täfelchen ein Salz folgender Zus. $3\,Pb(Ac)_2 \cdot PbO \cdot 3\,H_2O$. Nur dieses kann in fester Form, frei von Lösungsm., gewonnen werden. Es kann als Hydrat des Dibleitriacetylhydroxyds aufgefaßt werden $(Pb_2Ac_3)OH \cdot H_2O$. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **203**. 584—86. 28/9. 1936.) E. Hoffmann.

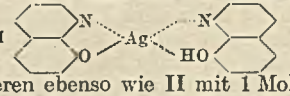
Arthur E. Hill und **Nathan Kaplan**, *Ternäre Systeme. XXI. Bleinitrat, Ammoniumnitrat und Wasser bei 25°.* (XX. vgl. C. **1935**. II. 1822.) Die Löslichkeit von $Pb(NO_3)_2$ in W. von 25° wird durch Zugabe von NH_4NO_3 erhöht, aber um einen kleineren Betrag als durch KNO_3. In den Bodenkörpern wurden keine Doppelsalze gefunden. Wegen der einzelnen Analysendaten u. der Löslichkeitskurven des $Pb(NO_3)_2$ in Abhängigkeit vom zugesetzten KNO_3, $NaNO_3$ u. NH_4NO_3 siehe Original. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 1644—45. Sept. 1936. New York, N. Y., Univ., Chem. Lab.) Thilo.

O. Hönigschmid und **R. Schlee**, *Zur Kenntnis der fundamentalen Atomgewichte. Verhältnis von Silbernitrat zu Silberchlorid.* $AgNO_3$ wird auf trockenem Wege durch Erhitzen im HCl-Strom in AgCl umgewandelt. Dabei wird im Mittel das Verhältnis $AgNO_3 : AgCl = 1{,}185\,241$ gefunden, während es sich bei Zugrundelegung der bisherigen internationalen At.-Geww. zu 1,185 235 ergibt. Mit Hilfe der bekannten Beziehungen $AgNO_3$: Ag u. AgCl : Ag wird eine Bestätigung für die früher für Ag, Cl u. N festgesetzten At.-Geww. erhalten. (Angew. Chem. **49**. 464—66. 11/7. 1936. München, Bayer. Akad. d. Wissenschaften, Chem. Lab.) Weingaertner.

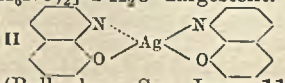
Yuichi Nakatsuka, *Di-8-oxychinolin-Innerkomplexsalze des zweiwertigen Silbers.* Während man, wenn man zu einer Silberacetatlsg. eine k. alkoh. Lsg. von 8-Oxychinolin gibt, das gelbe **I** erhält, scheiden sich, wenn man eine h. Silberacetatlsg. anwendet, neben metall. Ag grüne Krystalle von **II** ab. Mit Pyridin läßt sich das Komplexsalz aus dem Gemisch herauslösen, u. es krystallisiert aus dem Pyridin als $[Ag(C_9H_6NO)_2] \cdot C_5H_5N$ aus. Der Beweis, daß das Ag in zweiwertigem Zustand vorliegt, wird durch bromometr. Titration erbracht. Es ist:

$$Ag^{II}(C_9H_6NO)_2 + 7\,Br = 2\,C_9H_5NOBr_2 + AgBr + 2\,HBr$$

während $Ag^{I}(C_9H_6NO)\,(C_9H_7NO) + 8\,Br = 2\,C_9H_5NOBr_2 + AgBr + 3\,HBr$. Auf analoge Weise wie **I** wird das Cu^{II}-Salz **III** $[Cu(C_9H_6NO)_2] \cdot 2\,H_2O$ dargestellt. **I** u. **III**



I



II

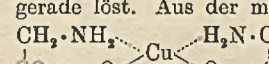
krystallisieren ebenso wie **II** mit 1 Mol Pyridin. (Bull. chem. Soc. Japan **11**. 45—48. Febr. 1936. Taihoku, Univ., Chem. Lab. [Orig.: dtsch.]) Weingaertner.

Jean Amiel, *Über einige organische Cupritetrachloride und Cupritetrabromide, die mit sekundären und tertiären Amminen und mit Alkaloiden gebildet werden.* Es werden Darst. u. Eigg. (Aussehen u. $D.^{20}$) der folgenden Verbb. mitgeteilt: **I** $[CuCl_4]\,[NH_2 \cdot (C_2H_5)_2]_2$, **II** $[CuCl_4]\,[NH(C_2H_5)_3]_2$, **III** $[CuBr_4]\,[NH_2(C_2H_5)_2]_2$, **IV** $[CuCl_4]\,[NH_2(C_6H_5) \cdot (CH_3)]_2$, **V** $[CuCl_4]\,[NH_2(C_6H_5)\,(C_2H_5)]_2$, **VI** $[CuCl_4]\,[NH(C_6H_5)\,(CH_3)_2]_2$, **VII** $[CuCl_4] \cdot [NH(C_6H_5)\,(C_2H_5)_2]_2$, **VIII** $[CuBr_4]\,[NH_2(C_6H_5)CH_3]_2$, **IX** $[CuBr_4]\,[NH_2(C_6H_5)\,(C_2H_5)]_2$, **X** $[CuBr_4]\,[NH(C_6H_5)\,(CH_3)_2]_2$, **XI** $[CuBr_4]\,[NH(C_6H_5)\,(C_2H_5)_2]_2$, u. die Verbb. mit Nicotin, Chinin u. Strychnin: **XII** $[CuCl_4]\,(C_{10}H_{14}N_2H_2)H_2O$, **XIII** $[CuCl_4]\,(C_{10}H_{14}N_2H_2)$, **XIV** $[CuCl_4]\,(C_{20}H_{24}N_2O_2H_2)$, **XV** $[CuCl_4]\,(C_{21}H_{22}N_2O_2H)_2$, **XVI** $[CuBr_4]\,(C_{10}H_{14}N_2H_2)$, **XVII** $[CuBr_4]\,(C_{20}H_{24}N_2O_2H_2)$ u. **XVIII** $[CuBr_4]\,(C_{21}H_{22}N_2O_2H)_2$. Die Verbb. **I**—**XI** verändern sich an der Luft, u. zwar sind die Tetrabromide am wenigsten stabil. Die Tetrachloride werden rotbraun, dann grün u. schließlich schwarz. Die Veränderung geht bei 0° schneller vor sich als bei 20°; im Vakuum findet sie sehr langsam statt, in einer HCl-Atmosphäre prakt. gar nicht, obwohl sie nicht mit HCl-Abgabe verbunden ist. In einer weiteren Arbeit wird sich Vf. noch näher mit dem im Gegensatz zu den anderen gelben wasserfreien Tetrachloriden grün gefärbten **I** befassen. Er stellt fest, daß die mit primären aliphat. Aminen gebildeten gelben Tetrachloride bei starkem Abkühlen (−70° oder fl. Luft) ebenfalls grün werden. Mit Brucin wird die Verb. $[CuCl_4](C_{23}H_{26}N_2O_4H)_2$ erhalten. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **201**. 1383—85. 1935.) Weingaertner.

E. G. Cox, **W. Wardlaw** und **K. C. Webster**, *Die Stereochemie von koordinativ vierwertigen Atomen: Kupfer und Silber.* In früheren Arbeiten (vgl. C. **1936**. II. 3066) wurde mitgeteilt, daß vielen koordinativ vierwertigen Komplexen von zweiwertigem Pt, Pd, Ni u. Cu eine ebene Konfiguration zukommt, u. daß andererseits einer Änderung der Hauptvalenz des Metalles häufig eine Änderung der räumlichen Verteilung der

Bindungen entspricht. Es kann nun auf Grund von Röntgenstrahlenunterss. gezeigt werden, daß vier an Cu˙ gelagerte Gruppen tetraedr. angeordnet sind, u. daß Ag, wenn es zweiwertig vorliegt, planare Verbb., u. wenn es einwertig ist, tetraedr. Verbb. bildet. Die Unters. von Krystallen des Dihydrats, das Cu˙˙ mit Picolinsäure bildet, $Cu(C_6H_4O_2N)_2 \cdot 2\,H_2O$ (I), ergibt, daß bei diesem planare *trans*-Struktur vorliegt. Von dem wasserfreien Salz (II) konnten ebenso wie von dem Ag-Salz, $Ag(C_6H_4O_2N)_2$ (III) Krystalle nicht untersucht werden. Aus der Unters. des Dihydrats, aus den opt. Eigg. des wasserfreien Salzes u. infolge der Leichtigkeit, mit der das Dihydrat in das wasserfreie Salz übergeht, ergibt sich, daß für die beiden Cu-Verbb. (I u. II) die gleiche Struktur vorliegt, u. daß die beiden H_2O-Moleküle bei dem Dihydrat nicht koordinativ gebunden sind. Für das Ag-Salz III kann die gleiche Struktur angenommen werden, einmal wegen der starken Doppelbrechung, u. andererseits, da sich aus den Pulveraufnahmen von II u. III ergibt, daß diese isoamorph sind. — Bei koordinativ vierwertigen Verbb. des Ag˙ u. Cu˙, nämlich bei $K_3[Cu(CN)_4]$ (IV), Tetrakisthioacetamidcuprochlorid, $\left[Cu\leftarrow\left(-S{=}C\langle\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix}\right)_4\right]Cl$ (V), u. dem entsprechenden Ag˙-Salz $[Ag\{SC(CH_3)NH_2\}_4]Cl$ (VI), wird auf Grund der Röntgenstrahlendiagramme indessen tetraedr. Struktur festgestellt. IV bildet große rhomboedr. Krystalle, die der trapezohedralen Gruppe D_3 angehören, mit 2 Molekülen in der Elementarzelle, schwacher Doppelbrechung u. starkem pyroelektr. Effekt. V bildet der Gruppe C_4' angehörende tetragonale Krystalle mit 2 Molekülen in der Elementarzelle. Die tetragonale Verteilung der Cu-S-Bindungen ergibt sich aus Intensitätsmessungen. VI ist V völlig isomorph. Die Struktur der beiden letzten Verbb. wird auch in bezug auf Einzelheiten entwickelt. Es wird ferner die Darst. von α-$Cu(C_6H_4O_2N)_2 \cdot 2\,CS(NH_2)_2$, β-$Cu(C_6H_4O_2N)_2 \cdot CS(NH_2)_2$, $Ni(C_6H_4O_2N)_2 \cdot 4\,H_2O$, $Pt(C_6H_4O_2N)_2$ u. $Pd(C_6H_4O_2N)_2$ beschrieben. (J. chem. Soc. London **1936**. 775—81. Juni. Birmingham, Edgbaston, Univ.) Weingaertner.

Julius Meyer und **Wilhelm Taube**, *Kupfersalze von Aminosulfonsäuren.* $Cu(OH)_2$ wird in k. W. aufgeschlämmt u. dann mit Aminomethansulfosäure versetzt, bis es sich gerade löst. Aus der mit Hilfe eines Faltenfilters gereinigten blauen Lsg. wird mit Methanol dunkelblaues $Cu(H_2NCH \cdot SO_3)_2$ ausgeschieden, dem die nebenst. Formel zugeschrieben wird. Es ist in W. unl., scheint aber zu $Cu(H_2NCHSO_3)_2 \cdot 6\,Cu(OH)_2$ hydrolysiert zu werden.



Beim Versetzen einer Cu-Salzlsg. mit aminomethandisulfonsaurem K — $H_2N \cdot CH(SO_3K)_2$ — entsteht blaues $Cu[H_2N \cdot CH \cdot (SO_3K)SO_3]_2Cu$, das als n. Salz anzusprechen ist. Es entsteht auch aus $H_2N \cdot CH \cdot (SO_3H) \cdot (SO_3K)$ u. $Cu(OH)_2$. Seine wss. Lsg. ergibt, mit HgO geschüttelt, einen amorphen hellgrauen Nd., in dem Vff. $[Hg : N \cdot CH(SO_3K)(SO_3)]_2Cu$ vermuten. Mit Aminoäthansulfosäure entsprechende Cu-Verbb. zu bekommen, gelang nicht. Das Komplexbldg.-Vermögen nimmt von Aminomethansulfosäure über die Aminoäthansulfosäure zur Aminomethandisulfosäure ab. (Z. anorg. allg. Chem. **227**. 425—28. 26/6. 1936. Breslau, Univ., Allgem. chem. Inst., u. Techn. Hochsch.) Weingaertner.

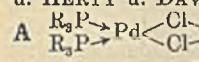
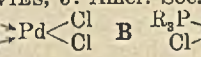
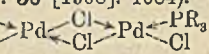
S. Katzoff und **R. Roseman**, *Pyridiniumvanadat.* Pyridiniumvanadat $(C_5H_6N)_3 \cdot V_5O_{14} \cdot H_2O$, kann aus einer 7%ig. Ammoniummetavanadatlsg. durch Zugabe von $^1/_5$ Vol. einer k. Mischung von Pyridin mit konz. HCl (2 : 1) u. Fällen mit dem gleichen Vol. A. gewonnen werden. Auch aus V_2O_5 mit Py u. H_2O_2 entsteht es. Die Substanz läßt sich aus W. leicht umkrystallisieren. Sie ist je nach der Krystallgröße heller oder dunkler orange. $d = 2{,}04$ (Pyknometer). Monokline Parallelepipede mit mitunter abgestumpften Kanten u. Ecken. Unl. in Py, A., A., Bzl., Aceton. Mit W. orange, gegen Lackmus saure Lsg. Auch geschmolzenes Phenol löst. An der Luft Gewichtsverlust, im geschlossenen Gefäß stabil. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 1785—86. Sept. 1936. Maryland, Baltimore, Johns Hopkins Univ., Chemical Lab.) Thilo.

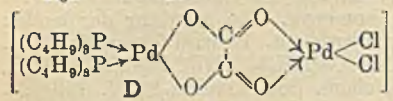
Frederick G. Mann und **Donald Purdie**, *Die Konstitution von komplexen Metallsalzen.* Teil IV. *Die Konstitution einiger überbrückter Dipalladiumderivate. Eine neue Art von Tautomerie.* (III. vgl. C. **1936**. I. 3290.) Die bei III. beschriebenen Phosphin- u. Arsinverbb. $(R_3P)_2PdCl_2$ u. $(R_3As)_2PdCl_2$ ergeben, wenn man sie in alkoh. Lsg. mit $(NH_4)_2PdCl_2$ kocht, eine neue Gruppe nichtionisierter Pd-Verbb. der Zus. R_3P, $PdCl_2$ bzw. R_3As, $PdCl_2$. Die letzteren können auch erhalten werden, wenn man die ursprüngliche Dichlorobisarsinverb. im Hochvakuum erhitzt:

$$2\,[(R_3As)_2PdCl_2] = [R_3As,\ PdCl_2]_2 + 2\,R_3As$$

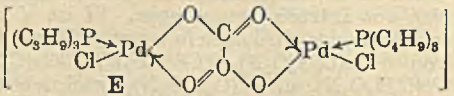
Die entsprechenden Dichlorobisphosphinverbb. dest. indessen unzers. Die erhaltenen Verbb. I $[(C_2H_5)_3PPdCl_2]_2$, II $[(C_3H_7)_3PPdCl_2]_2$, III $[(C_4H_9)_3PPdCl_2]_2$,

IV $[(C_5H_{11})_3PPdCl_2]_2$, V $[(CH_3)_3AsPdCl_2]_2$, VI $[(C_2H_5)_3AsPdCl_2]_2$, VII $[(C_3H_7)_3AsPdCl_2]_2$, VIII $[(C_4H_9)_3AsPdCl_2]_2$ u. IX $[(C_5H_{11})_3AsPdCl_2]_2$ zeigen die folgenden Eigg.: Sie besitzen dunklere Farbe u. haben einen höheren F. als die Ausgangsverbb. Die Mol.-Gew.-Beatst. ergeben, daß die einfache Formel zu verdoppeln ist. Außer der Trimethylarsinverb., die sehr hoch schm., haben sie alle einen scharfen F.: I 230°, II 189°, III 145°, IV 127°, VI 212°, VII 160°, VIII 128°, IX 108°. Die Krystalle sind homogen. Entsprechende Verbb. der Phosphin- u. Arsinreihe sind isomorph. III krystallisiert monoklin. $a:b:c = 1{,}62:1:1{,}10$; $\beta' = 74^1/_2{}^0$. Die Krystalle zeigen Pleochroismus u. gehören nach der Halbierung der Raumgruppe $C\,c$ oder $C\,2/c$ an. VIII ist mit III isomorph. Alle diese dargestellten Verbb. sind ziemlich beständig gegen Hitze u. in geschmolzenem Zustande gut haltbar. Wie die Chloroverbb., bilden auch entsprechende Jodide, Nitrite u. Thiocyanate Verbb. vom Typus $[(R_3P)PdX_2]_2$; Darst. von: X $[(C_4H_9)_3PPd(NO_2)_2]_2$, XI $[(C_4H_9)_3AsPdCl(SCN)]_2$, XII $[(C_4H_9)_3AsPd(SCN)_2]_2$, XIII $[(C_3H_7)_3AsPdCl(SCN)]_2$, XIV $[(C_3H_7)_3AsPd(SCN)_2]_2$, XV $[(C_4H_9)_3PPdCl(SCN)]_2$, XVI $[(C_4H_9)_3PPd(SCN)_2]_2$ mit den FF. 138, 101, 111, 151, 142, 142 u. 165°. Die bereits bekannten Phosphitesterderivv. $(RO)_3PPdCl_2$, vgl. Fink, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **115** [1892]. 176, sind vom selben Typus, u. es ist ihnen nach Vff. die doppelte Formel $[(RO)_3P,\ PdCl_2]_2$ zuzuschreiben (vgl. auch Rosenheim u. Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **43** [1905]. 35, u. Herty u. Davies, J. Amer. Soc. **30** [1908]. 1084). Vff. nehmen mit Werner u.

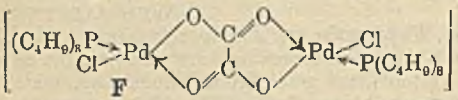
A  B  C 



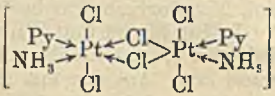
D

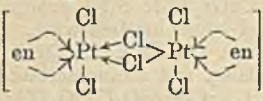


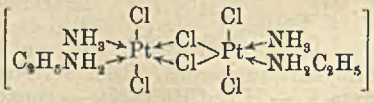
E

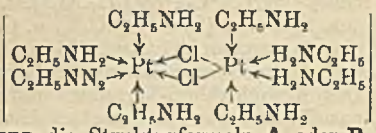


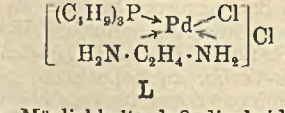
F

G 

H 

J 

K 

L 

Pfeiffer die Strukturformeln **A** oder **B** u. **C** an. Die Möglichkeit, daß die beiden Pd-Komplexe parallel gelagert sind, scheidet auf Grund räumlicher Überlegungen aus, die sich auch auf die Röntgenstrahlenunters. von V, u. darauf, daß bei paralleler Lagerung nur in einer bestimmten Stellung die Entstehung des Dichloromonooxalats XVII $[\{(C_4H_9)_3PPdCl\}_2C_2O_4]$, F. 185—186°, zu erklären wäre, begründen. Die Entscheidung darüber, welches die einzige Form ist, die im krystallisierten Zustand vorliegt, können Vff. noch nicht bringen, da Röntgenstrahlenanalysen noch nicht durchgeführt werden können. Das Verh. in organ. Lösungsmm. ergibt, daß in ihnen ein Gleichgewicht verschiedener Formen vorliegt. Aus III entsteht bei Zusatz von äquivalenten Mengen α,α'-Dipyridyl (Dipyr) in alkoh. Lsg. das ursprüngliche Dichlorophosphinpalladium $[\{(C_4H_9)_3P\}_2PdCl_2]$ u. $[DipyrPdCl_2]$. Die Arsinverb. verhält sich analog. Diese Rkk. bestätigen, daß die unsymm. Form **A** vorgelegen hat. Einen weiteren Beweis liefert die Rk. mit $K_2C_2O_4$, denn beim Erwärmen einer Suspension von III in wss. A. mit $K_2C_2O_4$ entsteht XVII, u. diese Verb. wird durch Dipyr in $[\{(C_4H_9)_3P\}_2PdCl_2]$ u. $[DipyrPd(OCO)_2]$ gespalten. Wenn III fein gepulvert mit gesätt. $NaNO_2$-Lsg. zur Rk. kommt, kann X erhalten werden, u. dieses reagiert mit Oxalat u. Dipyr analog wie das Chlorid unter Bldg. von XVIII $[\{(C_4H_9)_3PPd(NO_2)\}_2C_2O_4]$, F. 201—204° unter Zers., u. $[\{C_4H_9)_3P\}_2Pd(NO_2)_2]$ u. $[DipyrPd(NO_2)_2]$. Diese Rkk. bestätigen, daß bei III u. auch bei X die unsymm. Form entsprechend **A** vorgelegen hat. Beim Behandeln von VIII mit $NaNO_2$ entsteht nach Gleichung:

$[\{(C_4H_9)_3P\}_2PdCl_2PdCl_2] + 6\,KNO_2 = [\{(C_4H_9)_3P\}_2Pd(NO_2)_2] + K_2[Pd(NO_2)_4] + 4\,KCl$

das $[\{(C_4H_9)_3P\}_2Pd(NO_2)_2]$, ohne daß erst das X entsprechende Tetranitrit erhalten wird.

VIII reagiert mit 2 NH_4SCN unter Bldg. von XI. Daß in diesem die SCN-Radikale u. nicht die Cl-Atome die Brücke zwischen den zwei Pd-Atomen bilden, wird daraus geschlossen, daß das aus $[\{(C_4H_9)_3As\}_2PdCl_2]$ mit KSCN entstehende $[\{(C_4H_9)_3As\}_2 \cdot Pd(SCN)_2]$ sich leicht mit $(NH_4)_2PdCl_4$ zu XI kondensiert. Wenn man dieses mit überschüssigem KCNS behandelt, entstehen gleichzeitig XII u. $[\{(C_4H_9)_3As\}_2Pd(SCN)_2]$. Mit dem Phosphin III werden ähnliche Ergebnisse erhalten. Hier ist nur die XII entsprechende Verb. XIV so stabil, daß es nicht zur Bldg. der dem $[\{(C_4H_9)_3As\}_2Pd(SCN)_2$ entsprechenden Verb. kommt. Diese Rkk. sprechen alle dafür, daß III u. die entsprechenden Verbb. X u. VIII in der unsymm. Form vorkommen. Daß außerdem bei den Phosphinen die symm. Form B oder C vorliegen kann, ergibt sich aus den folgenden Rkk.: Wenn man eine k. alkoh. Lsg. von III mit 2 Äquivalenten Anilin, p-Toluidin oder Pyridin versetzt, so reagieren sie schnell, während die tiefe Farbe verblaßt unter Bldg. der betreffenden *Dichloromonophosphinmonoaminopalladiumverb.*, die beim Eindampfen bei Zimmertemp. in der theoret. Ausbeute erhalten wird. Darst. von XIX $[(C_4H_9)_3P(C_6H_5NH_2)Cl_2]$, F. 65—67°, u. XX $[(C_4H_9)_3P\{NH_2 \cdot C_6H_4(CH_3)\}Cl_2]$, F. 75°, für die Vff. das Mol.-Gew. kontrollieren. Mit den entsprechenden Arsinverbb. kann die analoge Spaltung vorgenommen werden. Die symm. Tetranitritoverb. X führt bei der Rk. mit 2 p-$C_6H_4(CH_3)NH_2$ zu XXI $[(C_4H_9)_3P(H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)(NO_2)_2]$, F. 86—88°. Behandelt man die Phosphinverb. III in k. Bzl. gel. mit überschüssigem NH_3, so entsteht $[\{(C_4H_9)_3P\}Pd(NH_3)_3]Cl_2$. Dieses ist wenig stabil u. erfährt an der Luft oder beim Erwärmen mit Aceton eine reversible Umwandlung in $[\{(C_4H_9)_3P\}Pd(NH_3)Cl_2]$, aus dem im Vakuum III wieder zurückgebildet wird. $[\{(C_4H_9)_3P\}Pd(NH_3)Cl_2]$ wurde früher irrtümlicherweise als Isomeres von III angesprochen. Wenn man das Arsin VIII entsprechend umsetzen will, erhält man indessen wieder einen Beweis für die unsymm. Struktur, denn diese Verb. gibt in Bzl. mit NH_3 ein weißes, amorphes, wasserlösliches ionisiertes Prod., in dem ein Gemisch von $[(NH_3)_4Pd]Cl_2$ u. dem unstabilen $[\{(C_4H_9)_3As\}_2 \cdot Pd(NH_3)_2]Cl_2$ vorzuliegen scheint. Wenn man dieses Gemisch mit NH_3 erwärmt, verliert das letztere NH_3 u. geht dabei in reversibler Rk. in das gelbe $[\{(C_4H_9)_3As\}_2PdCl_2]$ über u. in Lsg. Das $[(NH_3)_4Pd]Cl_2$ wandelt sich leicht reversibel in $[(NH_3)_2PdCl_2]$ um. — Äthylendiamin reagiert mit der symm. Form von III in k. alkoh. Lsg. unter Bldg. einer gelben Verb. mit ionisiertem Cl von vermutlich der Konst. XXII $[\{(C_4H_9)_3PPd\ enCl\}_2]$. Wenn man diese Verb. mit Cyclohexan, Aceton u. A. erhitzt, scheint sie sich so zu spalten, daß XXIII $[(C_4H_9)_3P\ enPdCl]Cl$, vgl. Formelbild L, F. 144—145°, entsteht. Aus diesem entsteht bei der Einw. von HCl leicht wieder die Tetrachlorverb. zurück. Wenn man dagegen in einer Bzl.-Lsg. arbeitet, entsteht die unsymm. Verb. XXII $[\{(C_4H_9)_3P\}_2PdCl_2Pd\ en_2]$, wahrscheinlich da vorher die unsymm. Form von III gebildet wird. Es zerfällt sehr leicht in $[(C_4H_9)_3P)_2PdCl_2]$ u. $[en_2Pd]Cl_2$. Wenn man von der entsprechenden Butylarsinverb. VIII ausgeht, entsteht in alkoh. Lsg. u. in Bzl.-Lsg. anscheinend intermediär die XXII entsprechende Verb.

Vff. weisen darauf hin, daß die Umsetzungen mit en auch so erklärt werden können, daß dieses in Komplexen an die Stelle eines die Brücke zwischen den Pd-Atomen bildenden Cl-Atomes tritt. — Die von **A. E. Finn** angestellte Unters. der Dipole gibt weitere Beweise für die Tautomerie der Verbb. Für III u. VIII werden in benzin. Lsg. bei 25°, die Dipolmomente 2,34 u. 2,52 Debye-Einheiten gefunden. Da diese Werte mit keinem Wert übereinstimmen, der nach Annahme einer der drei möglichen Konfigurationen zu erwarten wäre, nehmen Vff. an, daß ein Gleichgewicht zwischen B u. C oder allen drei Formen vorliegt. Bei XVII ergibt die Dipolmessung in Bzl. $\mu = 3{,}55$. Dieser Wert kann nach **Finn** nur mit einer Formel in Einklang gebracht werden, bei der die Oxalatgruppe die Brücke zwischen den Pd-Atomen bildet, entsprechend Formelbild D, E u. F. Nach Vff. sprechen indessen viele Eigg. gegen diese Formeln, u. es werden weiterhin für XVII u. $[DipyrPdC_2O_4]$ zu niedrige, noch nicht zu erklärende Mol.-Geww. gefunden. Für III, IV, VIII u. IX werden die Parachorwerte bestimmt. — Wenn man III in k. alkoh. Lsg. mit 1 Äquivalent C_2H_5SH behandelt, entsteht XXIV $[(C_4H_9)_3P)_2 \cdot PdClPdCl(SC_2H_5)]$, F. 151°, im festen Zustande in einheitlicher Form. Die Tetrachloropalladiumderivv. der aliphat. Sulfide sind schwer darzustellen u. unstabil. Wenn man die niederen Dichlorobisalkylsulfidpalladiumverbb. mit $(NH_4)_2PdCl_4$ kocht, entsteht metall. Pd. Mit den höheren Sulfidhomologen, z. B. dem n-Octylsulfidderiv., können den Phosphinverbb. analoge Kettenverbb. erhalten werden: XXV $\{(C_8H_{17})_2S\}_2Pd_2Cl_4$, F. 61°. Die Darst. entsprechender Sulfidverbb. des Pt gelang nicht, ebensowenig wie die gemischter Pd-Pt-Verbb. Daß die besprochene Tautomerie bei den Dipalladiumderivv. aufgefunden werden kann, erklären Vff. durch die verhältnismäßig schwache

koordinative Kraft des Pd. Sie schreiben nach den gefundenen Ergebnissen einer Reihe von komplexen Verbb. des Pd u. Pt, für die eine anscheinend abnorme Zus. u. meist die Koordinationszahl 5 gefunden wurde, u. denen allen eine tiefe Färbung eigen ist, Kettenstruktur mit Halogenbrücken zu. Beispiele: $(NH_3)(C_2H_5NH_2)PtBr_3$ (Jörgensen, J. prakt. Chem. **33** [1886]. 489) u. $(NH_3)PyPtCl_3$ (Drew, Pinkard, Wardlaw u. Cox, C. **1932**. II. 1408), das Vff. als G formulieren. Das von Drew, Pinkard, Preston u. Wardlaw (C. **1933**. I. 3549) beschriebene $(NH_3)_2PdCl_3$, das bei der Einw. von HCl u. H_2O_2 auf $[(NH_3)_2PdCl_2]$ entsteht, u. das von Tschugajew u. Tschernjajew (C. **1930**. I. 1916) beschriebene $(NH_3)_2Pd(OH)Cl_2$ werden analog aufgefaßt. en$PtCl_3$ (vgl. Drew u. Tress, C. **1936**. I. 978) u. $(NH_3)(C_2H_5NH_2)PtCl_3$ (vgl. Drew u. Head, C. **1934**. II. 1109) werden als H u. J formuliert. Dem $(C_2H_5NH_2)_4PtCl_3 \cdot 2\,H_2O$ (vgl. Wolffram, Dissertation, Königsberg 1900, u. Drew u. Tress, C. **1936**. I. 978) wird die Formel K zugeschrieben. Beweise für die Konst. dieser Pt-Verbb. können wegen ihrer Unlöslichkeit in den meisten Lösungsmm. u. wegen ihrer geringen Stabilität nicht erbracht werden. (J. chem. Soc. London **1936**. 873—90. Juli. Cambridge, Univ., Chem. Lab.) Weingaertner.

F. G. Mann und **D. Purdie**, *Eine neue Art von Isomerie zwischen komplexen Metallsalzen.* (Vgl. vorst. Ref.) (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **54**. 814—15. 6/9. 1935.) Weingaertner.

Prafulla Chandra Rây und **Nripendra Nath Ghosh**, *Komplexverbindungen des Iridiums.* Teil IV. (III. vgl. C. **1935**. I. 1850.) Vff. stellen I $[Ir \cdot (C_2H_5)_2S \cdot 5\,NH_3]_2(SO_4)_3 \cdot 2\,H_2O$ dar, indem sie $IrCl_3 \cdot 3\,(C_2H_5)S$ (gelbe Modifikation) im geschlossenen Rohr mit fl. NH_3 auf dem W.-Bad u. dann 3 Stdn. im Bombenofen auf 130—140° erwärmen. Das gebildete Diäthylsulfid wird mit Ä. entfernt. Die erhaltene Lsg. wird mit Ag_2SO_4-Lsg. versetzt, das entstandene AgCl abfiltriert u. die Lsg. dann auf dem W.-Bad u. darnach über H_2SO_4 im Vakuum konz. I wird mit A. mehrere Male aus W. umgefällt. Mit $BaCl_2$ kann sein SO_4'' vollständig gefällt werden. Nach der Unters. der molekularen Leitfähigkeit scheint die Verb. in Lsg. teilweise hydrolysiert zu sein. Vff. nehmen an, daß es sich bei dem stark hygroskop., nicht zu untersuchenden Salz, das sie bei der Darst. von $IrCl_3 \cdot (C_2H_5)_2S \cdot 2\,NH_3$ u. $[IrCl \cdot 5\,NH_3]Cl_2$ aus dem gelben $IrCl_3 \cdot 3\,(C_2H_5)S \cdot$ u. NH_3 bei 140° in den Mutterlaugen erhalten, um das entsprechende Chlorid, nämlich II $[Ir \cdot (C_2H_5)_2S \cdot 5\,NH_3]Cl_3$ handelt. — Wenn Vff. das gelbe $IrCl_3 \cdot 3\,(C_2H_5)_2S$ auf dem W.-Bad mit NH_3 behandeln, kommen sie zu dem neuen Ammin III $[IrCl_3 \cdot 2\,(C_2H_5)_2S \cdot NH_3]$. — Bei der Einw. von $(C_2H_5)_2S$ auf Ammoniumchloroiridiat werden die Verbb. $IrCl_3 \cdot 3\,(C_2H_5)_2S$, gelb, $IrCl_3 \cdot 3\,(C_2H_5)_2S$, rot, u. $Ir_2Cl_5 \cdot 4\,(C_2H_5)_2S$ dargestellt. Aus Chlf. krystallisiert das rote $IrCl_3 \cdot 3\,(C_2H_5)_2S$ in schönen, roten Krystallen als IV $IrCl_3 \cdot 3\,(C_2H_5)_2S \cdot CHCl_3$ aus. Diese geben ihr Chlf. bei gewöhnlicher Temp. schnell ab u. wandeln sich dabei in eine rot-weiße, opalisierende M. um, wobei auch etwas von der gelben Form entsteht. (J. Indian chem. Soc. **13**. 138—40. Febr. 1936. Calcutta, Univ. College of Science. Chem. Lab.) Weingaertner.

Karl Gleu und **Karl Rehm**, *Luteo- und Purpureosalze des Rutheniums. Ruthenammine.* 1. Es werden die Luteosalze I $[Ru(NH_3)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 5\,H_2O$, II $[Ru(NH_3)_6]SO_4 \cdot HSO_4$ u. die Purpureosalze III $[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_2$ u. IV $[Ru(NH_3)_5Br]Br_2$ beschrieben. Die Luteosalze sind wie beim Rh farblos. Sie sind sehr beständig, werden von Säuren nur schwer angegriffen. Verd. Mineralsäuren rufen selbst bei stundenlangem Kochen keine Veränderung hervor u. die Lsg. bleibt auch beim Kochen mit konz. HNO_3 farblos. In konz. H_2SO_4 lösen sich die Salze farblos auf, beim Erwärmen Zers. des Komplexes. Kochende HCl löst zunächst unverändert, beim Weiterkochen scheidet sich ein gelber Nd. von III aus. Mit konz. HBr geht die Abspaltung eines HCl langsamer vor sich. Unter der Einw. von Alkali verändern sich die Luteosalze sowohl in Lsg., als auch beim trockenen Verreiben. Es entstehen NH_3-ärmere Verbb., die charakterist. Farbrkk. liefern, wenn man sie nachfolgend mit konz. HCl behandelt. Es entsteht eine tiefblaue Substanz, die in saurer Lsg. als Redoxindicator zu verwenden ist, denn Oxydationsmittel (auch Br u. Fe'''-Salze) verursachen augenblicklich Entfärbung, die mit Reduktionsmitteln rückgängig gemacht werden kann. Bei Verwendung konz. HBr u. H_2SO_4 statt HCl entsteht „Rutheniumblau". Wenn man die mit Alkali veränderten Luteosalzlsgg. mit konz. HNO_3 kocht, färbt sich die Lsg. zunächst rot u. dann über violett blau. — Kocht man schwach alkal. Luteosalzlsgg. längere Zeit, so tritt Rotfärbung auf (Rutheniumrot). Die Rk. ist sehr empfindlich, aber auch mit den Purpureosalzen herbeizuführen. Das Rutheniumrot ist gegen Säuren nicht beständig, Alkalizusatz bewirkt bei Zimmertemp. keine Veränderung. Wie Jodid, Oxalat, Pyro-

phosphat, Chromat, Dichromat, Ferro- u. Ferricyanid u. Perchlorat geben Luteosalze wl. Ndd. I gibt von den 5 Molen H_2O 4 Mole leicht ab; die Krystalle verwittern schon an der Luft. Das letzte Mol H_2O wird oberhalb 150° (200°) abgespalten, während gleichzeitig 2 NH_3 abgegeben werden. Durch Umkrystallisieren von I aus verd. H_2SO_4 entsteht II in schwach gelb gefärbten Nadeln. Das saure H-Atom kann mit $^1/_{10}$-n. NaOH titriert werden. — III ist intensiv gelb, IV orangerot. Die Purpureosalze sind in saurer Lsg. sehr stabil. Mit konz. HCl findet bei 150° im Bombenrohr keine Veränderung statt; bei 200° setzt weitgehende Abspaltung von NH_3 ein. Mit Alkalien verändern sich die Purpureosalze schnell. Die alkal. Purpureosalzlsgg. liefern im Gegensatz zu den entsprechenden Lsgg. der Luteosalze keine Blaufärbung. Mit überschüssigem NH_3 gehen die Purpureosalze leicht in Lsg.; die entstehenden Hydroxosalze konnten noch nicht isoliert werden. Beim Erwärmen mit HBr entsteht in der mit NH_3 behandelten Lsg. von III das IV. Bei vorsichtigem Ansäuern der ammoniakal. Lsg. erhält man sl., weiße Krystalle, die ihrem Verh. nach die Roseosalze $[Ru(NH_3)_5 H_2O]^{3+}$ zu sein scheinen. Beim Erwärmen mit HCl entsteht wieder das Purpureosalz. Das Rotwerden der schwach alkal. Purpureosalzlsgg. beim Erwärmen setzt schneller u. bei geringer Alkalität ein als bei den Luteosalzen (Rutheniumrot). Man stellt III dar, indem man I 1—2 Stdn. am Rückflußkühler mit konz. HCl kocht. In bezug auf die Krystallform ist es den Purpureosalzen anderer Metalle ähnlich; in k. W. wl., in h. W. ll., in HCl swl. Die Umwandlung des Luteosalzes durch HCl in das Purpureosalz geht hier leichter von statten als bei dem entsprechenden Co-Salz, schwerer als bei der Cr-Verb. Die Umwandlung des Luteosulfates durch HBr in das Purpureobromid geht weniger gut. — Das magnet. Verh. dieser Ru-Ammine entspricht den theoret. Erwartungen. Die Verbb. sind paramagnet. mit einem Molmoment von rund zwei Bohrschen Magnetonen. — Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß sämtliche Elemente zwischen der Cr- u. Co-Gruppe zur Bldg. derartiger Ammine befähigt sind. (Z. anorg. allg. Chem. **227**. 237—48. 28/5. 1936. Jena, Univ. Chem. Inst.) Weing.

Alexander King, Inorganic preparations: a systematic course of experiments. London: Murby 1936. (176 S.) 5 s. 6 d.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

A. J. Mikei, *Zur Geochemie der Naturgläser.* (Vgl. C. **1932**. II. 3215.) Die Gasbldg. in Obsidianen ist auf Kontaktautokatalyse mit Magnetit als Katalysator zurückzuführen, bei Bimssteinen, die aus derselben Lava entstanden sind, bewirken die Gase eine schwächer saure Natur als sie bei den Obsidianen vorliegt. Der hypergenet. Übergang von Naturgläsern in natürliche Al-Silicate von der Art der Tone ist außer vom Vf. auch von anderen Autoren bestätigt worden. (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wssesojusnogo Mendelejewskogo Ssjesda po teoretitscheskoi i prikladnoi Chimii] **2**. Teil 1. 451—56. 1935.) R. K. Müller.

N. J. Besborodko, *Die Radioaktivität der krystallinen Gesteine der Ukraine und die Verbreitung von Mineralien mit seltenen Elementen in diesen.* Die Unters. der Radioaktivität von ukrain. Graniten aus den Vorkk. von Shitomir, Schepetowka, Sinojewsk u. Berditschew ergibt ein Alter von 390—1265 Millionen Jahren. Vereinzelt finden sich Mineralien mit einem Geh. an selteneren Elementen, wie Wiikit, Zirkon, Auerbanit, Beckelith usw., auch Feldspat mit einem Geh. an Ba, Sr, Rb u. Cs. (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wssesojusnogo Mendelejewskogo Ssjesda po teoretitscheskoi i prikladnoi Chimii] **2**. Teil 1. 611—13. 1935.) R. K. Müller.

Eppler, *Neue Untersuchungen an Edelsteinen.* Sammelreferat über Unterss. an Edelsteinen. (Dtsch. Goldschmiede-Ztg. **39**. 365—66. 29/8. 1936.) Enszlin.

T. F. Iljinski und **I. F. Iljinski**, *Schwefel aus dem Gebiete Woronesh.* Vf. berichtet über Funde von freiem S im Woroneshgebiet, der in Form von pulverigen einfachen u. kombinierten Sekretionen in den fluvioglacialen Ablagerungen vorliegt. Das Vork. ist ganz unbedeutend. Die Bldg.-Weise des freien S im Erz wird diskutiert. (Acta Univ. Voronegiensis [russ.: Trudy Woroneshskogo gossudarstwennogo Universiteta] **8**. Nr. 2. 33—38. 1935.) v. Füner.

A. L. Ljubimow, *Die Schwefellager in der UdSSR.* (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wssesojusnogo Mendelejewskogo Ssjesda po teoretitscheskoi i prikladnoi Chimii] **2**. Teil 1. 319—36. 1935.) Klever.

H. G. Byers, K. T. Williams und **H. W. Lakin**, *Selen auf Hawai und sein vermutlicher Ursprung in V. St. A.* Es wird auf das Vork. von Se in vulkan. Gasen u. Gesteinen aufmerksam gemacht u. eine Hypothese über die Se-Vorkk. in V. St. A. gegeben. (Ind. Engng. Chem. **28**. 821—23. 1936.) Drews.

H. Lehl, *Böhmit und Bayerit.* Der Vf. kommt auf Grund einer krit. Durchsicht über die Literatur der *Aluminiumhydroxyde* zu dem Ergebnis, daß vier definierte krystallisierte Formen existieren, u. zwar 1. *Diaspor* $Al{<}^{O}_{OH}$, 2. *Böhmit* $Al{<}^{O}_{OH}$, 3. *Bayerit* $Al(OH)_3$ u. 4. *Gibbsit* $Al(OH)_3$. Durch Entwässerung geht 1. in α-Korund, 2.—4. in γ-Korund über. Die Stabilität von 2.—4. steigt von Böhmit über Bayerit nach Gibbsit. (J. physic. Chem. **40**. 47—54. 1936.) Gottfried.

W. H. George, *Oberflächenfiguren auf einem Diamant.* Mkr. Unters. der Oktaederfläche eines *Diamanten* von Sierra Leona mit 750-facher Vergrößerung ergab, daß außer den in gewöhnlicher Größe auftretenden bekannten dreieckigen Figuren solche auftreten, deren Dimensionen sehr klein waren. Die Orientierung war die gleiche wie bei den gewöhnlichen Figuren, die Kantenlänge der gerade noch mikroskop. auflösbaren Dreiecke nur 1,3 μ. Diese Dimensionen stimmen etwa überein mit den hypothet. Dimensionen, die man bei Mosaikkrystallen zu erwarten hätte. (Nature, London **138**. 616. 641. 10/10. 1936. Sheffield, Univ., Phys. Labor.) Gottfried.

Tasaburô Yamaguti, *Elektronenbeugung am Vivianit.* Mittels Elektronenbeugung wird festgestellt, daß das monokline einseitig flächenzentrierte Gitter des Vivianits ($Fe_3P_2O_8 \cdot 8\,H_2O$) folgende Dimensionen besitzt: $a = 9{,}99_7$ Å, $b = 13{,}37$ Å, $c = 4{,}69_6$ Å, $\beta = 104^0\,16'$. Der Grenzwert des inneren Potentials bei höheren Reflexionsordnungen wurde zu 10,0 V bestimmt. (Proc. physic.-math. Soc. Japan [3] **18**. 372—79. Aug. 1936. Osaka Imperial University, Physical Institute, Faculty of Science. [Orig.: engl.]) Boer.

Rudolf Wager, *Die Entwicklung der Anschauungen über die Kalisalzvorkommen der Rheinebene.* (Kali, verwandte Salze, Erdöl **30**. 161—65. 171—74. 15/9. 1936. Heidelberg.) Pangritz.

K. Hoehne und **W. E. Petrascheck**, *Der Arsengehalt einiger obercarbonischer und rotliegender Sedimente in Mittelschlesien und Böhmen.* Die obercarbon. Schiefertone u. Kohleneisensteine enthalten 0,01—0,03% As. In den rotliegenden Gesteinen wurden Arsengehh. von 0,01—0,11% gefunden. Eine Ausnahme macht ein dunkelbrauner Fe_2O_3-reicher Kupferschiefer mit Fischresten mit 0,74% As. (Chem. d. Erde **10**. 475—78. 1936.) Enszlin.

Th. G. Sahama (Sahlstein), *Die Regelung von Quarz und Glimmer in den Gesteinen der finnisch-lappländischen Granulitformation.* (Bull. Commiss. géol. Finlande Nr. **113**. 119 Seiten. Mai 1936. [Orig.: dtsch.]) Enszlin.

N. Kurajew, *Die Quarz-Cerussitzone des Miassgebietes mit sulfidischen Erzeinschlüssen.* Vf. berichtet über geolog. Unterss. der Au-Lagerstätten im Tal des Flusses Miass mit dem Ergebnis, daß das Vork. nicht alluvialen, sondern eluvialen Charakter aufweist u. entwickelt daraus die Möglichkeiten der Erschließung neuer Au-Erzgebiete großer Ausdehnung. (Soviet Gold Min. Ind. [russ.: Ssowjetskaja Solotopromyschlennost] **1935**. Nr. 8. 22—25.) v. Füner.

O. Scarpa, *Die Möglichkeit der Auffindung für die Herstellung korrosionsfester Legierungen notwendiger seltener Mineralien in Abessinien.* Das reichliche Vork. vulkan. Gesteine in Abessinien legt die Möglichkeit nahe, unter den darin enthaltenen Pegmatiten solche mit einem Geh. an Nb zu finden, das nach neueren amerikan. Unterss. als Zusatz von ca. 1% zur Verbesserung korrosionsfester Legierungen verwendet wird. (Ric. sci. Progresso tecn. Econ. naz. [2] **7**. II. 88—89. Juli 1936. Mailand, Techn. Hochschule.) R. K. Müller.

A. L. Koslow, *Über die Zusammensetzung des Naturgases in der Erdkruste und die Bedeutung des Naturgases für verschiedene Gebiete der Geologie.* Vf. bespricht die vorhandenen Angaben über die Zus. von Naturgasen, die nicht nur als freie Gase (Naturgasquellen), sondern im W. oder Erdöl gel. auf die Oberfläche befördert werden. Aus der Zus. dieser Gase, besonders aus den Gehh. an Edelgasen läßt sich das Alter u. der Kreislauf des W. in der Erdrinde ableiten. Durch systemat. Erforschung der in gel. Form auftretenden Gase kann die Auffindung von Naturgasquellen, sowie von Erdölvork. wesentlich erleichtert werden. Nicht weniger wichtig ist das Studium der natürlichen Gasvork. für den Kohlen- u. Erzbergbau. (Problems Soviet Geol. [russ.: Problemy ssowjetskoi Geologii] **1936**. 656—75. Aug.) v. Füner.

D. Organische Chemie.

D_1. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

Austin M. Patterson, *Nomenklatur von heterocyclischen Verbindungen.* Teilweise Antwort auf die von Aeschlimann (C. **1936**. II. 3283) aufgeworfenen Fragen betreffend die Bezifferung von heterocycl. Verbb. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **55**. 787. 9/10. 1936. Yellow Springs, Ohio, Antioch Coll.) Behrle.

M. J. Timmermans und **Hennaut-Roland**, *Arbeiten aus dem Internationalen Bureau für physikalisch-chemische Standardsubstanzen.* VII. *Untersuchung der physikalischen Konstanten von zwanzig organischen Verbindungen.* (VI. vgl. C. **1934**. II. 1277.) Vff. bestimmen die physikal. Konstanten von 20 organ. Verbb.: *n-Pentan.* $Kp._{760}$ 36,10°. E. —129,1°. Krit. Lsg.-Temp. in Nitrobenzol 24,5°. $D.^0_4$ 0,645 43; $D.^{15}_4$ 0,631 14; $D.^{30}_4$ 0,616 07. He_{rot}^{15} = 1,358 22; H_α^{15} = 1,358 62; He_{gelb}^{15} = 1,360 51; $He_{grün}^{15}$ = 1,364 01; H_β^{15} = 1,364 95; $He_{violett}^{15}$ = 1,367 63. — *n-Heptan.* $Kp._{760}$ 98,35°. E. —90°. $D.^0_4$ 0,700 48; $D.^{15}_4$ 0,687 85; $D.^{30}_4$ 0,675 22. He_{rot}^{15} = 1,387 72; H_α^{15} = 1,388 06; He_{gelb}^{15} = 1,390 19; $He_{grün}^{15}$ = 1,393 98; H_β^{15} = 1,394 95; $He_{violett}^{15}$ = 1,397 97. — *Glykol.* $Kp._{760}$ 197,85°. E. —12,6°. $D.^0_4$ 1,127 63; $D.^{15}_4$ 1,117 10; $D.^{30}_4$ 1,106 64. He_{rot}^{15} = 1,430 56; H_α^{15} = 1,430 92; D^{15} 1,433 12; He_{gelb}^{15} = 1,433 28; $He_{grün}^{15}$ = 1,437 32; H_β^{15} = 1,438 31; $He_{violett}^{15}$ = 1,441 46. — *Glycerin.* $D.^{15}_4$ 1,264 43; $D.^{20}_4$ 1,26134; $D.^{30}_4$ 1,255 12. He_{rot}^{15} = 1,472 75; H_α^{15} = 1,473 19; D^{15} 1,475 47; He_{gelb}^{15} = 1,475 63; $He_{grün}^{15}$ = 1,480 09; H_β^{15} = 1,481 26; $He_{violett}^{15}$ = 1,484 50. — *Diäthylsulfid.* $Kp._{760}$ 92,10°. E. —103,3°. $D.^0_4$ 0,855 99; $D.^{15}_4$ 0,841 02; $D.^{30}_4$ 0,826 07. He_{rot}^{15} = 1,442 08; H_α^{15} = 1,442 53; D^{15} 1,445 50; He_{gelb}^{15} = 1,445 67; $He_{grün}^{15}$ = 1,451 18; H_β^{15} = 1,452 55; $He_{violett}^{15}$ = 1,456 99. — *Formamid.* E. +2,55°. $D.^{15}_4$ 1,137 56; $D.^{20}_4$ 1,133 40; $D.^{30}_4$ 1,124 83. He_{rot}^{15} = 1,440 52; H_α^{15} = 1,445 65; D^{15} 1,449 11; He_{gelb}^{15} = 1,449 28; $He_{grün}^{15}$ = 1,455 74; H_β^{15} = 1,457 54; $He_{violett}^{15}$ = 1,462 53. — *Fluorbenzol.* $Kp._{760}$ 84,85°. E. —41,9°. $D.^0_4$ 1,048 63; $D.^{15}_4$ 1,030 91; $D.^{30}_4$ 1,013 14. He_{rot}^{15} = 1,463 38; H_α^{15} = 1,464 12; D^{15} 1,468 37; He_{gelb}^{15} = 1,468 53; $He_{grün}^{15}$ = 1,476 53; H_β^{15} = 1,478 65; $He_{violett}^{15}$ = 1,485 22. — *Benzylchlorid.* $Kp._{760}$ 179,35°. E. —39,2. $D.^0_4$ 1,118 75; $D.^{15}_4$ 1,104 26; $D.^{30}_4$ 1,089 77. He_{rot}^{15} = 1,535 70; H_α^{15} = 1,536 38; D^{15} 1,541 24; He_{gelb}^{15} = 1,541 50; $He_{grün}^{15}$ = 1,551 90; H_β^{15} = 1,554 07; $He_{violett}^{15}$ = 1,561 90. — *Benzylalkohol.* $Kp._{760}$ 205,45°. E. —15,3°. $D.^0_4$ 1,060 95; $D.^{15}_4$ 1,04927; $D.^{30}_4$ 1,037 65. He_{rot}^{15} = 1,537 13; H_α^{15} = 1,537 83; D^{15} 1,542 59; He_{gelb}^{15} = 1,542 85; $He_{grün}^{15}$ = 1,552 62; H_β^{15} = 1,555 08; $He_{violett}^{15}$ = 1,562 72. — *Anisol.* $Kp._{760}$ 153,80°. E. —37,5°. $D.^0_4$ 1,012 43; $D.^{15}_4$ 0,998 58; $D.^{30}_4$ 0,984 62. He_{rot}^{15} = 1,513 89; H_α^{15} = 1,514 78; D^{15} 1,519 64; He_{gelb}^{15} = 1,519 87; $He_{grün}^{15}$ = 1,529 72; H_β^{15} = 1,532 35; $He_{violett}^{15}$ = 1,540 15. — *Acetophenon.* $Kp._{760}$ 202,00°. E. +19,6°. $D.^{15}_4$ 1,032 36; $D.^{20}_4$ 1,028 10; $D.^{30}_4$ 1,019 47. He_{rot}^{15} = 1,530 03; H_α^{15} = 1,530 75; D^{15} 1,536 31; He_{gelb}^{15} = 1,536 57; $He_{grün}^{15}$ = 1,547 88; H_β^{15} = 1,550 80; $He_{violett}^{15}$ = 1,559 93. — *Benzoesäuremethylester.* $Kp._{760}$ 199,50°. E. —12,4°. $D.^0_4$ 1,107 67; $D.^{15}_4$ 1,093 34; $D.^{30}_4$ 1,079 01. He_{rot}^{15} = 1,513 64; H_α^{15} = 1,514 55; D^{15} 1,519 24; He_{gelb}^{15} = 1,519 50; $He_{grün}^{15}$ = 1,529 63; H_β^{15} = 1,532 27; $He_{violett}^{15}$ = 1,540 11. — *Benzoesäureäthylester.* $Kp._{760}$ 212,45°. E. —34,7°. $D.^0_4$ 1,064 98; $D.^{15}_4$ 1,051 12; $D.^{30}_4$ 1,037 18. He_{rot}^{15} = 1,502 26; H_α^{15} = 1,502 91; D^{15} 1,507 48; He_{gelb}^{15} = 1,507 74; $He_{grün}^{15}$ = 1,517 04; H_β^{15} = 1,519 26; $He_{violett}^{15}$ = 1,526 72. — *Benzonitril.* $Kp._{760}$ 191,10°. E. —13,8°. $D.^0_4$ 1,022 75; $D.^{15}_4$ 1,009 48; $D.^{30}_4$ 0,996 28. He_{rot}^{15} = 1,524 44; H_α^{15} = 1,525 26; D^{15} 1,530 56; He_{gelb}^{15} = 1,530 82; $He_{grün}^{15}$ = 1,541 80; H_β^{15} = 1,544 61; $He_{violett}^{15}$ = 1,553 26. — *Anilin.* $Kp._{760}$ 184,40°. E. —6,1°. $D.^0_4$ 1,039 05; $D.^{15}_4$ 1,026 13; $D.^{30}_4$ 1,013 17. He_{rot}^{15} = 1,580 79; H_α^{15} = 1,581 79; D^{15} 1,588 72; He_{gelb}^{15} = 1,588 98; $He_{grün}^{15}$ = 1,603 33; H_β^{15} = 1,606 86; $He_{violett}^{15}$ = 1,618 54. — *Methylanilin.* $Kp._{760}$ 196,25°. $D.^0_4$ 1,002 16; $D.^{15}_4$ 0,990 18; $D.^{30}_4$ 0,978 22. He_{rot}^{15} = 1,565 90; H_α^{15} = 1,566 76; D^{15} 1,573 67; He_{gelb}^{15} = 1,573 92; $He_{grün}^{15}$ = 1,588 10; H_β^{15} = 1,591 81; $He_{violett}^{15}$ = 1,603 65. — *Dimethylanilin.* $Kp._{760}$ 194,15°. E. +2,45°. $D.^0_4$ 0,972 32; $D.^{15}_4$ 0,960 12; $D.^{30}_4$ 0,948 04. He_{rot}^{15} = 1,553 09; H_α^{15} = 1,554 04; D^{15} 1,560 83; He_{gelb}^{15} = 1,561 09; $He_{grün}^{15}$ = 1,575 31; H_β^{15} = 1,578 66; $He_{violett}^{15}$ = 1,590 53. — *o-Toluidin.* $Kp._{760}$ 200,40°. E. —16,4°. $D.^0_4$ 1,015 31; $D.^{15}_4$ 1,002 79; $D.^{30}_4$ 0,990 37. He_{rot}^{15} = 1,567 62; H_α^{15} = 1,568 53; D^{15} 1,574 86; He_{gelb}^{15} = 1,575 12; $He_{grün}^{15}$ = 1,588 23; H_β^{15} = 1,591 46; $He_{violett}^{15}$ = 1,602 18. — *m-Toluidin.* $Kp._{760}$ 203,40°. E. —31,25°. $D.^0_4$ 1,005 15; $D.^{15}_4$ 0,993 02; $D.^{30}_4$ 0,980 96. He_{rot}^{15} = 1,562 93; H_α^{15} = 1,563 84; D^{15} 1,570 21; He_{gelb}^{15} = 1,570 47; $He_{grün}^{15}$ = 1,583 46; H_β^{15} = 1,586 72; $He_{violett}^{15}$ = 1,597 29. — *Nitrobenzol.* $Kp._{760}$ 210,80°. E. +5,70°. $D.^0_4$ 1,223 05;

$D.^{15}_4$ 1,208 24; $D.^{30}_4$ 1,193 41. He_{rot}^{15} = 1,546 83; H_α^{15} = 1,547 85; D^{15} 1,554 57; He_{gelb}^{15} = 1,554 83; $He_{grün}^{15}$ = 1,569 47; H_β^{15} = 1,573 25; $He_{violett}^{15}$ = 1,585 66. — Ferner werden $d\,t/d\,p$, die Ausdehnungskoeff., die Mol.-Refrr. u. -Dispersionen, $d\,n/d\,t$, die Viscositäten u. die Oberflächenspannungen der genannten Verbb. bestimmt. (J. Chim. physique **32**. 501—26. 589—617. 1935.) Gaede.

Franz Karl Münzberg, *Austauschversuche mit Dioxybenzolen und schwerem Wasser.* Die Austauschgeschwindigkeiten des Wasserstoffs in *Orcin*, *Resorcin* u. *Hydrochinon* werden gemessen. Beim Resorcin werden die beiden Hydroxylwasserstoffe fast augenblicklich ausgetauscht; 2 Wasserstoffatome des Kerns werden durch Ketoenol-Umlagerung mit meßbarer Geschwindigkeit ausgetauscht, während die beiden letzten Kernwasserstoffe nur sehr langsam reagieren. Dasselbe gilt für Orcin. Beim Hydrochinon werden alle 4 Kernwasserstoffe nur langsam u. gleich schnell ausgetauscht. Beim Hydrochinon ist keine Ketisierung nachgewiesen. Die Bindungsverhältnisse im aromat. Kern dieser Verbb. werden diskutiert. Dem aromat. Ring des Resorcins u. Orcins werden 3 verhältnismäßig starre Doppelbindungen zugeschrieben, dem Ring im Hydrochinon dagegen eine andere Struktur. Vf. nimmt an, daß die beiden C-Atome, an denen die OH-Gruppen sitzen, keine Doppelbindungen aufweisen. (Z. physik. Chem. Abt. B. **33**. 39—46. Juni 1936. Prag, Deutsche Univ., Physikal.-Chem. Inst.) Salzer.

Franz Karl Münzberg, *Austauschversuche mit Trioxybenzolen und schwerem Wasser.* Bei *Pyrogallol*, *Natriumgallat* u. *Phloroglucin* wird die Austauschgeschwindigkeit der H-Atome gemessen. Die Substanzen wurden in schwerem W. gel. u. nach bestimmten Zeiten die Abnahme der D_2O-Konz. im W. interferometr. bestimmt (Fehler: $\pm$ 0,2%). Beim Pyrogallol geht der Austausch etappenweise vor sich, mit verschiedenen Geschwindigkeiten. Die 3 Hydroxylwasserstoffe werden unmeßbar schnell ausgetauscht. Der Austausch der Kernwasserstoffe verläuft langsamer. Jedes dieser 3 Wasserstoffatome hat eine charakterist. Austauschgeschwindigkeit. Bei Pyrogallol beträgt der D_2O-Geh. des W. in % der Anfangskonz., wenn Pyrogallol u. W. in molekularem Verhältnis gemischt sind, nach den Zeiten:

0	0,1	0,75	5,5	6	9	27	32,6 Stdn.
100	40,1	37,9	35,2	33,6	33,0	31,8	75 %
	98	174	293	366	466	1085 Stdn.	
	32,3	31,2	30,7	30,0	29,6	29,0 %	

Die daraus berechneten, für die 3 H-Atome charakterist. Austauschgeschwindigkeiten sind bei 50° 0,3, 0,0025, 0,00007. Bei Na-Gallat wurde ein analoger Verlauf des Austausches nachgewiesen. Die letzte, langsamste Phase fehlt hier. Bei Phloroglucin werden alle Wasserstoffatome verhältnismäßig rasch ausgetauscht. Es wird festgestellt, daß Kernwasserstoffe, die zu OH-Gruppen orthoständig stehen, sehr schnell ausgetauscht werden. Es wird daraus geschlossen, daß neben der Enol- noch eine Ketoform existiert u. daß im aromat. Kern dieser Verbb. Doppelbindungen vorkommen. Speziell beim Pyrogallol u. Na-Gallat spricht der Verlauf des Austausches dafür, daß zwischen den C-Atomen des Kerns abwechselnd 2 verschiedene Bindungsarten vorkommen, welche mit bestimmter Geschwindigkeit ihre Plätze vertauschen können. Es wird berechnet, daß beim Pyrogallol u. Na-Gallat die Doppelbindungen nach einer mittleren Verweilzeit von $1{,}4 \cdot 10^6$ sec einmal umklappen. (Z. physik. Chem. Abt. B. **33**. 23—38. Juni 1936. Prag, Deutsche Univ., Physikal.-Chem. Inst.) Salzer.

H. Erlenmeyer und **A. Epprecht**, *Zur Kenntnis der Phenyl-d_5-carbonsäure.* Für die *Phenyl-d_5-carbonsäure* (vgl. C. **1936**. II. 1880) wurde die molare Verbrennungswärme bei 15° zu 761,380 $\pm$ 1 kcal bestimmt. Für Benzoesäure ist Q = 771,400 kcal. Die Bildungswärmen aus den Elementen sind 106,12 kcal für Phenyl-d_5-carbonsäure u. 91,0 kcal für Benzoesäure. Daraus ergibt sich für jede C-D-Bindung ein Mehr von 3,02 kcal gegenüber der C-H-Bindung. Die gemessenen Normalaciditätspotentiale sind für Phenyl-d_5-carbonsäure 205,7 $\pm$ 0,3 MV, für Benzoesäure 205,6 $\pm$ 0,3 MV. Der Ersatz von H- durch D-Atome in der Benzoesäure hat also keinen nennbaren Einfluß auf die saure Gruppe. (Helv. chim. Acta **19**. 1056—59. 1/10. 1936. Basel, Anst. f. anorgan. Chemie.) Salzer.

H. Erlenmeyer und **H. Schenkel**, *Über das asymmetrische Kohlenstoffatom HDCR′R″.* III. *Zur Kenntnis der Phenyl-d_5-phenylessigsäure.* (II. vgl. C. **1936**. I. 4893.) Durch Einw. von Bzl.-d_6 auf eine opt.-akt. l-Phenylbromessigsäure in Ggw. von Zn-Staub erhielten Vff. eine Phenyl-d_5-phenylessigsäure vom F. 144°. Das Prod. erwies sich als opt.-inakt., sowohl bei der fraktionierten Krystallisation mit Morphin wie auch

bei Verwendung von Strychnin als akt. Hilfsstoff. (Helv. chim. Acta **19**. 1169—70. 1/10. 1936. Basel, Anstalt f. anorgan. Chemie.) Weibke.

H. Erlenmeyer, H. Schenkel und **A. Epprecht**, *Untersuchung der Racemisierungsreaktion mit Deuterium als Indicator.* Löst man *l-Mandelsäure* in D_2O bei 60° auf u. bringt sie durch Abkühlen wieder zur Krystallisation, so werden 2 H-Atome gegen D-Atome ausgetauscht. Bei 60° tritt keine Racemisierung der Mandelsäure ein. Erhitzt man die Lsg. von l-Mandelsäure in D_2O 51 Stdn. auf 140°, wobei Racemisierung eintritt, so werden ebenfalls 2 H-Atome gegen D ausgetauscht. Mit diesem Ergebnis kann man zwischen der von A. Werner einerseits u. von McKenzie andererseits entwickelten Anschauung über den Mechanismus der Racemisierung entscheiden. Nach der von McKenzie vertretenen Ansicht, die einen direkten Zusammenhang zwischen Racemisierung u. Ketoenol-Umlagerung sieht, müßte bei der obigen Racemisierung erwartet werden, daß 3 H-Atome durch D ersetzt werden:

$$>C{=}C<^{OH} + DOD \rightleftharpoons >C{=}C<^{OD} + HOD$$

$$>C{=}C<^{OD} \rightleftharpoons >\overset{D}{C}-C\ll^{O}$$

Wahrscheinlicher scheint die von A. Werner entwickelte Anschauung zu sein, nach der durch die Schwingungen der Substituenten in der Molekel gegeneinander, in extremen Fällen die Energie ausreicht, um die Potentialschwelle zwischen den beiden Gleichgewichtslagen zu überwinden. Im Falle der Kohlenstofftetraeder würde als Zwischenstufe eine Konfiguration erreicht, bei der die Substituenten in einer Ebene liegen u. von der aus die Antipoden mit gleicher Wahrscheinlichkeit gebildet werden. In alkal. Lsg. erhält man bei der Racemisierung einen Austausch von mehr als 2 H-Atomen, doch nicht von 3 Atomen. Man muß annehmen, daß hier unter dem Einfluß des Alkalis eine vom Racemisierungsvorgang vollständig unabhängige Ketoenol-Umlagerung herläuft. (Helv. chim. Acta **19**. 1053—56. 1/10. 1936. Basel, Anst. f. anorgan. Chemie.) Salzer.

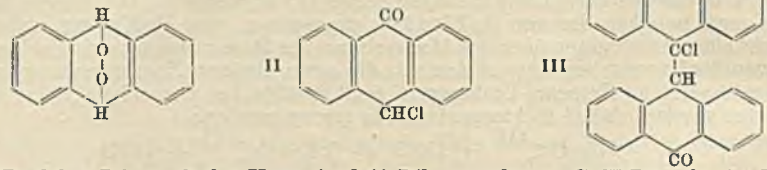
Colin W. Whittaker, Frank O. Lundstrom und **James H. Shimp**, *Das Sytem Magnesiumsulfat-Harnstoff-Wasser bei 30°.* Vff. untersuchen das System im Hinblick auf die $MgSO_4$-Bldg. in harnstoffhaltigen Kunstdüngern. Die Löslichkeit von $MgSO_4$ betrug bei 30° 28,42%, von Harnstoff 57,0%. Die Isotherme bei 30° weist 3 Äste auf, die den stabilen festen Phasen $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$, $MgSO_4 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot 3\,H_2O$ u. $CO(NH_2)_2$ entsprechen. Andere feste Phasen wurden nicht beobachtet. Merkwürdigerweise wird die $MgSO_4$-Löslichkeit über ein Konz.-Gebiet 0—21% Harnstoff nicht verändert. Gemische, die der Zus. von $MgSO_4 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot 3\,H_2O$ entsprechen, gehen zunächst vollständig in Lsg. u. fallen erst nach andauerndem Rühren als Krystallmehl von der Zus. des Komplexes aus. Große Krystalle des Komplexes konnten nicht erhalten werden. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 1975—77. 9/10. 1936. Washington, U. S. A., D. A., U. S. A., Bureau Chem. Soils.) Meckbach.

Kenneth C. Bailey und **John Hilton**, *Das System Nitrobenzol-Schwefelsäure-Wasser.* Es wurden die Löslichkeitsbeziehungen zwischen Nitrobenzol-H_2SO_4-W. bei 17° untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabellenform zusammengestellt. Bei der Vers.-Temp. ist Nitrobenzol u. H_2SO_4 in allen Verhältnissen mischbar. (J. chem. Soc. London **1936**. 1571. Okt. Dublin, Trinity College.) Gottfried.

Jesse P. Greenstein, *Über eine Beziehung zwischen der Dissoziationskonstante substituierter aliphatischer Säuren und dem Abstand der dissoziierenden von der substituierenden Gruppe.* Vf. rechnet in bestimmter Weise den Abstand l aus von der Mitte der Carboxylgruppe zur Mitte einer Dipolgruppe (OH, NH_2, Cl, Br, J, COOH), die verschiedene Stellungen (α-, β- usw. Stellung) innerhalb einer genügend langen Fettsäure einnimmt. Er setzt dann die l^2-Werte an die Stelle von d in die Formel $pK = pK\infty + S\,(1/d)$ (Mac Innes) ein, in welcher pK den Wert der Dissoziationskonstante der Säure, $pK\infty$ u. S für einen bestimmten Substituenten Konstanten darstellen. Die lineare Abhängigkeit des pK von $1/l^2$ findet sich durch die vorliegenden Daten ausgezeichnet bestätigt. Die Werte der Konstanten werden mitgeteilt. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 1314—16. 7/7. 1936. Boston, Mass., Harvard Medical School, Abt. für Phys. Chem.) Martin.

Charles Dufraisse und **Marcel Gérard**, *Dissoziierbare organische Oxyde und Anthracenstruktur. Eigenschaften des Photooxyanthracens.* (Vgl. C. **1936**. I. 533.) Photooxyanthracen (I) macht aus KJ die 1 Atom O entsprechende Menge J frei; die

Rk. ist indessen komplizierter als nach diesem einfachen Mengenverhältnis anzunehmen wäre. — Der Oxydationsgrad von I entspricht dem des Anthrahydrochinons oder dessen Desmotropem, dem Oxanthron. Tatsächlich kann man von I aus Derivv. dieser Verbb. erhalten. I gibt mit HCl *Chloranthron* (II). Dieses geht schon bei 100°, beim F. (165°) momentan in *10-Chlordianthron* (III) (F. 235°) über. Der von Matthews (C. **1926**. I. 2690) der Verb. II zugeschriebene F. (225°) ist also in Wirklichkeit der von



III. HBr führt I je nach der Konz. in *9,10-Dibromanthracen* $C_{14}H_8Br_2$ oder in *Bromanthron* (analog II) über. Die Halogenanthrone lassen sich leicht in *Oxanthron* u. besonders in *10-Methoxyanthron* (F. 103—104°) überführen; 10-Methoxyanthron läßt sich zum Nachweis der Halogenanthrone anwenden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **202**. 1859—61. Juni 1936.) Ostertag.

H. E. Mahncke und **W. Albert Noyes jr.**, *Photochemische Untersuchungen.* XXII. *Der Einfluß der Strahlung von der Wellenlänge 1980—1860 Å auf cis- und trans-Dichloräthylen.* (XXI. vgl. C. **1936**. I. 1365.) Gasförmiges *cis-* u. *trans-Dichloräthylen* werden mit dem Licht eines in Luft brennenden Aluminiumfunkens bestrahlt. Es wird die Veränderung eines in das belichtete Gas eingebrachten Silberbleches beobachtet u. die photochem. Bldg. von freiem Chlor u. Chlorwasserstoff ohne u. mit Zusatz von H_2 untersucht. Bei der photochem. Rk. wird eine kleine Menge eines Polymerisationsprod. gebildet, welches fast denselben Chlorgeh. aufweist wie Dichloräthylen. Die Diskussion der Beobachtungen u. die Tatsache, daß es sich bei der die Strahlung absorbierenden Bande um eine kontinuierliche Absorption handelt, lassen darauf schließen, daß der wichtigste Primärprozeß in der Bldg. freier Cl-Atome (u. wahrscheinlich C_2H_2Cl-Radikale) besteht. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 932—33. 5/6. 1936. Providence, R. J., Brown Univ., Metcalf Chem. Lab.) Martin.

John P. Howe und **W. Albert Noyes jr.**, *Photochemische Untersuchungen.* XXIII. *Die photochemische Zersetzung von Acetondampf bei 1900 Å. Ein Vergleich mit der Zersetzung bei längerer Wellenlänge.* (XXII. vgl. vorst. Ref.) Das photochem. Verh. des *Acetondampfes* bei Belichtung mit Aluminiumfunkenlicht von etwa 1900° Å Wellenlänge wird einer eingehenden Unters. unterworfen. Die Quantenausbeute wird in einem weiten Druckbereich ohne u. mit Zusätzen von CO_2, N_2 u. C_2H_6 bestimmt. Sie ist in ziemlich weiten Grenzen unabhängig von der Lichtintensität u. steigt mit fallendem Druck bis etwa zum Werte 0,65; sie steigt ferner bei Zusatz von N_2 u. CO_2 u. etwas weniger bei C_2H_6; angeregte Quecksilberatome wirken im selben Sinne. Fluorescenz konnte nicht beobachtet werden, ein Umstand, der die Erklärung der niedrigen Quantenausbeute bei niedrigen Drucken erschwert. Im übrigen kann jedoch ein die gesamten Beobachtungen in plausibler Weise darstellendes kinet. Bild der Bruttork. $(CH_3)_2CO = C_2H_6 + CO$, um die es sich fast ausschließlich handelt, gegeben werden. Die photochem. Zers. mit Licht $\lambda = 3000$ Å u. mit Licht $\lambda = 1900$ Å sowie die verschiedenen spektroskop. Tatsachen werden an Hand von Betrachtungen der Potentialflächen u. -kurven des vereinfachten Acetonmoleküls diskutiert. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 1404—12. 5/8. 1936. Providence, R. J., Brown Univ., Metcalf Chemical Lab.) Martin.

K. Weber, *Über die katalysierte Photoreduktion von Küpenfarbstoffen.* (Vgl. auch v. Euler, Hellström u. Brandt, C. **1936**. II. 2147; Weber, C. **1932**. I. 1197.) Eine 0,001%ig. wss. Lsg. von *Thionin* mit einem Zusatz von 0,0075 Mol $FeSO_4$ u. 0,01 Mol H_2SO_4 pro Liter wird im Lichte der Bogenlampe innerhalb 1—2 Sek. völlig ausgebleicht, im Dunkeln kehrt die Farbe innerhalb 1—2 Sek. wieder zurück (Temp. 10°, bei höherer Temp. verläuft die Ausbleichung langsam u. unvollständig). Bei Farbstoffen mit negativerem Normalredoxpotential als Thionin (*Methylenblau, Nilblau, Phenosafranin, Neutralrot*) verläuft der Vers. unter den oben genannten Bedingungen negativ. Verwendet man aber statt $FeSO_4$ eine Verb. mit stärker negativem Redoxpotential, wie $K_4Fe(CN)_6$, so läßt sich auch Methylenblau photochem. reduzieren, nicht dagegen die

anderen genannten Farbstoffe. Vf. gibt eine Erklärung für die Befunde auf Grund der Annahme, daß den durch Lichtabsorption angeregten Farbstoffmolekülen (F*) positiveres Redoxpotential zukommt als den unangeregten Farbstoffmolekülen (F). Neben dem n. Redoxsystem Farbstoff-Leukobase (F-Le) ist dann in der belichteten Lsg. noch das System F*-Le vorhanden, dessen Normalpotential sich von dem des n. Redoxsystems genau um den Betrag unterscheidet, der der durch Lichtabsorption aufgenommenen Energie entspricht. (Naturwiss. **23**. 849—50. 1935. Agram [Zagreb], Univ., Techn. Fak.) Willstaedt.

R. H. Gillette und **Albert Sherman**, *Die Natur der Wasserstoffbindung.* I. *Assoziation in Carbonsäuren.* Die Frage, „auf welche Weise sind organ. Verbb. bei gewöhnlicher Temp. assoziiert", wird auf wellenmechan. Grundlage am Beispiel der Ameisensäure behandelt, da für diese die Assoziationswärme bekannt ist. Das der Rechnung zugrunde gelegte Modell nimmt die beiden COOH-Gruppen in einem ebenen, achtgliedrigen Ring an, wie dies von Latimer u. Rodebush (J. Amer. chem. Soc. **42** [1920]. 1419) vorgeschlagen, von Pauling u. Brockway (C. **1934**. II. 2064) durch Elektronenbeugung gezeigt worden ist. Die Aufgabe wird in der üblichen Weise als Problem von acht Elektronen mit Spinentartung behandelt. Die Potentialkurve hat die für die Rk. $2\,R{\cdot}COOH \rightarrow R{-}C\langle^{OHO}_{OHO}\rangle C{-}R$ zu erwartende Form, das Minimum entspricht einem stabilen Dimeren. Berechnet ergeben sich: Aktivierungsenergie 4,8 kcal u. die Reaktionswärme 23,8 kcal (ΔE gemessen 14,1 kcal), r berechnet = 1,94 Å, gemessen = 2,67 Å. Die Abweichung von Rechnung u. Experiment dürfte vor allem in der Vernachlässigung möglicher polarer Terme in der Rechnung zu suchen sein. Man muß daher mindestens drei Arten der Wasserstoffbindung als möglich annehmen, nämlich: $X^-H^+X^-$, X—HX u. XH—X. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 1135—39. 7/7. 1936. Univ. of Wisconsin. Physical-Chemical Lab.) Pruckner.

R. H. Gillette und **Farrington Daniels**, *Der Assoziationseffekt im ultraroten Absorptionsspektrum der Essigsäure.* Das Ultrarotspektrum von Essigsäuredampf (Partialdruck 19 mm) wurde von 1100—10 000 cm^{-1} bei 25 u. 172° ausgemessen. Es ergeben sich fünf Banden ohne merkliche Rotationsfeinstruktur. Zwei davon, 2985 cm^{-1} u. 1296 cm^{-1} erleiden durch die Temperaturänderung keine wesentliche Verschiebung, die Bande 1190 cm^{-1} wird lediglich intensiver. Die Banden 1740 cm^{-1} u. 1435 cm^{-1} werden dagegen bei höherer Temp. nach 1786 bzw. 1398 cm^{-1} verschoben. Vff. ordnen sie daher den einfachen bzw. assoziierten Molekülen zu. An der Bande der Carbonylgruppe 1740 cm^{-1} wird bei Zwischentemp. eine kontinuierliche Verschiebung gemäß der allmählichen Depolymerisation beobachtet. Die Zuordnung der Banden zu den Molekülschwingungen führen Vff. zu der Annahme, daß, wie (vgl. vorst. Ref.) für die Ameisensäure ausgeführt, die Assoziation durch eine Wasserstoffbindung, bei ringförmiger Anordnung der Carbonylgruppen erfolgt. (J. Amer. chem Soc. **58**. 1139—42. 7/7. 1936.) Pruckner.

R. H. Gillette, *Die Beeinflussung des Ultrarotspektrums der Essigsäure durch Substitution.* Acht verschiedenen Substituenten, in die Essigsäure eingeführt, erzeugen folgende Bandenverschiebungen: *Essigsäure* 2941, 1721, 1435 cm^{-1}; *Monochloressigsäure* 2950, 1736, 1433 cm^{-1}; *Dichloressigsäure* 3049, 1751, 1428 cm^{-1}; *Trichloressigsäure* 3030, 1764, 1416 cm^{-1}; *Monobromessigsäure* 2976, 1730, 1447 cm^{-1}; *Monojodessigsäure* 2992, 1721, 1441 cm^{-1}; *Dimethylessigsäure* 2907, 1715, 1433 cm^{-1}; *Trimethylessigsäure* 2907, 1704, 1433 cm^{-1}; *Diäthylessigsäure* 2910, 1706, 1433 cm^{-1}. Von diesen Frequenzen ist, unter Berücksichtigung des Assoziationseffektes, die erste der Valenzschwingung C—H zuzuordnen, die beiden anderen den Schwingungen des von zwei Einzelmolekülen gebildeten Ringes. Alle Messungen sind bei 25° in Tetrachlorkohlenstofflsg. ausgeführt. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 1143—44. 7/7. 1936.) Pruckner.

A. B. F. Duncan, **Victor R. Ells** und **W. Albert Noyes jr.**, *Das Absorptionsspektrum des Methyläthylketons.* Das Absorptionsspektrum von gasförmigem *Methyläthylketon* ist bei Zimmertemp. im Spektralbereich vom Sichtbaren bis ca. 780 Å untersucht worden. Zur Erklärung der verschiedenen Absorptionsgebiete müssen vier oder fünf verschiedene Elektronenanregungszustände herangezogen werden. Dazu kommen noch (vielleicht abstoßende) Anregungszustände, die Vff. für das Auftreten des kurzwelligen Kontinuums verantwortlich machen. Die Banden im Gebiet 1975 bis 1883 Å können einem einzigen Elektronenübergang zugeordnet werden, wenn man drei Schwingungsfrequenzen im oberen Zustand annimmt. Die Arbeit schließt mit einer kurzen Diskussion des Spektrums im Zusammenhang mit dem Acetonspektrum.

(J. Amer. chem. Soc. **58**. 1454—56. 5/8. 1936. Providence, R. I., Brown Univ., Metcalf Chem. Lab.) Martin.

O. Redlich und **W. Stricks**, *Streuspektrum des Deuterobromoforms.* Aufnahme des Ramanspektrums von 94%ig. $CDBr_3$, das aus Bromat u. schwerer Kalilauge hergestellt ist. Das Spektrum wird an Hand einer früher abgeleiteten Beziehung zwischen den Schwingungsfrequenzen isotoper Moleküle erörtert u. das Auftreten eines Falles zufälliger Entartung sichergestellt. Ferner wird die Zuordnung der Ramanlinien von PH_3 u. PD_3 überprüft u. angenommen, daß die Frequenzen 1115 (PH_3) u. 550 (PD_3) zu verschiedenen Schwingungen gehören u. die bei PH_3 noch fehlende Linie zwischen 550 u. 780, die bei PD_3 fehlende Linie zwischen 790 u. 1115 liegt. (Mh. Chem. **67**. 328 bis 331. März 1936. Wien, Techn. Hochsch., Inst. f. phys. Chem.) E. Müller.

Yeu Ki Heng, *Beiträge zur Chemie der Kupfertartrate.* Die Unters.-Methode besteht darin, daß die Komponenten, die die Kupfer-Weinsäureverb. bilden sollen, in gel. Form in verschiedenen Mischungsverhältnissen zusammengegeben u. die mit Hg-Linien im Sichtbaren beobachteten Drehungswerte der resultierenden Lsgg. als Funktion der Verhältnisse aufgetragen werden. Die für gewisse Mischungsverhältnisse auftretenden Maximal- u. Minimalwerte der Drehung glaubt Vf. als Anzeichen für das Auftreten von Verbb. im entsprechenden Verhältnis der Komponenten betrachten zu dürfen. Orientierende Verss. an den Systemen:

$$TH_2 + Cu(OH)_2;\quad THNa + Cu(OH)_2 \text{ u. } TNa_2 + Cu(OH)_2$$

(T = Weinsäurerest $C_4H_4O_6$; $Cu(OH)_2$ dargestellt aus $CuSO_4 + 2\,NaOH$ in der Mischung) bestätigen diese Auffassung immerhin insofern, als von den nach obiger Methode als in Lsg. stabil erachteten Kombinationen: $1\,TH_2 \cdot 1\,CuO$; $1\,TH_2 \cdot 1\,CuO \cdot 1\,NaOH$; $1\,TH_2 \cdot 2\,CuO \cdot 1\,NaOH$; $1\,TH_2 \cdot 2\,CuO \cdot 2\,NaOH$ die beiden ersten tatsächlich bereits präparativ dargestellt sind. Aus entsprechenden Verss. mit *Tartramidsäure*, $CONH_2 \cdot (CHOH)_2 \cdot COOH$, u. *Tartramid*, $CONH_2 \cdot (CHOH)_2 \cdot CONH_2$, wird auf die Existenz folgender Kombinationen in Lsg. geschlossen: $2\,T'HNH_2 \cdot 1\,Cu(OH)_2$; $T'HNH_2 \cdot 1\,Cu(OH)_2 \cdot 2\,NaOH$; $2\,T''(NH_2)_2 \cdot 1\,Cu(OH)_2 \cdot x\,NaOH$ ($T' = T - 1O$; $T'' = T - 2O$; $x = 2$—4). Für die „Verbb." $2\,T''(NH_2)_2 \cdot 1\,Cu(OH)_2 \cdot 2\,NaOH$ u. $2\,T''(NH_2)_2 \cdot 1\,Cu(OH)_2 \cdot 2\,NH_3$ wird zwischen 4600 Å u. 6600 Å Drehung u. Zirkulardichroismus gemessen. Die Darst. krystallisierter Tartramidsäure über das gut krystallisierende Ca-Salz mit $6\,H_2O$ wird beschrieben. Aus Beobachtungen des Drehungsverlaufs bei der Verseifung von *Weinsäuredimethylester* mit $CuSO_4 + NaOH$ will Vf. auf das wenigstens vorübergehende Auftreten der folgenden „Verb." schließen: $T(CH_3)_2 \cdot CuO \cdot x\,NaOH$ u. $THCH_3 \cdot CuO \cdot x\,NaOH$. Die Arbeit enthält sogar genauere Konst.-Angaben über die vom Vf. vertretenen Verbb. (Bull. Soc. chim. France [5] **3**. 993—1004. Juni 1936. Paris, Lab. d'Enseignement phys. à la Sorbonne.) Martin.

Yeu Ki Heng, *Das Drehungsvermögen des Weinsäuredimethylesters: Einfluß des Lösungsmittels, der Temperatur und von Neutralsalzen.* Es wird sehr ausführlich untersucht, wie das opt. Drehungsvermögen von *Weinsäuredimethylester* beeinflußt wird durch die Konz. in wss. Lsg., durch die darin stattfindende Verseifung, durch Neutralsalze, die der wss. Lsg. zugesetzt werden, durch die Änderung der Temp. dieser sowie der Lsgg. in einer Reihe organ. Lösungsmm. u. schließlich durch Thoriumchlorid u. Ferrisulfat. Die Drehung (meist für die 3 Hg-Linien bestimmt) wird durch Neutralsalz immer erniedrigt; maßgebend für die Größe des Effektes ist das Kation, dessen Wrkg. innerhalb einer Gruppe des period. Systems der Elemente mit dem Atomgewicht ansteigt. Der Temp.-Einfluß ist besonders bei $CaCl_2$-Zusatz groß. Die $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$- u. $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Salze erhöhen das Drehungsvermögen. Es wird Mutarotation beobachtet, die sich teils durch Verseifung des Esters, teils durch Bldg. von Komplexsalzen erklärt. Letztere erfahren noch eine besondere Unters., ohne daß jedoch wesentliche Ergebnisse erzielt werden. Die Ergebnisse in organ. Lösungsmm. sind analog den für den Diäthylester vorliegenden Beobachtungen. (Bull. Soc. chim. France [5] **3**. 1004—19. Juni 1936.) Martin.

Jean-Paul Mathieu und **Jacques Perrichet**, *Optische Eigenschaften einiger Halogenderivate von Campher.* Ausführliche Arbeit der C. **1936**. I. 750 referierten Mitteilung. (J. Physique Radium [7] **7**. 138—40. März 1936. Univ. Sorbonnes.) Gössl.

G. W. Stewart, *Weiterer Vergleich der Röntgenbilder von p-Azoxyanisol in flüssig-krystalliner und flüssiger Phase.* Neue Experimente über die Röntgenstreuung von krystallin-fl. u. fl. p-Azoxyanisol zeigen, daß die krystallin-fl. Phase mehr geordnet ist als die fl., daß die Strukturen aber ähnlich sind. Die krystallin. Fl. besteht aus Anhäufungen cybotakt. Gruppen. Ein Temp.-Gradient in der krystallin-fl. Phase

bewirkt eine Orientierung der Schwärme senkrecht zu der Richtung des Wärmeflusses. (Bull. Amer. physic. Soc. **10**. No. 7. 18. 12/12. 1935. Iowa, Staats-Univ.) Büssem.

W. de Braaf und **L. S. Ornstein**, *Über die Lichtzerstreuung des krystallinisch-flüssigen p-Azoxyanisols.* Es wird zunächst für krystallin.-fl. *p-Azoxyanisol* die Lichtdurchlässigkeit als Funktion der Temp. u. der angelegten magnet. Feldstärke gemessen, wobei unter Lichtdurchlässigkeit das Verhältnis der Intensität des im anisotropen Zustand durchgelassenen Lichtes zu der des im isotropen Zustand durchgelassenen Lichtes mal 100 verstanden wird. Es wurde gefunden, daß ohne Magnetfeld die Änderung der Durchlässigkeit gering ist; erst über 125° nimmt sie etwas ab. Bei einem Feld von 300 Gauß nimmt die Durchlässigkeit mehr ab u. wird größer bei 600 Gauß, um von 1600 Gauß an konstant zu bleiben. Festgestellt wurde ferner, daß der Absorptionskoeff. der kystallin.-fl. Phase nicht gleich ist dem der isotrop-fl. Phase. Messungen mit polarisiertem Licht ergeben, daß in einem longitudinalen Feld die Durchlässigkeit von der Schwingungsrichtung unabhängig ist. Im transversalen Feld ist die Durchlässigkeit am kleinsten, wenn die Schwingungsrichtung des Lichtes parallel mit der Feldrichtung verläuft, am größten, wenn sie senkrecht dazu steht. Alle experimentellen Beobachtungen lassen sich zwanglos auf Grund der Schwarmtheorie von Ornstein deuten. (Kolloid - Beih. **44**. 427 — 75. 15/10. 1936. Utrecht, Univ., Physikal. Inst.) Gottfried.

John Iball, *Die Krystallstruktur von kondensierten Ringverbindungen.* IV. *Fluoren und Fluorenon.* (III. vgl. C. **1936**. II. 3293.) Im Gegensatz zu den Angaben von Hengstenberg u. Mark (C. **1930**. I. 3669) wurden bei der Krystallisation aus A. rhomb. (nicht monokline) Krystalle von *Fluoren* erhalten (dünne Platten parallel {0 0 1}). Die aus Dreh-, Schwenk- u. Goniometeraufnahmen ermittelten Identitätsperioden ($a = 8{,}47$, $b = 5{,}70$, $c = 18{,}87$ Å) sind nahezu dieselben wie die von Hengstenberg u. Mark bestimmten. — Der Elementarkörper enthält 4 Moll. $C_{13}H_{10}$. Die Aufklärung der Struktur wurde unter Annahme von C_{2v}^{9} — *Pna* als Raumgruppe durchgeführt. Zunächst wurde angenommen, daß das Mol. eben ist (was sicher unzutreffend ist), u. die Grundzüge einer Struktur abgeleitet, die mit den magnet. u. opt. Eigg. der Verb. im Einklang ist. Dann wurden die Reflexintensitäten der wichtigsten Ebenen berechnet, woraus sich ergab, daß die Bzl.-Ringe um 20° gegen den Fünferring geneigt sind. Die ermittelte Struktur, die nur annähernd richtig ist (die Intensitäten wurden visuell geschätzt!), spricht für die Existenz von Stereoisomeren bei Fluorenderivv. u. außerdem von opt. Isomeren bei unsymm. substituierten Fluorenen. — *Fluorenon.* Das von Groth angegebene Achsenverhältnis wurde umgeändert in $c : a : b = 0{,}5808 : 1 : 0{,}7788$, um Übereinstimmung mit Fluoren zu haben. Aus Drehkrystall-, Schwenk- u. Goniometeraufnahmen wurden folgende Werte erhalten: $a = 16{,}00$, $b = 12{,}50$, $c = 18{,}63$ Å. Der rhomb. Elementarkörper schließt 16 Moll. $C_{13}H_8O$ ein. Raumgruppe Q_h^{15} — *P b c a*. Die strukturellen Möglichkeiten ließen sich durch Vergleich mit Fluoren einengen, u. es ließ sich zeigen, daß die Orientierung der Moll. ähnlich wie in Fluoren sein muß. — Im Verlauf der Unters. wurden auch Messungen an Krystallen (beider Verbb.) gemacht, die Verunreinigungen enthielten. Merkliche Änderungen in den Identitätsperioden oder den Reflexintensitäten wurden nicht gefunden. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineralog., Petrogr.] **94**. 397—409. Aug. 1936. London, Royal Cancer Hospital [Free], Res. Inst.) Skaliks.

P. A. Thiessen und **J. Stauff**, *Nachtrag zu der Arbeit „Feinbau und Umwandlungen krystallisierter Alkalisalze langkettiger Fettsäuren".* Mitteilung, daß die in der ersten Arbeit (vgl. C. **1936**. II. 2123) angegebene quadrat. Form zu ändern ist. An den dort gezogenen Schlußfolgerungen wird nichts hierdurch berührt. (Z. physik. Chem. Abt. A. **177**. 398. Okt. 1936. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie.) Gottfried.

Clifford Holley und **Seymour Bernstein**, *Röntgenstrahlenbeugung an einem Film mit gezählten Molekülla gen.* Es wurden Röntgenspektralaufnahmen mit CO-Strahlung an einem auf einer Glasplatte befindlichen Film von *Bariumstearat* hergestellt, der 301 Molekülla gen enthielt. In dem Film liegen abwechselnde Lagen mit ihren Endgruppen gegeneinander u. bilden so eine reflektierende Ebene. Der Abstand zweier solcher Lagen wurde opt. zu etwa 48,8 Å festgestellt. Das Verhältnis der drei ersten Ordnungen der *W-L*-Linien ergab sich zu 100 : 28 : 31. Die Interferenzen waren nicht sehr scharf; die Reflexion der *M*-Strahlung zeigte dagegen sehr gute Schärfe. (Physic. Rev. [2] **49**. 403. 1936. Chicago, Ryerson, Physical Lab., Univ.) Gottfried.

Katharine B. Blodgett, *Filme durch aufeinanderfolgende Ablagerung monomolekularer Schichten auf eine feste Fläche.* (Vgl. C. **1934**. I. 2562.) Vf. gibt eine Methode an, mit der man auf den Oberflächen fester Stoffe ein-, zwei- oder mehrmolekulare Schichten von fettsauren Salzen herstellen kann: Auf einer Lsg., die z. B. Ca-Salze enthält, wird ein monomolekularer Fettsäurefilm (Stearinsäure) hergestellt. Wenn der p_H der Lsg. größer als 5,0 ist, liegt ein Ca-Stearatfilm vor. Bei kleineren p_H-Werten besteht der Film aus saurem Ca-Stearat bzw. Stearinsäure. In die Fl. taucht eine Glasplatte, die langsam gehoben u. gesenkt werden kann. Wenn die Platte langsam (5—10 cm/Min.) aus der Lsg. ($p_H > 7{,}5$) herausgezogen wird, scheidet sich auf der Platte ein orientierter monomolekularer Ca-Stearatfilm mit den $(—COO)_2Ca$-Gruppen zum Glas gerichtet ab. Die Geschwindigkeit, mit der sich der Film bildet, ist von 3 Faktoren abhängig: p_H, Ca-Konz. u. Temp. Bei diesen Verss. ist entscheidend, daß der Ca-Stearatfilm stets unter dem gleichen Druck gehalten wird; dies wird durch Zugabe eines Tropfens Castoröl oder Oleinsäure erreicht. Diese Stoffe bedecken die freien Stellen der W.-Oberfläche u. üben auch auf den Stearatfilm stets den gleichen Druck aus. Nachdem ein einmol. Film hergestellt ist, können durch wiederholtes Senken u. Heben der Platte, nun mit etwas größerer Geschwindigkeit, weitere monomolekulare Filme (bis 200) abgelagert werden. Es werden Y- u. X-Filme unterschieden. Die ersteren bestehen aus Schichten, deren $(COO)_2Ca$-Gruppen abwechselnd zum bzw. vom Glas gelagert sind. In den X-Filmen sind die Moll. alle gleich gelagert; sie werden nur gebildet, wenn die Glasplatte in die Lsg. eingetaucht wird u. ferner nur bei den Ca- u. Mg-Salzen in alkal. Lsgg. Die Verss. wurden mit den Ca-, Mg-, Sr-, Ba-, Pb- u. Zn-Salzen der Palmitin- u. Stearinsäure u. mit den freien Säuren durchgeführt. Abgelagert wurden die Filme auf Glas, Cr, Ni, Cu, Fe, Ag u. Pt-Oberflächen. Die Filme zeigen mit weißem Licht lebhafte Interferenzfarben, sogar eine einmol. Schicht kann auf Cr mit polarisiertem Licht gesehen werden. Die Dicke der Filme wurde opt. durch Interferenz des reflektierten monochromat. Lichtes gemessen; die Methode wird vom Vf. ausführlich beschrieben. Man erhält auf diese Weise Werte für die Dicke der einzelnen Filme, die etwas größer sind als die röntgenograph. für ein Fettsäuremolekül bestimmte Länge. Weitere Unterss. betreffen den Einfluß der Temp. auf die Ausbldg. der Filme. Der F. der Ba-Stearatfilme zeigt daß Filme aus einer Lsg. vom $p_H = 8{,}5$ wahrscheinlich aus neutralem Stearat, aus einer Lsg. vom $p_H = 6{,}9$ aus saurem Stearat bestehen. (J. Amer. chem. Soc. **57**. 1007—22. 1935. Schenectady, New York, Res. Lab., General Electric Comp.) Juza.

Irving Langmuir und **Vincent J. Schaefer**, *Zusammensetzung von Fettsäurefilmen auf Wasser, das Calcium- oder Bariumsalze enthält.* Vff. stellen, wie von Blodgett (vgl. vorst. Ref.) angegeben, monomolekulare Fettsäurefilme her, die sich auf einer W.-Oberfläche befinden; dem W. sind Ca- u. Ba-Salze zugesetzt. Wenn das mit Ca- oder Ba-Salzen (Konz. 10^{-4}) versetzte W. stark alkal. ist ($p_H = 11$), besteht der Film aus beinahe reinen neutralen Seifen; wenn es sauer ist ($p_H = 3$), aus freien Fettsäuren. Bei dem $p_H = 5{,}1$ für Ca u. 6,6 für Ba bestehen die Filme zur Hälfte aus den neutralen Seifen. Durch das Eintreten der Metalle in die Fettsäuren werden die physikal. Eigg. der Filme sehr geändert. Es wird dadurch die Steifheit der Filme u. die Leichtigkeit, mit der multimol. Filme auf Metall oder Glas gebildet werden können, erhöht. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 284—87. 6/2. 1936. Schenectady, New York, Res. Lab., General Electric Company.) Juza.

Hans M. Cassel, *Vermutliche Dimensionen der Seifenmoleküle, abgeleitet aus Oberflächenspannungsmessungen.* Du Noüy, ferner Washburn u. Berry (vgl. C. **1935**. I. 3522) hatten mit der Ringmethode in der Oberflächenspannung-Konz.-Kurve für Natriumpalmitatlsgg. drei Minima u. ebensoviele Maxima gefunden u. die Ansicht ausgesprochen, daß die drei Minima kondensierten Filmen auf der W.-Oberfläche entsprechen; diese Filme sollen nach den drei Dimensionen der adsorbierten Fettsäuremoleküle orientiert sein. Vf. wendet sich gegen diese Anschauung, indem er sich auf eigene Unterss. mit der Blasendruckmethode u. auf Unterss. von Blodgett (vgl. vorvorst. Ref.) stützt. Er hat bei Messungen an Natriumoleatlsgg. nur ein Minimum, u. zwar bei höheren Konzz. als Du Noüy gefunden. Die Ergebnisse Du Noüys sind nach Ansicht des Vf. darauf zurückzuführen, daß die Fettsäuremoleküle, wie Blodgett gezeigt hat, an festen Adsorbentien in der ersten Schicht mit der akt. Gruppe gegen das Adsorbens, in der zweiten Schicht in der entgegengesetzten Richtung orientiert sind. Dadurch liegen verschiedene Benetzungsverhältnisse vor, die die Ergebnisse

Du Noüys erklären. (J. Amer. chem. Soc. **57**. 2009. 9/10. 1935. California, Stanford Univ.) Juza.

W. K. Ssementschenko, A. F. Gratschewa und **J. A. Dawidowskaja**, *Puffererscheinungen auf dem Gebiete der Oberflächenspannung.* Es werden die Oberflächenspannungen der Lsgg. von Isoamylalkohol in reinem W. u. Äthylenglykol u. in Ggw. von NaBr (0,5-, 1,2- u. 2,8-molare Konz.) gemessen. Bei einer bestimmten (Puffer-) Konz. an Isoamylalkohol hängt die Oberflächenspannung nicht von der NaBr-Konz. ab, die Pufferkonz. ist bei Äthylenglykol beträchtlich größer als bei W. Der Pufferungspunkt scheint demnach bei geringerer DE. des Lösungsm. im Gebiete von stärker konz. Lsgg. zu liegen. Bei Propyl-, Butyl- u. Amylalkohol sind bei Ggw. von NaBr die Oberflächenspannungen im Pufferungspunkt prakt. dieselben. Die Messung der Oberflächenspannungen in Lsgg. von Butylalkohol in reinem W. u. in 1-, 2-, 4- u. 6-molaren NaBr-Lsgg. ergibt, daß der Pufferungspunkt bei Temp.-Erhöhung in das Gebiet höherer Konzz. an oberflächenakt. Stoff rückt; die Aussalzungswrkg. des Elektrolyten vermindert sich mit Erhöhung der Temp. Bei 4-molarer NaBr-Lsg. u. 0,011-molarer Konz. an Butylalkohol ist die Oberflächenspannung zwischen 0 u. 80° konstant; Temp.-Herabsetzung wirkt bei diesen Lsgg. analog einer Erhöhung der Elektrolytkonz. Ein Schluß aus der Oberflächenspannung auf die Zus. der ternären Gemische kann bei den puffernden Gemischen nicht mit Sicherheit gezogen werden. Dieselbe Komponente kann oberflächenakt. oder -inakt. wirken, je nachdem, ob Konz.- oder Temp.-Pufferung vorliegt. Für das System W.-NaBr-Butylalkohol läßt sich bei 0, 20 u. 40° die Gleichung $g = g_0 + \alpha\,(C^3)^{1/3}$ anwenden. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **1**. 367—83. 1935.) R. K. Müller.

J. S. Anderson, *Die Parachors einiger Metall-Carbonylverbindungen.* Um eine Deutung für die Anomalien bei den Parachors von Komplexverbb. (Sugden: Parachor u. Valenz, London 1930. S. 145; Mann u. Purdie, C. **1936**. I. 3290) zu finden, werden die Parachors P einiger Carbonyl- u. Nitrosocarbonylverbb. von Ni, Co u. Fe bestimmt:

	$Ni(CO)_4$	$Co(CO)_3NO$	$Fe(CO)_2(NO)_2$	$Fe(CO)_5$
P	255,3	249,8	252,5	300,6
P_{Me}	+8,9	−8,9	−18,5	−7,4

Durch Subtraktion der Parachors für CO (P_{CO} = 61,6) u. NO (berechnet nach $P_{NO} - P_{CO} = P_N - P_C$) werden die Parachors P_{Me} der Zentralatome erhalten. Sie zeigen starke Anomalien. Eine vollständige Deutung kann bisher nicht gegeben werden. Wegen Einzelheiten vgl. das Original. (J. chem. Soc. London **1936**. 1283—86. Sept. South Kensington S. W. 7, Imperial College of Science and Technology.) Thilo.

D_2. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

George Calingaert und **Harold Soroos**, *Die Methylnonane.* (Vgl. C. **1936**. II. 3772.) Diese KW-stoffe wurden nach dem Grignard-Verf. wie früher (C. **1929**. II. 279) dargestellt. Die Carbinole wurden durch Hydrierung mit 4% Raney-Ni-Katalysator unter 200 at Druck bei 250° zugleich dehydratisiert u. hydriert. Da die Rk. vor der Vollendung stehen bleibt, offenbar wegen der W.-Abscheidung, wurde an diesem Punkte abgekühlt, das W. entfernt u. mit frischem Katalysator weiter hydriert. Die rohen Alkane wurden mit 98%ig. H_2SO_4 behandelt, gewaschen, getrocknet, über Na-K-Legierung gekocht u. mit Kolonne fraktioniert. — Die physikal. Eigg. werden diskutiert. Eine Verschiebung des CH_3 von der 3-Stellung nach dem Zentrum des Mol. erniedrigt den Kp., die D. (ausgenommen das 5-Methylisomere) u. etwas auch den n_D-Wert. Mit der Länge der Kette wird die Wrkg. der CH_3-Verschiebung immer weniger bemerkbar. Nur Eigg. wie der F. zeigen noch scharfe Unterschiede. Über C_{10} dürfte die Identifizierung von verzweigten Alkanen mittels der üblichen Konstanten nicht mehr möglich sein. — *2-Methylnonanol-(3).* Aus Önanthol u. iso-C_3H_7MgBr. Kp.$_{10}$ 90—95°, n_D^{20} = 1,435. — *2-Methylnonan*, F. −74,69 ± 0,05°, Kp.$_{760}$ 166,8°, $D.^{20}_4$ 0,728 05, n_D^{20} = 1,4099, krit. Lsg.-Temp. in Anilin (k. L. T.) = 80,3°. — *3-Methylnonanol-(3).* Aus Methyl-n-hexylketon u. C_2H_5MgBr. Kp.$_{10}$ 87—88°, n_D^{20} = 1,436. — *3-Methylnonan*, F. −84,86 ± 0,03°, Kp.$_{760}$ 167,8°, $D.^{20}_4$ 0,733 35, n_D^{20} = 1,4125, k. L. T. = 78,25°. — *4-Methylnonanol-(4).* Aus Methyl-n-amylketon u. n-C_3H_7MgBr. Kp.$_{10}$ 86—87°, n_D^{20} = 1,434. — *4-Methylnonan*, F. −101,62 ± 0,05°, Kp.$_{760}$ 165,7°, $D.^{20}_4$ 0,732 34, n_D^{20} = 1,4123, k. L. T. = 78,3°. — *5-Methylnonanol-(5).* Aus Essigsäureäthylester u. n-C_4H_9MgBr. Kp.$_{10}$ 83—86°, n_D^{20} = 1,434. — *5-Methylnonan*, F. −86,80 ± 0,03°, Kp.$_{760}$ 165,1°,

$D.^{20}_4$ 0,732 55, n_D^{20} = 1,4122, k. L. T. = 77,9°. — *n-Decan*, F. —30,1°, Kp.$_{760}$ 174,1°, $D.^{20}_4$ 0,730 14, n_D^{20} = 1,412 03, k. L. T. = 77,5°. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 635—36. 6/4. 1936. Detroit [Mich.], Ethyl Gasoline Corpor.) Lindenbaum.

A. L. Glasebrook, N. E. Phillips und **W. G. Lovell**, *Die Wirkung von Aluminiumhalogeniden auf n-Pentan.* Nenitzescu hat als erster die Einw. des $AlCl_3$ auf n-Hexan u. n-Heptan (vgl. C. **1934**. I. 1182) u. auf n-Pentan bei Ggw. von Acetylchlorid (C. **1935**. II. 2801) studiert. Vff. untersuchten zunächst die *Einw. von sublimiertem $AlCl_3$* auf trocknes *n-Pentan* u. beobachteten auch bei mehrtägigem Kochen keine Rk., erst bei Zugabe von Spuren W. oder Alkylchloriden oder hydrat. $AlCl_3$ trat sofort Zers. ein. Es wurde als Hauptprod. *Isopentan* neben *Butan* isoliert. Auch beim Durchleiten von trocknem HCl oder HBr trat Rk. ein. Desgleichen wurde die *Einw. von $AlBr_3$*, das sich leicht in Pentan löst, ausgeführt u. die obigen Prodd. erhalten. Über die Ausbeuten bei den einzelnen Rkk. vgl. Tabellen I u. II im Original. — Bei der Rk. von gasförmigem Pentan auf $AlCl_3$ u. $AlBr_3$ ergaben sich ähnliche Verhältnisse, nur die Ausbeuten an Butan u. Isopentan schwankten je nach Konz. des Aluminiumhalogenids u. Rk.-Zeit.

Versuche. Die erhaltenen, bekannten Stoffe, *Isopentan* u. *Butan* wurden durch Dest. im Hochvakuum getrennt, vgl. Fig. 1 sowie weitere Einzelheiten im Original. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 1944—48. 9/10. 1936. Detroit, Michigan.) Beyer.

A. Kusin, *Über den katalytischen Einfluß der Monosen auf die Kondensation von Aldehyden. II. Über die Synthese des Pentaerythrits.* (I. vgl. C. **1936**. II. 1546.) In Übereinstimmung mit den Erwartungen wurde auch die Kondensation des *Formaldehyds* mit *Acetaldehyd* zu *Pentaerythrit* (II) durch *Fructose* (I) bzw. *Glucose* beschleunigt. So konnten bei einer Kondensationsdauer von 10 Min. bei 50° aus 24 g HCHO + 8 g CH_3CHO + 8 g CaO in 200 ccm W. bei Ggw. von 1 g I nach dem Eingengen auf 30 ccm 8,1 g (ohne I 0,3 g) II gewonnen werden. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **5** (67). 1527—29. 1935. Moskau, I. Med. Inst.) Bersin.

A. Mantegazza, *Gebrauch und Anwendung des Formaldehyds.* Beschreibung der Verwendung für wissenschaftliche Zwecke. (Materie plast. **3**. 83—87. 1936.) W. Wolff.

Livio Cambi, *Über das Nitrosyl von A. Angeli.* Vf. wendet sich gegen die Verss. von Oddo u. Deleo (vgl. C. **1936**. I. 3322), durch welche die Nichtexistenz des *Nitrosyls* von Angeli bewiesen werden soll. Das Schema der Aldehydrk. von Angeli:

$$R{\cdot}CHO + HNO \rightarrow R{\cdot}C(OH){:}N.OH$$

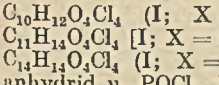
ist nach Oddo u. Deleo nicht aufrecht zu erhalten, weil angeblich der Bldg. der Hydroxamsäure eine Bldg. von Additionsprodd. des Aldehyds mit dem Salz des Nitrohydroxylamins, $Na_2N_2O_3$, vorausgeht, die nach Ansicht des Vf. nicht existieren. Diese Additionsprodd. sollen sich dann spalten. Der Begriff des *Nitrosyls* geht aus einem umfangreichen Tatsachenmaterial hervor, das von Oddo u. Deleo nicht berücksichtigt wird. Angeli nahm an, daß die Spaltung der untersalpetrigen Säure, $H_2N_2O_2$, zu HNO, einem labilen, ungesätt., intermediären Radikal führt. Vf. gibt eine Übersicht der von Angeli angenommenen Spaltungen, bei denen sich Hyponitrit bildet, unter Bedingungen, bei denen keine Möglichkeit zur Bldg. von Additionsprodd., wie sie von Oddo u. Deleo angenommen werden, besteht. Die aliphat. Aldehyde reagieren in wasserfreiem Zustand weder mit $Na_2N_2O_3$, noch lagern sie sich an dieses an. In Ggw. geringer Mengen W. jedoch erfolgt Umsetzung, u. zwar die Rk. von Angeli unter Bldg. von hydroxamsaurem Salz u. Na-Nitrit. Vf. führt Verss. aus mit *Acet-*, *Propion-*, *n-Butyr-* u. *Valerianaldehyd*, die mit dem Salz $Na_2N_2O_3$ zur Rk. gebracht werden unter Ausschluß von jeder Feuchtigkeit. Nach Entfernen des Aldehyds durch Evakuieren wird stets nur unverändertes Angelisches Salz erhalten, das durch seine Spaltungen identifiziert wurde. Die Verss. wurden bei Ggw. von W. wiederholt. Das Salz reagiert bei Zusatz von W. sofort unter Erwärmen. Nach Entfernen des Aldehyds durch Evakuieren gab der Rückstand die Rkk. der Hydroxamsäure u. des Na-Nitrits. Die aliphat. Aldehyde reagieren also in absol. trocknem Medium nicht mit $Na_2N_2O_3$, geben jedoch in Ggw. von auch nur geringen Mengen W. die klass. Rk. von Angeli. — Ferner wird das Verh. der Pilotyschen Säure gegen Aldehyde untersucht. Die Verss. von Oddo u. Deleo mit *Chloralhydrat* u. *Anisaldehyd*, sowie mit *Benzaldehyd* werden wiederholt. Die von Oddo u. Deleo erhaltenen Additionsprodd. konnten nicht aufgefunden werden. Die Bindungsverhältnisse u. die Reaktionsfähigkeit des Schwefels u. Stickstoffs in den Hydroxylaminsulfonsäuren sind in alkal. Lsg. ganz anders als in neutraler oder saurer Lsg. In neutraler oder saurer Lsg. befindet sich der Stick-

stoff in Form des Hydroxylamins u. der Schwefel als Sulfonschwefel. In alkal. Lsg. aber befindet sich der Stickstoff frei in seiner oxydierten Form als HNO u. der Schwefel reduziert als Sulfinschwefel. Deshalb können die Rkk. zwischen der freien Pilotyschen Säure u. den Aldehyden keine Beziehungen zur Rk. von Angeli haben, die in alkal. Lsg. eintritt. (Ber. dtsch. chem. Ges. **69**. 2027—33. 9/9. 1936. Mailand, Univ.) Fiedler.

Avery A. Morton und **Ingenuin Hechenbleikner**, *Kondensationen durch Natrium. VII. Eine allgemeine Methode zum Anhalten der Wurtzreaktion bei der Organometallzwischenstufe.* (VI. vgl. C. **1936**. II. 1900.) Die Wurtz-Rk. kann bei der Organometallstufe unterbrochen werden, wenn das Alkylhalid bei niedriger oder mäßiger Temp. überschüssigem Na zugefügt wird. Die Rk. wurde eingehend mit *n-Amylchlorid* u. vorläufig mit einer Zahl anderer organ. Halide untersucht. — Im Falle des n-Amylchlorids wurden *Capron-* u. *Butylmalonsäure*, mit zusammen 57% Ausbeute erhalten. — Andere Chloride geben abnehmende Ausbeuten, entsprechend der Reihenfolge: *n-Hexylchlorid, Chlorobenzol, n-Butylchlorid, t-Amylchlorid, 2-Chlor-3-methylbutan* u. *n-Propylchlorid*. — Die Bldg. der Malonsäure vermittels der Mononatriumverb. ist unwahrscheinlich. — Während *Amylidendinatrium* beim Erhitzen auf 80° (14 Stdn.) prakt. unverändert bleibt, wird *Amylnatrium* unter den gleichen Bedingungen zu 63% zers. — Einzelheiten sind aus den Tabellen u. den ausführlichen Erörterungen im Original zu ersehen. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 1697—1701. 10/9. 1936. Cambridge, Mass., Inst. of Techn.) Busch.

E. Friedmann, *Darstellung der Homolävulinsäure.* Vf. hat folgendes Verf. ausgearbeitet: *Propionylbernsteinsäurediäthylester*, $C_{11}H_{18}O_5 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$. Zu 3,5 g Na-Draht in 100 ccm Ä. 22 g Propionylessigester (über die Disulfitverb. gereinigt) so tropfen, daß die Rk. lebhaft bleibt, nach Stehen über Nacht Gemisch von 26 g Bromessigester u. 26 ccm Ä. so eintropfen, daß der Ä. ständig sd., nach Stehen über Nacht W. u. verd. HCl zugeben, Ä.-Lsg. mit Soda u. W. waschen usw. Fraktion $Kp._{10}$ 146—149° (23 g) ist genügend rein. In A. mit $FeCl_3$ dunkelrotviolett. Mit nicht über die Disulfitverb. gereinigtem Propionylessigester ist die Ausbeute etwas geringer; trotzdem ist dieses Material vorzuziehen, weil jene Reinigung verlustreich u. mühselig ist. — *Homolävulinsäure*, $C_6H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. 24 g des vorigen mit 100 ccm 5-n. H_2SO_4 2 Stdn. kochen, nach Zusatz von 75 g $(NH_4)_2SO_4$ ausäthern, Auszug mit gesätt. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. waschen usw. Fraktion $Kp._{10}$ 140 bis 148° erstarrt über Nacht krystallin. 11 g. Aus wenig Ä. + PAe. nach Impfen Krystalle, F. (korr.) 40°, im Hochvakuum sublimierend. — *Äthylester*. 1. 27 g obigen Esters mit 100 ccm 5-n. H_2SO_4 3 Stdn. kochen, nach Zusatz von 75 g $(NH_4)_2SO_4$ ausäthern, 23,9 g Ä.-Rückstand in 50 ccm absol. A. mit 2,5 ccm HCl-gesätt. A. 24 Stdn. kochen, meisten A. abdest., in 250 ccm Ä. aufnehmen, mit $NaHCO_3$ über Nacht stehen lassen u. dest. Erhalten 15,4 g von $Kp._{12}$ 102—107° (Ester) u. 1,5 g von $Kp._{12}$ 144—146° (Säure). — 2. 13,9 g der vorigen Säure mit 30 ccm absol. A. u. 1,5 ccm HCl-gesätt. A. 24 Stdn. kochen, A. abdest., 75 ccm Ä. zufügen, mit $NaHCO_3$ stehen lassen usw. $Kp._{11}$ 102°. 13,2 g. (J. prakt. Chem. [N. F.] **146**. 159—62. 12/9. 1936.) Lindenbaum.

M. Goswami und **A. Shaha**, *Versuche zur Darstellung von Ringglyceriden. Darstellung von Tetrachlordiglyceriden von Dicarbonsäuren.* (Vgl. C. **1936**. I. 4712.) Durch Erhitzen von wasserfreiem Glycerin u. der betreffenden Dicarbonsäure in Ggw. von $POCl_3$ wurden Diglyceride vom Typus I als Öle erhalten. — *Tetrachlor-β,β-diglycerosuccinin*, $C_{10}H_{14}O_4Cl_4$ (I; $X = CH_2 \cdot CH_2$), dickes Öl, $Kp._4$ 141—142°. — *Tetrachlor-β,β-diglyceromalein*, $C_{10}H_{12}O_4Cl_4$ (I; $X = CH:CH$), $Kp._4$ 128—130°. *Tetrachlor-β,β-diglycerocitraconin*, $C_{11}H_{14}O_4Cl_4$ [I; $X = C(CH_3):CH$], $Kp._4$ 228—232°. — *Tetrachlor-β,β-diglycerophthalein*, $C_{14}H_{14}O_4Cl_4$ (I; $X = C_6H_4$), entsteht auch aus α,α-Dichlorhydrin mit Phthalsäureanhydrid u. $POCl_3$, $Kp._4$ 260—262°. (J. Indian chem. Soc. **13**. 464—66. Juli 1936. Calcutta, Univ. Coll.) Behrle.



P. S. Yang, *Eine Theorie der Biuretreaktion.* Vf. gibt eine Übersicht über die verschiedenen Verb.-Typen, die die Biuretrk. geben. Die Biuretrk.-Prodd. der Amide von d,l-Leucin, l-Asparaginsäure, d-Alanin u. Glycin wurden isoliert u. ihnen die allgemeine Formel $Cu(Aminosäureamid)_2$ zugeschrieben. Vf. diskutiert weiterhin die Atomgruppierungen, die für das Auftreten der Biuretrk. wesentlich sind. (J. Chin. chem. Soc. **4**. 27—36. Jan. 1936.) Bredereck.

P. S. Yang, *Die alkalische Hydrolyse von Polypeptiden aus l-Alanin.* Vf. hydrolysiert Mono-, Di-, Tri- u. Tetra-l-alanyl-l-alanin in alkal. Medium. Der Grad der Hydrolyse hängt nur sehr wenig von der Zahl der Aminosäuren in der Kette ab. Er steigt mit steigender Alkalikonz. sehr erheblich. (J. Chin. chem. Soc. **4**. 37—41. Jan. 1936.) Bredereck.

Ernst Friedmann und **Joseph Giršavičius**, *Umsetzungen der Brenztraubensäure mit Thioglykolsäure und Cystein. Thioglykolsäure* (I) u. *Brenztraubensäure* (II) vereinigen sich in äquimolekularen Mengen unter Wärmeentw. zu einer krystallisierten *Additionsverb.*, die anscheinend in wss. Lsg. leicht in die Komponente zerfällt, welche einzeln nachgewiesen werden können. Die beim Vermischen von II mit *l-Cystein* (III) in W. oder A. beobachtete Verstärkung der l-Drehung zeigt, daß nach einem raschen ersten Stadium allmählich ein Gleichgewicht erreicht wird. Ein Vergleich der typ. Farbrkk. mit $FeCl_3$ u. *Nitroprussid-Na* bei Mischungen von II u. III läßt auf eine Beteiligung der HS-Gruppe von III bei der Verb.-Bldg. schließen. Die Red. von *Methylenblau* durch eine alkal. Lsg. von III wird von II beeinträchtigt. Während in Gemischen von I u. II die Thiolgruppe jodometr. gleich voll erfaßt werden kann, ist das bei Gemischen von II u. III nicht der Fall: die Rk. braucht Zeit. (Biochemical J. **30**. 1886 bis 1891. 1936. Cambridge.) Bersin.

Eugene Lieber und **G. B. L. Smith**, *Die Reduktion von Nitroguanidin.* VI. *Die fördernde Wirkung von Platinchlorid auf den Raney-Nickelkatalysator.* (IV. vgl. C. **1936**. I. 3318; V. erscheint später.) Im Zusammenhang mit Arbeiten über den Einfluß kleiner Mengen von Verunreinigungen auf die katalyt. Wirksamkeit von Raney-Nickelkatalysatoren für die Hydrierung von Nitroguanidin haben Vff. eine ausgesprochene „Promoter"-Wrkg. kleiner Mengen Platinchlorid (vgl. Ellis, „Hydrogenation of Organic Substances", New York 1930) festgestellt. Diese beschleunigende Wrkg. des Platinchlorids, das unmittelbar vor Beginn der Hydrierung zugesetzt wird u. mit dem Raney-Katalysator reagiert nach:

$$3\,Ni + PtCl_6^{--} + 2\,H^+ = Pt + 3\,Ni^{++} + H_2 + 6\,Cl^-,$$

ist bei der Hydrierung von Nitroguanidin, Nitrobenzol, Ricinusöl u. Leinöl festgestellt worden. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 1417—19. 5/8. 1936. Brooklyn, New York, Polytechn. Inst., Abt. Chemie.) Martin.

Angela Cannoni de Degiorgi, *1-Fluor-3-methoxy-5-nitrobenzol.* (Vgl. C. **1936**. II. 68.) Aus 3-Nitro-5-aminoanisol wird durch Diazotieren u. Umsetzung mit HBF_4 das *Diazoniumborfluorid*, $C_7H_6O_3N_3F_4$ (Zers.Punkt 150°), daraus durch therm. Zers. in üblicher Weise *3-Fluor-5-nitroanisol*, $C_7H_6O_2NF$, F. 85°, erhalten. (An. Asoc. quim. argent. **24**. 1—2. April 1936. Buenos-Aires, Fac. de Ciencias exactas.) Willstaedt.

Angela Cannoni de Degiorgi, *Wirkung von Natriummethylat und Ammoniak auf das 1-Fluor-3,5-dinitrobenzol und das 1-Fluor-3-nitro-5-methoxybenzol.* (Vgl. vorst. Ref.) 1-Fluor-3,5-dinitrobenzol gibt mit CH_3ONa beim Kochen unter Rückfluß in CH_3OH-Lsg. quantitativ *3,5-Dinitroanisol*, mit NH_3 entsteht in alkoh. Lsg. im Rohr bei 160—180° innerhalb 4 Stdn. quantitativ *3,5-Dinitranilin*. 3-Fluor-5-nitroanisol ergibt mit CH_3ONa u. CH_3OH im Rohr bei 150—160° *symmetr. Nitroresorcindimethyläther*, mit NH_3 tritt keine Rk. ein. OCH_3 setzt also die Beweglichkeit des F-Atoms herab. (An. Asoc. quim. argent. **24**. 3—10. April 1936.) Willstaedt.

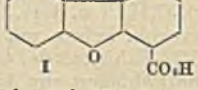
G. I. Gerschsson und **R. P. Lasstowski**, *Über die katalytische Darstellungsmethode des Diphenylamins.* Unterss. über die Synthese des Diphenylamins aus Anilin u. Anilinchlorhydrat haben gezeigt, daß die Kondensation durch gewisse Katalysatoren erheblich beschleunigt werden kann, die in ihrer abnehmenden katalyt. Wrkg. in folgende Reihe aufgestellt werden können: $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $SbCl_3$, HgJ, $C_6H_5{<}^{SO_3H}_{NH_2}$ (1 : 4), CuCl u. a. Die Ausbeuten an Diphenylamin, sowie der Rk.-Verlauf sind dabei von der Menge des Katalysators stark abhängig (bei $AlCl_3$ muß auf 2 Mol Anilin 0,43 Mol $AlCl_3$ angewandt werden). Als Zwischenprod. tritt wahrscheinlich $(C_6H_5NH_2Cl)_3Al$ auf, in dem die NH_2-Gruppe viel beweglicher ist als im Anilin selbst. In Ggw. von $AlCl_3$ kann das Diphenylamin auch aus Anilin allein dargestellt werden, die Ausbeuten sind aber um 15—20% schlechter als bei Anwendung von Anilin + Anilinsalz (78—83% berechnet auf das in Rk. getretene Anilin). Bei Abwesenheit von Katalysatoren wirken die Säurereste des Salzes katalyt., wobei H_3PO_4 die beste Wrkg. aufweist (50—60% der theoret. Ausbeute an Diphenylamin gegenüber 10% bei HCl). (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **9**. 502—04. 1936.) v. Füner.

Clara de Milt und **Gertrude van Zandt**, *Diazotierung von schwach basischen und unlöslichen Aminen. Die Verwendung von Pyridin, Chinolin und Isochinolin als Lösungsmittel für die Amine.* Schwach bas. u. unl. Amine sind ohne Schwierigkeit diazotierbar, wenn ihre Lsgg. in Pyridin, Chinolin oder Isochinolin mit Nitrosylschwefelsäure vermischt werden. Durch Verwendung der genannten Lösungsmm. wird eine sehr feine Verteilung der Amine im Rk.-Gemisch u. quantitative Ausnutzung der HNO_2 in der Nitrosylschwefelsäure erreicht. Die Menge der H_2SO_4 richtet sich nach der Menge der als Lösungsm. benötigten tertiären Basen, für deren Wahl u. Dosierung die Löslichkeit des zu diazotierenden Amins u. die Eigg. seines Kupplungsprod. bestimmend sind.

Versuche. *Diazotierung von 3-Nitro-4-aminobiphenyl.* 4,04 g des Amins gel. in 20 ccm Pyridin werden in eine k. Lsg. von 3 g $NaNO_2$ in 30 ccm H_2SO_4 konz. u. 15 ccm W. eingerührt. Auf Zugabe von 2,88 g β-Naphthol, gel. in 10 ccm Pyridin, zur Diazoniumlsg. entsteht *2-Nitro-4-phenylbenzolazo-β-naphthol*, $C_{22}H_{15}O_2N_3$, aus Toluol rotbraune Krystalle; F. 228°. — *Diazotierung von 4,6-Dibrom-2-nitroanilin.* 5,91 g der Base, gel. in 15 ccm Chinolin, werden mit einer Lsg. von 3 g $NaNO_2$ in 40 ccm H_2SO_4 konz. u. 15 ccm W. diazotiert. Durch Kuppeln mit β-Naphthol, gel. in Chinolin, entsteht *4,6-Dibrom-2-nitrobenzolazo-β-naphthol*, $C_{16}H_9O_3N_3Br_2$, aus Toluol rote Krystalle, F. 250°. — Ferner wird die Diazotierung von 2,6-Dichlor-4-nitroanilin, 2,4,6-Trinitroanilin u. 3-Aminophenanthren beschrieben. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 2044—46. 9/10. 1936. New Orleans, Tulane Univ.) Maurach.

Henry Gilman und **Kenneth E. Marple**, *Relative Reaktionsfähigkeiten organometallischer Verbindungen.* VI. *Bor.* (V. vgl. C. **1933**. II. 208.) *Triphenylbor* (F. 137°) reagiert mit Benzaldehyd u. Phenylisocyanat nach Art der R·MgX-Verbb. unter Bldg. von *Benzhydrol* (Ausbeute 10%) bzw. *Benzanilid* (16,2%). Die Rk.-Fähigkeit ist ziemlich gering; es scheint auch, daß nur eine der an B gebundenen C_6H_5-Gruppen an der Rk. beteiligt ist. Immerhin geht aus den Verss. hervor, daß organ. gebundenes B mehr nach Art eines organ. gebundenen Metalls als nach Art eines Nichtmetalls reagiert. Durch die Farbrk. mit Michlers Keton läßt sich nachweisen, daß $(C_6H_5)_3B$ u. *Tripropylbor* auch mit C_6H_5·CN, $(C_6H_5)_2CO$ u. CO_2 reagieren. Die Rk.-Prodd. wurden nicht isoliert; anscheinend treten auch B-haltige Prodd. auf. $(C_3H_7)_3B$ reagiert rascher als $(C_6H_5)_3B$; beide B-Verbb. sind weniger reaktionsfähig als Organo-Al-Verbb. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **55**. 76—79. 15/2. 1936.) Ostertag.

Henry Gilman, **R. H. Kirby**, **M. Lichtenwalter** und **R. V. Young**, *Relative Reaktionsfähigkeiten organometallischer Verbindungen.* VII. *Calcium.* (VI. vgl. vorst. Ref.) Eine erneute Unters. hat ergeben, daß C_6H_5·CaJ entgegen einer Annahme von Gilman u. Schulze (C. **1926**. II. 2701) reaktionsfähiger ist als C_6H_5·MgJ. C_6H_5·CaJ reagiert mit C_6H_5·CN je nach den Bedingungen 2—6-mal rascher als C_6H_5·MgJ; die Rk. führt zu *Benzophenon*. Während C_6H_5·MgCl auf Dibenzofuran nicht einwirkt, führt C_6H_5·MgJ Dibenzofuran in eine Metallverb. über, die bei nachfolgender Behandlung mit festem CO_2 3,7% der Theorie *Dibenzofuran-4-carbonsäure* (I) liefert. C_6H_5·MgJ wirkt auf Benzophenonanil erst unter energ. Rk.-Bedingungen ein u. liefert II (C. **1929**. II. 1400); C_6H_5·CaJ schließt sich dagegen dem sehr reaktionsfähigen C_6H_5Li an u. liefert wie dieses *Triphenylmethylanilin*, Krystalle aus Propylalkohol, F. 148°. — Organo-Ca-Verbb. stehen in der Rk.-Fähigkeit zwischen Organo-Li- u. Mg-Verbb. Organo-Sr-Verbb. dürften reaktionsfähiger sein als Ca-Verbb., aber weniger reaktionsfähig als Ba-Verbb. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **55**. 79—81. 15/2. 1936.) Ostertag.



I

II $C_6H_5{}^3$·$C_6H_4{}^1$·CH(C_6H_5)·NH·C_6H_5

Henry Gilman und **Kenneth E. Marple**, *Relative Reaktionsfähigkeiten organometallischer Verbindungen.* VIII. *Aluminium und Zink.* (VII. vgl. vorst. Ref.) Organo-Al- u. Organo-Zn-Verbb. zeigen dieselben allgemeinen Rkk. wie die Grignard-Verbb., reagieren aber bedeutend langsamer. Nach der Geschwindigkeit der Farbrkk. u. der Rk. mit C_6H_5·CHO, $(C_6H_5)_2CO$ u. C_6H_5·CN reagieren die Verbb. R_3Al rascher als die Verbb. R_3B u. diese wieder rascher als R_2Zn; die Umsetzungen verlaufen andererseits wie bei den Grignard-Verbb. mit Aldehyden rascher als mit den Phenylketonen u. mit diesen rascher als mit den Nitrilen (vgl. Entemann u. Johnson, C. **1933**. II. 1513). Al verdrängt Hg aus $(C_6H_5)_2Hg$ rascher als Zn. Die geringe Rk.-Fähigkeit der Al-Verbb. macht es sehr unwahrscheinlich, daß diese als Zwischenprodd. der Friedel-Crafts-Rk. auftreten. — Bei der Darst. von *Diphenylquecksilber* nach Nesmejanow u. Kahn (C. **1929**. I. 2528) empfiehlt es sich, von frisch dargestelltem C_6H_5·N_2·$HgCl_3$

auszugehen. *Triphenylaluminium* (I), aus $(C_6H_5)_2Hg$ u. Al-Spänen beim Erhitzen ohne Lösungsm. oder zweckmäßiger in Xylol. Analog *Tri-p-tolylaluminium* (II). *Tripropylaluminium* (III) aus $C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot MgBr$ u. $AlCl_3$ in Ä. in N-Atmosphäre. Kp.$_{22}$ 137—138°. — Phenylisocyanat gibt mit I *Benzanilid*, mit II 71% *p-Toluylsäureanilid*, mit $(C_2H_5)_3Al$ 27% *Propionanilid*, mit III 18% *Butyranilid*. II gibt in sd. Xylol bzw. Ä. mit CO_2 44% bzw. 32% *p-Toluylsäure*. Benzophenon gibt in Ä. bei gewöhnlicher Temp. mit I 23% *Triphenylcarbinol*, mit II 23% (in sd. Xylol 43%) *Diphenyl-p-tolylcarbinol*. Beim Leiten von O_2 in eine k. Xyllsg. von II entstehen 8% p-Kresol. II gibt in Xylol mit $C_6H_5 \cdot CHO$ bei Zimmertemp. 27% *Phenyl-p-tolylcarbinol*, mit $C_6H_5 \cdot CN$ in sd. Xylol 17% *Phenyl-p-tolylketon*. Mit Äthyl- u. Phenylbenzoat entstehen offenbar Kondensationsprodd. — $C_6H_5 \cdot NCO$ gibt mit $(C_6H_5)_2Zn$ (IV) in Xylol bei gewöhnlicher Temp. 44% Benzanilid, mit $(C_2H_5)_2Zn$ (V) 16% Propionanilid, mit $(C_2H_5 \cdot CH_2)_2Zn$ (VI) 18% Butyranilid. Mit CO_2 gibt Di-p-tolylzink (VII) in sd. Xylol 21% p-Toluylsäure, IV 18% *Benzoesäure*. Benzophenon liefert in sd. Xylol mit VII 28% Diphenyl-p-tolylcarbinol, mit IV 17% Triphenylcarbinol. $C_6H_5 \cdot CN$ liefert mit VII bei 135—140° 22% Phenyl-p-tolylketon. — Geschwindigkeiten der Rkk. von Michlers Keton, $C_6H_5 \cdot CHO$, $C_6H_5 \cdot CN$ u. $(C_6H_5)_2CO$ mit I, II, III, VI, VII, $(C_6H_5)_3B$ u. $(C_2H_5 \cdot CH_2)_3B$ vgl. Original. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **55**. 133—44. 15/3. 1936.) Ostertag.

Henry Gilman und **J. F. Nelson**, *Relative Reaktionsfähigkeiten organometallischer Verbindungen.* IX. *Cadmium.* (VIII. vgl. vorst. Ref.) $C_6H_5 \cdot HgCl$ u. Keten liefern Acetophenon (Gilman, Wodley u. Wright, C. **1933**. II. 688); diese Addition einer Organo-Hg-Verb. an eine CO-Gruppe findet eine Parallele in der analogen Rk. zwischen Keten u. $C_6H_5 \cdot CdBr$, bei der ebenfalls Acetophenon entsteht. Weitere Verss. ergaben, daß $(C_2H_5)_2Cd$ mit Benzaldehyd, wenn auch langsam, unter Bldg. von Äthylphenylcarbinol reagiert. — Entgegen Angaben von Krause (Ber. dtsch. chem. Ges. **50** [1917]. 1813) läßt sich wasserfreies $CdCl_2$ befriedigend zur Darst. von Organo-Cd-Verbb. verwenden; es reagiert leicht mit $R \cdot MgX$-Verbb. u. liefert Verbb. R_2Cd oder $R \cdot CdX$, die ungefähr gleich reaktionsfähig sind u. unmittelbar nach der Darst. in Lsg. verwendet werden können. Es empfiehlt sich, Alkyl- u. Arylmagnesiumbromide zur Darst. zu verwenden, weil die Jodide bei der Darst. von Ketonen aus Cd-Verbb. zu lästigen Nebenrkk. Anlaß geben. — Bei der Darst. von Ketonen aus Säurechloriden sind die Cd-Verbb. den Zn-Verbb. überlegen; sie liefern bessere Ausbeuten u. reagieren außergewöhnlich rasch, während die Rk. mit Benzaldehyd langsam vor sich geht. Anscheinend erfolgt bei der Rk. mit Säurechloriden keine Addition an die CO-Gruppe. — Verss., die Rk. mit Säurechloriden zur Darst. von α-Diketonen aus Oxalylchlorid zu verwenden, waren erfolglos; die Rk. mit $(C_2H_5)_2Cd$ geht über die Diketonstufe hinaus u. liefert Diäthylpropionylcarbinol. Äthoxalylchlorid u. Diäthyloxalat geben mit $(C_2H_5)_2Cd$ α-Oxy-α-äthylbuttersäureäthylester. — Phenyl- u. α-Naphthylisocyanat gehen in Ggw. von Organo-Cd-Verbb. in die Trimeren über. $(C_2H_5)_2Cd$ bewirkt Kondensation von Benzaldehyd u. Acetophenon zu Benzalacetophenon. $(C_6H_5)_2Cd$ liefert mit $C_6H_5 \cdot SO_2Cl$ Diphenylsulfon, Benzolsulfinsäure u. C_6H_5Cl. Dibutylcadmium gibt mit tert.-C_4H_9Cl u. tert.-C_4H_9Br hauptsächlich Isobutylen; die reaktionsfähigeren Organozinkverbb. liefern mit Alkylhalogeniden Tetraverbb. vom Typ R_4C. — Unter der relativen Rk.-Fähigkeit der Organometallverbb. ist nur die Umsetzungsfähigkeit, insbesondere die Fähigkeit zur Addition an CO-Gruppen zu verstehen; die therm. Unbeständigkeit u. die Selbstentzündlichkeit sind von einer vergleichenden Unters. auszuschließen. In den *A*-Reihen der 1., 2. u. 3. Gruppe des period. Systems nehmen die Rk.-Fähigkeiten mit Rk.-Fähigkeiten mit steigendem Atomgewicht zu, z. B. $Li < Na < K < Rb < Cs$; $Be < Mg < Ca$; $B < Al$. Die Unterschiede in der Rk.-Fähigkeit sind keineswegs regelmäßig. In den *B*-Reihen der 1.—3. Gruppe nimmt die Rk.-Fähigkeit mit dem Atomgewicht ab: $Cu > Ag > Au$; $Zn > Cd > Hg$; $Ga > In > Tl$. In den *B*-Reihen der 4.—7. Gruppe nimmt die Rk.-Fähigkeit mit dem Atomgewicht zu: $(C <)Si < Ge < Sn < Pb$; $N < P < As < Sb < Bi$; $O < S < Se < Te < Po$; $F < Cl < Br < J$. Ferner sind in den ersten 3 Gruppen die Verbb. einer Reihe reaktionsfähiger als die entsprechenden Verbb. der nächsten Gruppe: $Li > Be > B$; $Na > Mg > Al$; $K > Ca$. Die ersten Glieder der *A*-Reihen geben Verbb., die nicht nur reaktionsfähiger sind als die entsprechenden der nächsten Gruppe, sondern auch als die vom 2. u. 3. Metall in der *A*-Reihe der nächsten Gruppe abgeleiteten; Li-Verbb. sind reaktionsfähiger als Be-, Mg- u. Ca-Verbb., Be-Verbb. reaktionsfähiger als B- u. Al-Verbb. Außerdem sind die am wenigsten reaktionsfähigen Verbb. aus den *A*-Reihen der 3 ersten Gruppen reaktionsfähiger als die wirksamsten aus den *B*-Reihen derselben Gruppe; diese sind auch weniger

reaktionsfähig als die Verbb. der *A*-Reihe der folgenden Gruppe. Unsymm. Organometallverbb. R·M·R′ sind reaktionsfähiger als symmetr. R·M·R; dasselbe gilt im allgemeinen für gemischte Verbb. R·M·Hlg.

Versuche. Bei der Umsetzung mit Michlers Keton in Xylol, Hydrolyse mit A. u. W. u. Zusatz von Jod u. von Eg. gibt $(C_2H_5)_2$ Zn nach 25—30 Stdn., $(C_2H_5)_2Cd$ nach 88—110 Stdn. eine grüne Farbrk. — *Äthylphenylcarbinol*, aus Benzaldehyd u. $(C_2H_5)_2Cd$ in Xylol bei 5-monatiger Einw. — *Diäthylpropionylcarbinol*, aus Oxalylchlorid u. $(C_2H_5)_2Cd$. Ausbeute 27%. Kp. 178—179° (Literatur 189—191°), *Semicarbazon*, F. 177—178°. *α-Oxy-α-äthylbuttersäureäthylester*, aus Diäthyloxalat oder Äthoxalylchlorid u. $(C_2H_5)_2Cd$. Ausbeute 83 bzw. 63%. — Die zur Darst. der folgenden Ketone angewandten R_2Cd-Verbb. wurden aus R·MgBr u. $CdCl_2$ in k. äth. Lsg. dargestellt u. mit den Säurechloriden erst in der Kälte, dann auf dem W.-Bad umgesetzt. In einigen Fällen wurde statt $CdCl_2$ eine der Bldg. von R·CdCl oder R·CdBr entsprechende Menge $CdCl_2$ oder $CdBr_2$ angewandt. *Acetophenon*, aus $(CH_3)_2Cd$ u. C_6H_5·COCl oder aus $(C_6H_5)_2Hg$ oder C_6H_5·CdBr u. CH_3·COCl. *Semicarbazon*, F. 201—203°. *m-Methylacetophenon*, aus $(CH_3)_2Cd$ u. m-Toluylsäurechlorid. Kp.$_{19}$ 107—108°, *Semicarbazon*, F. 202—203°. *p-Methoxyacetophenon*, aus Anisoylchlorid u. $(CH_3)_2Cd$. Kp.$_{13}$ 138°, *Semicarbazon*, F. 198°. *Methyläthylketon*, aus $(C_2H_5)_2Cd$ oder C_2H_5·CdBr u. CH_3·COCl. *Semicarbazon*, F. 144—146°. *Propiophenon*, aus C_6H_5·COCl u. $(C_2H_5)_2Cd$ oder besser aus $(C_6H_5)_2Cd$ u. Propionylchlorid. Kp. 212—214°. *Semicarbazon*, F. 178 bis 179°. *Äthyl-n-heptadecylketon*, aus $(C_2H_5)_2Cd$ u. Stearinsäurechlorid. F. 54—55°. *Semicarbazon*, F. 89—91°. *Äthylfuryl-(2)-keton*, aus $(C_2H_5)_2Cd$ u. Furoylchlorid. Kp.$_{15}$ 77—82°. *Semicarbazon*, F. 188—189°. *Propylisopropylketon*, aus Diisopropylcadmium u. Butyrylchlorid. Kp. 129—132°. *Semicarbazon*, F. 119°. *Methyl-n-butylketon*, aus CH_3·COCl u. Dibutylcadmium. Kp. 124—127°, *Semicarbazon*, F. 124,5 bis 125,5°. *Methyl-tert.-butylketon*, aus Di-tert.-butylcadmium u. CH_3·COCl. Kp. 103 bis 108°. Semicarbazon, F. 157—158°. *Methylbenzylketon*, aus $(C_6H_5$·$CH_2)_2Cd$ u. CH_3·COCl. Kp.$_4$ 73—74°. *Semicarbazon*, F. 188—189°. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **55**. 518—30. 15/6. 1936. Ames [Iowa], Iowa State College.) Ostertag.

S. L. Chien und **H. T. Kuan**, *Synthesen einiger halogenierter Thiokresole.* Die therapeut. Verwendungsmöglichkeit der chlorierten Thiophenole u. der bromierten Alkylphenole (vgl. Klarmann, Gates, Shternov u. Cox jr., C. **1934**. I. 1189). hat Vff. veranlaßt, 4 halogenierte Thiokresole zu synthetisieren. Die Darst. erfolgte in der gleichen Rk.-Folge wie die von 3-Methyl-4-chlorthiophenol aus o-Toluidin (vgl. Dosser u. Richter, C. **1934**. II. 597).

Versuche. *3-Methyl-4-brombenzolsulfonylchlorid* (I), aus o-Toluidin über 3-Methyl-4-aminobenzolsulfonsäure. Letztere wurde diazotiert, in die 4-Bromverb. übergeführt u. mit PCl_5 behandelt. Aus PAe. gelbliche Prismen, F. 61°. — *3-Methyl-4-bromthiophenol*, C_7H_7BrS (II), durch portionsweises Zugeben von konz. HCl zu einer Mischung von I u. granuliertem Sn. Danach wird schwach erwärmt, abgekühlt, mit Ä. extrahiert u. daraus das Rohöl isoliert. Die Reinigung erfolgte durch mehrmaliges Auflösen in Aceton u. Zusatz von PAe., wodurch teerige Anteile abgeschieden wurden. Aus 95%ig. A. schwach gelbe Nadeln, F. 80—81°. — *2-Methyl-5-aminobenzolsulfonsäure* (III), durch Zusatz von 80 ccm rauchender H_2SO_4 zu einer Mischung von 35,5 g p-Toluidin u. 300 ccm konz. H_2SO_4 bei Tempp. unter 10°. Die durch Eingießen in W. isolierte rohe Säure wird durch Waschen mit A. von beigemengter 2-Amino-5-methylbenzolsulfonsäure befreit. Aus h. W. schwach gelbe Blättchen. — *2-Methyl-5-brombenzolsulfonylchlorid*, aus III über die 5-Bromverb. analog I. Aus Chlf. Tafeln, F. 35°. — *2-Methyl-5-bromthiophenol*, C_7H_7BrS, analog II. Fl., Kp.$_2$ 107—108°, $D.^{25}_{25}$ 1,5165, $n_D^{25} = 1{,}6195$. *2-Methyl-5-chlorbenzolsulfonylchlorid*, aus der entsprechenden Sulfonsäure nach Wynne u. Bruce (C. **1899**. I. 199). — *2-Methyl-5-chlorthiophenol*, C_7H_7ClS, analog II. Aus 95%ig. A. schwach gelbe Nadeln, F. 80—81°. L. in Ä., Aceton, Bzn. u. PAe., wl. in A. u. unl. in W. — *2-Chlor-5-methylbenzolsulfonylchlorid*, aus p-Toluidin über die 2-Amino-5-methylbenzolsulfonsäure nach Wynne (C. **1893**. I. 92). Aus PAe. Blättchen, F. 50°. — *2-Chlor-5-methylthiophenol*, C_7H_7ClS, analog II. Die Extraktion wurde mit Chlf., die Reinigung mit Äthylacetat-PAe. vorgenommen. Aus 95%ig. A. schwach gelbe Tafeln, F. 67—68°. (J. Chin. chem. Soc. **4**. 355—60. Sept. 1936. Peking [Peiping], Univ.) Bock.

Brown Dunning jr., **Fitzgerald Dunning** und **E. Emmet Reid**, *Untersuchung einiger substituierter Oxybenzylalkohole.* Von einer Reihe von Derivv. des *Saligenins* (*o-Oxybenzylalkohols*) werden die Verteilungskoeff. zwischen Öl u. W. (= Löslichkeit

in Olivenöl: Löslichkeit in W.) bestimmt u. mit den bakteriolog. u. pharmakolog. Eigg. der Verbb. verglichen. Es besteht ein bestimmtes Verhältnis, selbst in Fällen, wo die Strukturen der inerten Substituentengruppen sich beträchtlich unterscheiden. — Es wurden 8 neue Verbb. dargestellt u. mit 10 schon bekannten verglichen: halogen- u. alkylsubstituierte Saligenine u. halogensubstituierte m- u. p-Oxybenzylalkohole. — Alle Verbb. wurden bakteriolog. in ihrem Verh. zu Staphylococcus aureus geprüft; die meisten wurden pharmakolog. bzgl. ihrer anästhet. u. antispasmod. Wrkg. geprüft, auch bzgl. ihrer Giftigkeit. — Die erhaltenen Resultate werden diskutiert.

Versuche. Als Beispiel der zur Darst. der Verbb. angewandten Methode wird die Darst. von *5-Äthyl-2-oxybenzylalkohol* beschrieben; Bldg. aus *p-Oxyacetophenon* durch Red. nach Clemmensen mit amalgamiertem Zn u. HCl, Einführung der Aldehydgruppe durch Behandlung des erhaltenen *p-Äthylphenols* mit NaOH u. Chlf. nach Reimer u. Tiemann u. Red. des *5-Äthyl-2-oxybenzaldehyds* in A. mit H_2 unter ca. 500 mm Überdruck mit Adams Pt-Oxydkatalysator. — Das gereinigte Prod. der Reimer-Tiemann-Rk. auf m-Kresol ist ein Gemisch von *2-Oxy-4-methyl-* mit *6-Oxy-2-methylbenzaldehyd*, das durch Dampfdest. mit Na_2CO_3-Lsg. getrennt wurde. Bei Red. geben beide die entsprechenden isomeren Benzylalkohole. — In folgendem werden die untersuchten *Benzylalkoholderivv.* zusammengestellt; die Zahlen nach der F.-Angabe bedeuten nacheinander Löslichkeit in W. %, Löslichkeit in Olivenöl %, Verteilungskoeff., relative baktericide Stärke, anästhet. Wirksamkeit, antispasmod. Wrkg. — *3,5-Dijod-2-oxy-*; F. 107°; 0,015; 9,0; 600; 91; 30; 50. — *3-Jod-5-brom-2-oxy-*; F. 86°; 0,05; 14,8; 296; 53; —; —. — *3,5-Dibrom-2-oxy-*; F. 89°; 0,11; 11,4; 103; 45,4; 15; 25. — *3-Chlor-5-brom-2-oxy*; F. 93°; 0,12; 7,1; 59; 34,4; —; —. — *3,5-Dichlor-2-oxy-*; F. 83°; 0,28; 10,6; 37; 15,6; 7,5; 2,7. — *5-Propyl-2-oxy-*; F. 73°; 0,27; 4,1; 15,1; 16; 20; 10. — *5-Jod-2-oxy-*; F. 138°; 0,11; 1,5; 13,6; 14,1; 10; 25. — *5-Brom-2-oxy-*; F. 109°; 0,70; 4,8; 6,8; 9; 8; 5; 16,5. — *5-Chlor-2-oxy-*; F. 90°; 1,46; 7,4; 5,0; 7,6; 2; 6. — *5-Äthyl-2-oxy-*; F. 83°; 0,80; 3,0; 3,7; 4,9; 3,4; 5. — *5-Methyl-2-oxy-*; F. 105°; 0,95; 1,1; 1,1; 1,1; 2,5; 4. — *2-Oxy-*; F. 87°; 6,0; 1,8; 0,3; 1; 1; 1. — *6-Methyl-2-oxy-*; F. 80°; 1,6; 3,6; 2,2; 2,2; 0,9; 5,5. — *4-Methyl-2-oxy-*; F. 103°; 1,5; 2,7; 1,8; 2,2; 1,8; 6. — *6-Brom-3-oxy-*; F. 124°; 0,78; 4,0; 5,1; 9,8; 2; 25. — *3-Oxy-*; F. 71°; 43,4; 1,1; 0,02; 0,5; 0,2; 1,1. — *3-Brom-4-oxy-*; F. 128°; 1,0; 1,1; 1,1; 22,9; 0,8; 1,5. — *4-Oxy-*; F. 124°; 2,0; 1,0; 0,5; 0,5; 0,03; 0,75. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 1565—68. 10/9. 1936. Baltimore, Maryland, Johns Hopkins Univ.) Busch.

David E. Worrall und **Cyril J. Bradway**, *Alkoholisches Ammoniak als Reagens für Nitroverbindungen und ungesättigte Ketone.* (Vgl. C. **1936**. I. 2744.) Nach Kohler (J. Amer. chem. Soc. **38** [1916]. 889) verbindet sich Benzylidenacetophenon mit Nitromethan in Ggw. von CH_3ONa zum Nitroketon I. Die Rk. vollzieht sich auch unter der Wrkg. von alkoh. NH_3 u. besteht vermutlich in einer 1,4-Addition des NH_4-Nitromethans u. spontaner Zers. zum I-Enol. Da dieses noch beweglichen H enthält, reagiert es mit noch unverändertem Benzylidenacetophenon unter Bldg. des Nitrodiketons II, so daß I vollständig verschwinden kann. Sekundäre Amine katalysieren die Rk. ebenfalls; Ggw. von etwas W. wirkt günstig. Vff. haben eine Anzahl von Verbb. des Typus II synthetisiert. Durch Kombination des I u. seiner Derivv. mit Derivv. des Benzylidenacetophenons können asymm. Verbb. erhalten werden. Verss., trimolekulare Verbb. aus Nitroäthan oder Phenylnitromethan zu erhalten, waren erfolglos. Desgleichen erwiesen sich aus o-substituierten Aldehyden dargestellte ungesätt. Ketone als unbrauchbar.

I $C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot NO_2) \cdot CO \cdot C_6H_5$

II $C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(NO_2) \cdot C_6H_5$

Versuche. *α,α'-Diphenyl-β,β'-dibenzoyldiäthylnitromethan* (II), $C_{31}H_{27}O_4N$. Gemisch von 50 g Benzylidenacetophenon, 8 g $CH_3 \cdot NO_2$ u. 250 ccm gewöhnlichem A. mit NH_3 gesätt. u. 4—5 Tage stehen gelassen. 45 g Rohprod., Gemisch von 2 Stereoisomeren. Mit h. Toluol extrahiert; daraus Nadelbüschel, F. 229—230°. Eingeengtes Filtrat mit A. gefällt; Nd. lieferte aus A. federige Nadelbüschel, F. 157—158°. Bei Verwendung von absol. A. Ausbeute viel geringer. Mit $(C_2H_5)_2NH$ oder Piperidin (je 1 Mol.) ebenfalls vorzügliche Ausbeuten; primäre u. tertiäre Amine weniger wirksam; mit Anilin keine Rk. — *α-Bromderivv.*, $C_{31}H_{26}O_4NBr$. Aus dem tiefschm. Isomeren in Chlf. am Sonnenlicht anscheinend ein Isomerengemisch, aus A. mkr. Krystalle, F. ca. 80°, leicht ölig. Aus dem hochschm. Isomeren in Nitrobenzol ein einheitliches Prod., aus A.

Nädelchen, F. 241—242° (Zers.). — *α,α′-Diphenyl-β,β′-dibenzoyldiäthylbromnitromethan*, $C_{31}H_{26}O_4NBr$. Aus II in methanol. CH_3ONa-Lsg. mit Br. Aus viel A. Nadeln, F. 205 bis 206°. — Darst. der folgenden *α,α′-Diaryl-β,β′-dibenzoyldiäthylnitromethane* analog. Die Rkk. verliefen oft wenig glatt u. mußten wegen Schwerlöslichkeit der Reaktanten in verd. Lsg. ausgeführt werden. Es wurde stets nur eine Verb. isoliert. Die Verbb. vom Typus I aus Anisyliden- u. Piperonylidenacetophenon u. $CH_3 \cdot NO_2$ bilden Nadeln, FF. 50—51 u. 94—95°. — *α,α′-Di-[p-methoxyphenyl]-*, $C_{33}H_{31}O_6N$, F. 211—212°. *α,α′-Di-[3,4-methylendioxyphenyl]-*, $C_{33}H_{27}O_8N$, F. 192—193°. *α,α′-Di-[p-bromphenyl]-*, $C_{31}H_{25}O_4NBr_2$, F. 239—240°. *α,α′-Di-p-tolyl-*, $C_{33}H_{31}O_4N$, F. 209—210°. *α,α′-Di-[m-bromphenyl]-*, $C_{31}H_{25}O_4NBr_2$, F. 200—201°. *α,α′-Di-[m-nitrophenyl]-*, $C_{31}H_{25}O_8N_3$, F. 237—239°. *α,α′-Distyryl-*, $C_{35}H_{31}O_4N$, F. 216—218°. *α-Phenyl-α′-[p-methoxyphenyl]-*, $C_{32}H_{29}O_5N$, F. 205—206°. *α-Phenyl-α′-[3,4-methylendioxyphenyl]-*, $C_{32}H_{27}O_6N$, F. 218 bis 219°. *α-Phenyl-α′-[m-bromphenyl]-*, $C_{31}H_{26}O_4NBr$, F. 227—228°. *α-Phenyl-α′-p-tolyl-*, $C_{32}H_{29}O_4N$, F. 191—192°. *α-Phenyl-α′-[m-nitrophenyl]-*, $C_{31}H_{26}O_6N_2$, F. 219 bis 220°. *α-[p-Methoxyphenyl]-α′-[3,4-methylendioxyphenyl]-*, $C_{33}H_{29}O_7N$, F. 189—190°. *α-[p-Methoxyphenyl]-α′-p-tolyl-*, $C_{33}H_{31}O_5N$, F. 196—197°. *α-[3,4-Methylendioxyphenyl]-α′-[m-nitrophenyl]-*, $C_{32}H_{26}O_8N_2$, F. 218—219°. *α-[3,4-Methylendioxyphenyl]-α′-p-tolyl-*, $C_{33}H_{29}O_6N$, F. 198—199°. *α-[3,4-Methylendioxyphenyl]-α′-[m-bromphenyl]-*, $C_{32}H_{26}O_6NBr$, F. 215—216°. — Die von Kohler u. Williams (C. **1920**. I. 252) beschriebene trimolekulare Verb. aus Benzyliden-p-bromacetophenon u. $CH_3 \cdot NO_2$ (kein F. angegeben) ist ein Gemisch von 2 Isomeren, aus A., F. 151—152°, u. aus Toluol, F. 218—219°. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 1607—08. 10/9. 1936. Medford [Mass.], Tufts Coll.) Lb.

Curt Philipp, *Über eine neue Darstellungsmethode von α-Monoximen aromatisch-aliphatischer α-Diketone.* Nach Borsche (Ber. dtsch. chem. Ges. **40** [1907]. 737) ergibt die Umsetzung von Diazoniumsalzlsgg. mit Isonitrosoaceton in alkal. Lsg. etwa 30% Acetylbenzoyl-α-monoxim. Nach Vf. wird eine wesentlich höhere Ausbeute erzielt, wenn man in saurer Lsg. u. in Ggw. von Schwermetallkatalysatoren, wie Cu u. Co u. ihren Salzen, arbeitet. Isonitrosoaceton ist aus Acetessigester leicht darzustellen, u. die saure Lsg., in der es entsteht, läßt sich direkt verwenden. Das abgeänderte Verf. wurde durchgeführt mit Isonitrosoaceton u. diazotiertem Anilin, p-Toluidin, p-Chloranilin, p-Anisidin, p-Phenetidin u. β-Naphthylamin. Die α-Diketone sind aus ihren α-Monoximen leicht darzustellen durch Erwärmen mit verd. Säuren, wenn man das abgespaltene Diketon durch Abblasen mit W.-Dampf aus der Rk.-Fl. entfernt.

Versuche. *Acetylbenzoyl-α-monoxim*, $C_6H_5 \cdot C(NOH) \cdot CO \cdot CH_3$, aus Isonitrosoaceton u. diazotiertem Anilin. Krystalle; Ausbeute 70% der Theorie. Katalysator: $CuSO_4$. Bei Anwendung von Cu-Pulver als Katalysator sinkt die Ausbeute auf 40%, ebenso mit $CoSO_4$. Mit $CuSO_4 + ZnSO_4$ als Katalysator erhält man 55% Ausbeute, mit dem Cu-Salz des Isonitrosoacetons 60%. — Analog wurden erhalten durch Umsetzung von Isonitrosoaceton mit diazotiertem p-Toluidin, p-Chloranilin, p-Anisidin, p-Phenetidin u. β-Naphthylamin (Katalysator: $CuSO_4$): *Acetyl-p-toluyl-α-monoxim*, gelbliche Krystalle. Ausbeute 60%. — *Acetyl-p-chlorbenzoyl-α-monoxim*, Krystalle, F. 174°. — *Acetyl-p-methoxybenzoyl-α-monoxim*, Krystalle, F. 153°. Ausbeute 50%. — *Acetyl-p-äthoxybenzoyl-α-monoxim*, Krystalle, F. 139°. Ausbeute 65%. — *Acetyl-β-naphthoyl-α-monoxim*, Krystalle, F. 152°. Ausbeute 40%. (Liebigs Ann. Chem. **523**. 285—89. 7/8. 1936. Dresden, Techn. Hochsch.) Michel.

Haruomi Ōeda, *Untersuchungen über Oxysäuren und ihre Derivate.* IV. *Wirkung von flüssigem Ammoniak auf Acetonverbindungen von α-Oxysäuren.* (III. vgl. C. **1936**. I. 2925.) Vf. zeigt, daß die *Acetonverbb. von α-Oxysäuren* — untersucht wurden die der *d,l-Milchsäure*, *l-Leucinsäure*, *d,l-Mandelsäure* u. *l-Phenylmilchsäure* — mit fl. NH_3 unter Bldg. der entsprechenden *Säureamide* reagieren. Es wurde unter verschiedenen Bedingungen gearbeitet: 1. 20—25 g Acetonverb. u. 20—25 ccm fl. NH_3 in einem auf unter — 35° gekühlten Autoklaven vermischt, verschlossen u. 5 Stdn. im sd. W.-Bad erhitzt. 2. Gleicher Ansatz, aber bei Raumtemp. 2 Wochen stehen gelassen. 3. 5—6 g Acetonverb. u. 25—30 ccm fl. NH_3 in einem mit Natronkalkrohr versehenen Dewar-Gefäß vermischt u. über Nacht stehen gelassen, so daß das NH_3 freiwillig verdampfte u. sich die Temp. auf ca. — 33° hielt. Die Verss. bei Raumtemp. ergaben bessere Ausbeuten als bei 100°, aber in beiden Fällen waren die Rk.-Prodd. erheblich verschmiert. Bei dem 3. Verf. hingegen waren nicht nur die Ausbeuten gut, sondern auch die gebildeten Amide recht rein. Als Nebenprod. trat immer Diacetonamin auf. — *d,l-Milchsäureamid*, $C_3H_7O_2N$. Ausbeuten nach dem 1., 2., 3. Verf.: 47, —, 85%. Aus Bzl.-A. (3 : 1), F. (korr.) 78,5—79,0°. — *l-Leucinsäureamid*, $C_6H_{13}O_2N$. Ausbeuten:

49, 79, 90%. Aus Bzl.-A. (10 : 1), F. (korr.) 84—85°. — *d,l-Mandelsäureamid*, $C_8H_9O_2N$. Ausbeuten: 70, 92, 95%. Aus absol. A., F. (korr.) 133—134°. — *l-Phenylmilchsäureamid*, $C_9H_{11}O_2N$. Ausbeuten: 55, 88, 90%. Aus Bzl.-A. (2 : 1), F. (korr.) 112,5—113,5°. — Dem 3. Verf. wurden auch Milchsäure- u. Mandelsäureäthylester unterworfen. Die Ausbeuten an Amiden betrugen aber nur 2,5 u. 25%. (Bull. chem. Soc. Japan **11**. 385—89. Juni 1936. Tokio, Univ. [Orig.: engl.]) Lindenbaum.

H. V. Ashburn, A. R. Collett und **C. L. Lazzell**, *β-Amoxyäthylester der p-Aminobenzoesäure*. Fortsetzung der früheren Unterss. (C. **1936**. I. 1608). — *β-Amoxyäthanole*, $C_7H_{16}O_2 = RO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. 20—30 Moll. des entsprechenden Amylalkohols, 7 Moll. Äthylenoxyd u. 1 ccm konz. H_2SO_4 im Autoklaven 8—10 Stdn. auf 130—150° erhitzt, Prod. fraktioniert. Im Falle der tert.-Amylverb. wurde Al-Fluorsilicat als Katalysator verwendet u. 25 Stdn. erhitzt. Farblose, süß schmeckende Fll., ll. in A. u. Ä., teils zl., teils wl. in W. Die Kpp. sind korr. $R = CH_3 \cdot [CH_2]_4$—; $Kp._{751,1}$ 188,3°, $D.^{25}_{abs.}$ 0,8893, $n_D^{25} = 1{,}42266$. $R = (CH_3)_2CH \cdot [CH_2]_2$—; $Kp._{750,1}$ 179,8°, $D.^{25}_{abs.}$ 0,8884, $n_D^{25} = 1{,}420\,92$. $R = (CH_3)(C_2H_5)CH \cdot CH_2$—; $Kp._{748,0}$ 176,8°, $D.^{25}_{abs.}$ 0,8978, $n_D^{25} = 1{,}421\,97$. $R = (C_2H_5)_2CH$—; $Kp._{746,4}$ 172,6°, $D.^{25}_{abs.}$ 0,9151, $n_D^{25} = 1{,}422\,00$. $R = (CH_3)(n\text{-}C_3H_7)CH$—; $Kp._{746,0}$ 173,8°, $D.^{25}_{abs.}$ 0,9144, $n_D^{25} = 1{,}421\,25$. $R = (C_2H_5)(CH_3)_2C$—; $Kp._{745,4}$ 168,4°, $D.^{25}_{abs.}$ 0,9145, $n_D^{25} = 1{,}423\,22$. — Ferner wurde *β-tert.-Butoxyäthanol* dargestellt. $Kp._{750}$ 151,3°, $D.^{25}_{abs.}$ 0,8935, $n_D^{25} = 1{,}413\,22$. — *p-Nitrobenzoesäure-β-amoxyäthylester*, $C_{14}H_{19}O_5N = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OR$. Darst. wie früher. Viscose, hellgelbe, fast geruchlose Fll., l. außer in W. $R = CH_3 \cdot [CH_2]_4$—; $Kp._4$ 191,5—192,5°, $D.^{25}_{abs.}$ 1,1301, $n_D^{25} = 1{,}5141$, $\gamma^{25} = 36{,}1$. $R = (CH_3)_2CH \cdot [CH_2]_2$—; $Kp._4$ 184,1—185,1°, $D.^{25}_{abs.}$ 1,1287, $n_D^{25} = 1{,}5136$, $\gamma^{25} = 34{,}9$. $R = (CH_3)(C_2H_5)CH \cdot CH_2$—; $Kp._4$ 188,1—189,0°, $D.^{25}_{abs.}$ 1,1276, $n_D^{25} = 1{,}5129$, $\gamma^{25} = 35{,}1$. $R = (C_2H_5)_2CH$—; $Kp._4$ 183,0—184,0°, $D.^{25}_{abs.}$ 1,1539, $n_D^{25} = 1{,}5138$, $\gamma^{25} = 36{,}2$. $R = (CH_3)(n\text{-}C_3H_7)CH$—; $Kp._4$ 186,6—187,6°, $D.^{25}_{abs.}$ 1,1633, $n_D^{25} = 1{,}5164$, $\gamma^{25} = 36{,}0$; nach mehreren Wochen krystallisierend, aus Lg., F. 74,5°. $R = (C_2H_5)(CH_3)_2C$—; $Kp._{0,42}$ 164,0—166,0°. — *p-Aminobenzoesäure-β-amoxyäthylester*, $C_{14}H_{21}O_3N = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OR$. Darst. wie früher; nach Entfernung des A. etwas Zn-Staub zugegeben u. unter 1 mm oder weniger dest. Viscose Öle, mit Ausnahme der n-Amylverb. Die Pikramide bilden gelbe Nadeln. $R = CH_3 \cdot [CH_2]_4$—; aus Lg. weiße Nadeln, F. 56,8°; *Pikramid*, F. 115,5°. $R = (CH_3)_2CH \cdot [CH_2]_2$—; *Pikramid*, F. 140,9°. $R = (CH_3)(C_2H_5)CH \cdot CH_2$—; *Pikramid*, F. 129,1°. $R = (C_2H_5)_2CH$—; *Pikramid*, F. 136,0°. $R = (CH_3)(n\text{-}C_3H_7)CH$—; *Pikramid*, F. 120,8°. $R = (C_2H_5)(CH_3)_2C$—; *Pikramid*, F. 134,9°. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 1549—51. 10/9. 1936. Morgantown [West Virginia], Univ.) Lindenbaum.

August Darapsky und **Bernhard Gaudian**, *Über Isatosäurediazid*. Durch Umsetzen von symm. Phthalylchlorid mit wss. N_3Na-Lsg. bei Raumtemp. haben Vff. nicht das von Lindemann u. Schultheis (C. **1928**. II. 1216) beschriebene Phthalsäurediazid erhalten, sondern eine Verb. $C_8H_5O_2N_7$, welche sich bei näherer Unters. als *Isatosäurediazid* (II) erwies. Vermutlich entsteht auch hier zunächst Phthalsäurediazid, welches aber sofort unter Verlust von 1 Mol. N u. halbseitiger Umlagerung in 2-Isocyanatobenzoylazid (I; vgl. l. c.) übergeht. Andererseits wird ein Teil des Phthalylchlorids verseift; die so entstehende Phthalsäure u. HCl zers. das N_3Na, u. die freigewordene N_3H lagert sich an I an unter Bldg. von II. — Daß wirklich II vorliegt, folgt aus den Umsetzungen der Verb. II wird durch sd. verd. NaOH zu N_3H, CO_2 u. *Anthranilsäure* hydrolysiert. Mit Anilin setzt sich II zu N_3H u. dem bisher unbekannten III um, welches von sd. Alkalien u. verd. Säuren nicht u. auch von konz. H_2SO_4 nur schwer angegriffen, aber durch konz. HCl unter Druck ziemlich leicht in das bekannte IV ($R = C_6H_5$) umgewandelt wird (Austritt von 1 Mol. Anilin). — Durch Kochen des II mit A. entsteht unter N- u. N_3H-Entw. das bekannte V, welches durch Lauge sehr leicht verseift wird; die wohl zunächst gebildete o-Phenylendicarbamidsäure verliert beim Ansäuern CO_2 u. H_2O u. geht in das bekannte VI über. — Beim Erhitzen des II mit W. entstand unter CO_2- u. N_3H-Entw. eine hochschm., gut krystallisierende Verb. Da aber hierbei mehrmals heftige Explosionen eintraten, wurde die Rk. nicht weiter verfolgt. — Mit konz. NH_4OH liefert II unter Austritt von 2 Moll. N_3H das bekannte IV

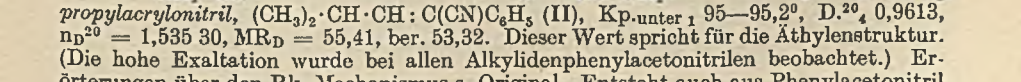
I $C_6H_4\langle^{CO \cdot N_3}_{N:CO}$ II $C_6H_4\langle^{CO \cdot N_3}_{NH \cdot CO \cdot N_3}$ III $C_6H_4\langle^{CO \cdot NH \cdot C_6H_5}_{NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5}$

IV $C_6H_4\langle^{CO—N \cdot R}_{NH—CO}$ V $C_6H_4\langle^{NH \cdot CO_2C_2H_5}_{NH \cdot CO_2C_2H_5}$ VI $C_6H_4\langle^{NH}_{NH}\rangle CO$

(R = H) u. mit N_2H_4-Hydrat in analoger Weise das ebenfalls bekannte IV (R = NH_2). Letzteres wird durch HNO_2 unter N_2O-Entw. in IV (R = H) umgewandelt, wodurch seine Konst. bewiesen wird; denn a priori wäre auch die Struktur —CO·NH·NH·CO·NH— denkbar.

Versuche. *Isatosäurediazid* (II), $C_8H_5O_2N_7$. 4 g symm. Phthalylchlorid mit Lsg. von 4 g N_3Na in 25 ccm W. 4—5 Stdn. geschüttelt (Flasche mit Bunsen-Ventil), Nd. abgesaugt, mit W. u. k. A. gewaschen; genügend rein. Aus wenig w. A. weiße Nadeln, F. 101°, beim Erhitzen auf Pt-Blech verpuffend. — Bei einem 3-fachen Ansatz u. Stehenlassen über Nacht wurde ein anderes, nach Trocknen äußerst explosives Prod. erhalten. — *Isatosäuredianilid* (III), $C_{20}H_{17}O_2N_3$. 1 Teil II mit 10 Teilen Anilin gelinde erwärmt; erst gelbe Lsg., dann dicker Brei; Anilin mit W.-Dampf entfernt. Nach Verrühren mit k. Eg. aus A. Nädelchen, F. 222°. — *3-Phenyl-2,4-diketo-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin* (IV, R = C_6H_5), $C_{14}H_{10}O_2N_2$. Durch 6-std. Erhitzen des III mit konz. HCl im Rohr auf 200—220°. Aus A. Nadeln, F. 272°; aus Eg. Blättchen, welche beim Übergießen mit A. in Nadeln zerfielen. Lsg. in verd. NaOH blauviolett schillernd. — *o-Phenylendiurethan* (V), $C_{12}H_{16}O_4N_2$. II mit absol. A. bis zur beendeten N-Entw. (3 Stdn.) gekocht, meisten A. abdest., dann völlig eingedunstet; teilweise krystallisierender Sirup. Aus Lg. derbe, weiße Nadeln, F. 87—88°. — *o-Phenylenharnstoff* (VI), $C_7H_6ON_2$. V mit 2-n. NaOH bis zur Lsg. erwärmt, nach Erkalten mit HCl gefällt. Aus W. Blättchen, F. >300°. — *2,4-Diketo-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin* (IV, R = H), $C_8H_6O_2N_2$. II mit konz. NH_4OH bis zur Lsg. (1 Stde.) erwärmt, nach Erkalten Nd. abgesaugt. Aus Eg. Blättchen, F. >300°, swl. Alkal. Lsg. bläulich fluorescierend. In wss. Lsg. mit $AgNO_3$ weißer Nd. — *3-Amino-2,4-diketo-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin* (IV, R = NH_2), $C_8H_7O_2N_3$. Äth. Lsg. des II mit N_2H_4-Hydrat versetzt, nach mehreren Stdn. Nd. abgesaugt. Aus A. weiße Nadeln, F. >280°, ll. in verd. NaOH mit blauvioletter Fluorescenz. — *Benzylidenderiv.*, $C_{15}H_{11}O_2N_3$. Voriges in viel W. gel., mit HCl schwach angesäuert, Benzaldehyd zugefügt, 6—8 Stdn. unter öfterem Schütteln stehen gelassen, Flocken mit Ä. gewaschen. Aus absol. A. weiße Nadeln, F. 245—246°. Wird schon beim Umkrystallisieren aus gewöhnlichem A. in die Komponenten gespalten. — Umwandlung des IV (R = NH_2) in IV (R = H) durch Lösen in Eg., Kühlen in Eis u. Zugeben von konz. $NaNO_2$-Lsg. Entw. von N_2O u. weißer Nd., aus Eg. Blättchen, F. >300°. (J. prakt. Chem. [N. F.] **147**. 43—52. 2/10. 1936. Köln, Univ.) Lindenbaum.

James V. Murray und **John B. Cloke**, *Alkylen- und Alkylidenphenylacetonitrile und Derivate. 1-Phenyl-2-äthylcyclopropancarbonsäurenitril, α-Phenyl-β-äthylacrylonitril und α-Phenyl-β-isopropylacrylonitril.* Vff. stellten ein Alkylen- u. 2 Alkylidenphenylacetonitrile her u. erörtern die Struktur dieser Verbb. *1-Phenyl-2-äthylcyclopropancarbonsäurenitril*, $C_{12}H_{13}N$ (I), wurde erhalten durch Zusatz von Phenylacetonitril zu einer nach Vaughn, Vogt u. Niewland (C. **1935**. I. 544) frisch bereiteten Lsg. von $NaNH_2$ in fl. NH_3. Das verdampfende NH_3 wird durch Ä. ersetzt, die Mischung 1 Stde. schwach erwärmt, auf —5° abgekühlt u. langsam 1,2-Dichlorbutan zugesetzt. Darnach wird weiter gerührt, bis Raumtemp. erreicht ist, 2 Stdn. schwach erwärmt, mit W. u. dann mit Essigsäure versetzt u. das Rk.-Prod. aus der Ätherschicht isoliert. Ausbeute bis 40%. $Kp._{unter\ 1}$ 93—94°, $D.^{20}_4$ 0,9921, n_D^{20} = 1,524 57, MR_D = 52,70, ber. nach Eisenlohr für die cycl. Struktur 52,29. Ist verschieden vom isomeren Äthylenderiv. (vgl. Murray u. Cloke, C. **1935**. I. 3539), das bei Hydrolyse auch ein anderes Amid u. eine andere Säure liefert. Gibt mit alkal. H_2O_2 kein Glyceridamid u. ist gegen alkal. $KMnO_4$ beständig, wodurch die Äthylenstruktur ausgeschlossen ist. Zeigt vielmehr ein ähnliches Verh. wie die entsprechende 2-Methylverb. (vgl. Knowles u. Cloke, C. **1932**. II. 365). Dagegen ist die in 85%ig. Ausbeute analog aus 1,2-Dichlorisobutan hergestellte *Verb.* $C_{12}H_{13}N$ anzusprechen als *α-Phenyl-β-isopropylacrylonitril*, $(CH_3)_2{\cdot}CH{\cdot}CH{:}C(CN)C_6H_5$ (II), $Kp._{unter\ 1}$ 95—95,2°, $D.^{20}_4$ 0,9613, n_D^{20} = 1,535 30, MR_D = 55,41, ber. 53,32. Dieser Wert spricht für die Äthylenstruktur. (Die hohe Exaltation wurde bei allen Alkylidenphenylacetonitrilen beobachtet.) Erörterungen über den Rk.-Mechanismus s. Original. Entsteht auch aus Phenylacetonitril u. Isobutyraldehyd in absol. A. in Ggw. von Na-Äthylat bei Tempp. unter —5°, wodurch ein weiterer Strukturbeweis erbracht ist. Gibt außerdem mit alkal. H_2O_2 nach der Radziszewskischen Rk. *α-Phenyl-β-isopropylglycidamid*, $C_{12}H_{15}O_2N$ (III), aus h. W. Krystalle, F. 148—149°, u. wird durch $KMnO_4$ in wss. Na_2CO_3-Lsg. zu Isobutter-



säure, Benzoesäure u. HCN aufgespalten. — *α-Phenyl-β-äthylacrylonitril*, $C_2H_5 \cdot CH = C(CN) \cdot C_6H_5$, $C_{11}H_{11}N$ (IV), analog II aus Phenylacetonitril u. Propionaldehyd. Kp.$_3$ 112—112,5°. $D.^{20}_4$ 0,9897, n_D^{20} = 1,54300, MR_D = 50,00, ber. 48,69. Ist entsprechend der angenommenen Struktur gegen $KMnO_4$ unbeständig u. gibt mit H_2O_2 das *Glycidamid*, $C_{11}H_{13}O_2N$ (V), aus h. W. Krystalle, F. 155°. — *1-Phenyl-2-äthylcyclopropancarbonsäureamid*, $C_{12}H_{15}ON$, durch Erhitzen von I mit Eg. u. H_2SO_4 oder mit alkoh. KOH 5 bzw. 6 Stdn. Aus h. W. Nadeln, F. 84°. Gibt bei 50-std. Erhitzen mit n. alkoh. KOH die *Carbonsäure* $C_2H_5 \cdot C_3H_3(C_6H_5) \cdot CO_2H$, aus h. W. Krystalle, F. 105—105,5°. *α-Phenyl-β-isopropylacrylsäureamid*, $C_{12}H_{15}ON$, aus II mit Eg. u. H_2SO_4. Das Rk.-Prod. wird in W. gegossen, mit Ä. extrahiert, die äth. Lsg. mit 10%ig. Na_2CO_3-Lsg. gewaschen u. der Ä. verdampft. Aus h. W. Krystalle, F. 123—124°. Aus der Na_2CO_3-Lsg. fällt beim Ansäuern die *Carbonsäure* $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$, aus h. W. Nadeln, F. 133—134°. Analog entsteht aus IV *α-Phenyl-β-äthylacrylsäureamid*, $C_{11}H_{13}ON$, aus h. W. Krystalle, F. 130°, u. die *Carbonsäure* $C_2H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$, aus W. Krystalle, F. 67,5—68,5°. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 2014—18. 9/10. 1936. Troy, New York, Rensselaer Polytechnic Inst., Walker Lab.) Bock.

G. Breuer und **J. Schnitzer**, *Über Cyclohexylamin und N-Dimethylcyclohexylamin.* Vff. wollten das Sulfat des *N-Dimethylcyclohexylamins* (II) darstellen, wobei mit der Bldg. des sauren u. neutralen Sulfats zu rechnen war. Um die Bldg. von Gemischen zu verhindern, wurde eine äth. Lsg. des II einerseits mit etwas weniger als 1 Mol. konz. H_2SO_4 auf 2 Moll. II, andererseits mit etwas mehr als 1 Mol. H_2SO_4 auf 1 Mol. II versetzt. Es wurden 2 verschiedene Salze erhalten, aber keines von beiden leitete sich von II ab. Im 1. Falle entstand *neutrales Cyclohexylaminsulfat* (Cyclohexylamin = I), $(C_6H_{13}N)_2 \cdot H_2SO_4$, aus W. durch Überschichten mit Aceton weiße Schuppen, F. 338°. Im 2. Falle entstand *saures* I-*Sulfat*, $C_6H_{13}N, H_2SO_4$, aus Aceton perlmutterglänzende Krystalle, F. 117—118°. Daß das Ausgangsamin wirklich II war, wurde durch Darst. des *Pikrats*, $C_{14}H_{20}O_7N_4$, aus A. gelbe Nadeln, F. 177—178°, festgestellt. Die zum Vergleich aus einem Präparat von reinem I dargestellten Sulfate waren mit den obigen ident. I-*Pikrat*, $C_{12}H_{16}O_7N_4$, bildet aus A. derbe, gelbe Prismen, F. 157—158°. — Vff. haben ferner versucht, I zu II zu methylieren. Bei Einw. von 1 Mol. CH_3J auf 1 Mol. I in äth. Lsg. schieden sich perlmutterglänzende Krystalle aus, welche sich als I-*Hydrojodid*, $C_6H_{14}NJ$, erwiesen, aus Bzl. Nadeln, F. 193—194°. Daneben wurde das in Bzl. fast unl. *Trimethylcyclohexylammoniumjodid*, aus CH_3OH + Ä., F. 263°, isoliert. Die Gesamtrk. dürfte also wie folgt verlaufen:

$$3\,C_6H_{11} \cdot NH_2 + 3\,CH_3J = 2\,C_6H_{11} \cdot NH_2, HJ + C_6H_{11} \cdot N(CH_3)_3J.$$

Als Vff. sodann molare Mengen I u. Hexyljodid ohne Lösungsm. oder in Ä. bei Raumtemp. zusammenbrachten, bildete sich ebenfalls I-Hydrojodid. Wurden aber molare Mengen I u. Hexyljodid ohne Lösungsm. auf sd. W.-Bad erhitzt, trat eine lebhafte Rk. ein, u. aus der gebildeten Krystallmasse konnte durch Umlösen aus Bzl. *N-Hexylcyclohexylaminhydrojodid*, $C_{12}H_{26}NJ$, $^1/_2\,H_2O$, Krystalle, F. 246° (Zers.), isoliert werden. Daraus mit KOH u. Ä. *N-Hexylcyclohexylamin*, $C_{12}H_{25}N$, Kp.$_{750}$ 243 bis 245°, fischartig riechendes Öl. Mit Phenylisocyanat in Ä.: *N-Hexyl-N-cyclohexyl-N'-phenylharnstoff*, $C_{19}H_{30}ON_2$, $^1/_2\,H_2O$, aus A., dann Bzn. Krystalle, F. 109—110°. Als die äth. Lsg. des N-Hexyl-I mit konz. H_2SO_4 versetzt wurde, bildete sich ein Gemisch, aus welchem *neutrales* I-*Sulfat* (vgl. oben) isoliert werden konnte. Also wird auch in diesem Falle das N-ständige Alkyl abgespalten. — Das I-Hydrojodid wurde noch auf einem 3. Wege erhalten. Als eine äth. I-Lsg. mit einer äth. J-Lsg. versetzt wurde, fielen nach einiger Zeit Krystalle von I-Hydrojodid aus. Quantitative Verss. ergaben, daß, wenn mindestens 2 Moll. I mit 1 Atom J reagieren, alles J in Form von 1 Mol. I-Hydrojodid erhalten wird. Wird mehr J verwendet, so geht immer nur die halbe vorhandene I-Menge in das Hydrojodid über. Anscheinend ionisiert 1 Mol. I unter Abgabe eines H-Atoms 1 J-Atom, u. der so gebildete HJ tritt mit einem 2. Mol. I zum Hydrojodid zusammen. Die aus dem I durch Abgabe eines H-Atoms gebildete Verb. konnte noch nicht gefaßt werden. (Mh. Chem. **68**. 301—12. Aug. 1936. Wien, Univ.) Lindenbaum.

W. E. Bachmann und **F. Y. Wiselogle**, *Die Reaktion von Natrium mit Triphenylchlormethan und mit Triphenylmethyl in organischen Lösungsmitteln.* Entgegen den Vers.-Ergebnissen anderer Forscher (vgl. Morton u. Stevens, C. **1932**. II. 368) gelingt es Vff. leicht, Na mit Triphenylchlormethan (I) in organ. Lösungsmm. zur Rk. zu bringen. 2 g Natriumpulver mit frischer Oberfläche werden in Ä. suspendiert

u. mit 5 g I versetzt; die Lsg. wird sofort gelb; das Na färbt sich durch Triphenylnatrium rot; nach 10 Min. hat das gesamte I reagiert, die Lsg. ist rot. Oxydation des Triphenylmethyls (II) gibt zu 80% *Triphenylmethylperoxyd*, F. 185—186°. Vff. nehmen an, daß die Rk. in anderen Fällen durch Bldg. einer Schicht NaCl auf dem Na ausblieb u. vermieden dies, indem sie das Na mit einem Glasstab drücken u. bewegen. Es ist wahrscheinlich, daß ein Teil des gebildeten II mit Na unter Bldg. von Triphenylmethylnatrium reagiert, das sich dann mit I umsetzt. Ferner gelang die Darst. von *Triphenylmethylnatrium* (III) aus 2 g Na u. 5 g Triphenylchlormethan in 40 ccm Ä. u. Bzl. (vgl. Schlenk u. Marcus, Ber. dtsch. chem. Ges. **47** [1914]. 1664). Das Na wird wieder mit einem Glasstab gedrückt; anschließend 2 Stdn. schütteln; tiefrote Lsg. der Na-Verb.; Hydrolyse gibt zu 96% Triphenylmethan. Die Vers.-Bedingungen müssen genau eingehalten werden. Aus der Lsg. von III wird mit Benzylchlorid *unsym-Tetraphenyläthan* u. mit CO_2 *Triphenylessigsäure* in guter Ausbeute gewonnen. III als roter Nd. wurde erhalten durch Schütteln (1 Monat) von 2,78 g I u. 2 g Na in 40 ccm Bzl. mit zahlreichen Glasstücken; Hydrolyse gibt 70% Triphenylmethan. Durch eine Lsg. von III wird 1 Stde. Luft gesaugt; als Hydrolysations- u. Oxydationsprodd. konnten Triphenylcarbinol (67%) u. Triphenylmethylperoxyd (4%) gewonnen werden; der ölige Rückstand macht aus HJ Jod frei. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 1943—44. 9/10. 1936. Ann Arbor, Michigan, University.) Hänel.

Charles D. Hurd und **Charles L. Thomas**, *Darstellung von Dibenzylketon und Phenylaceton*. Vff. geben eine detaillierte Vorschrift für die früher (C. **1933**. II. 704) beschriebene Synthese von *Dibenzylketon* durch Erhitzen von *Phenylessigsäure* mit Acetanhydrid. Zweckmäßig wird dem Rk.-Gemisch K-Acetat zugefügt. Als zweites Rk.-Prod. wurde *Phenylaceton* gefunden. Die beiden Verbb. werden als Zerfallsprodd. von Phenylessigsäureessigsäureanhydrid (I) bzw. Phenylessigsäureanhydrid (II) aufgefaßt.

$$\text{I}\quad C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CO\cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 + CO_2$$
$$\text{II}\quad (C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO)_2O \rightarrow C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5 + CO_2.$$

(J. Amer. chem. Soc. **58**. 1240. 7/7. 1936. Evanston [Ill.], Univ.-Lab. u. Riverside [Ill.], Lab. d. Universal Oil Prod. Comp.) H. Mayer.

T. Leonard Kelly und **Eugene A. Morisani**, *p-Phenylphenacylester organischer Säuren*. Nach der Methode von Drake u. Mitarbeitern (vgl. C. **1932**. II. 370 u. früher) wurden die *p-Phenylphenacylester* nachstehender Säuren dargestellt: *m-* u. *p-Brombenzoesäure*, F. 155 bzw. 160°; *o-*, *m-*, *p-Chlorbenzoesäure*, F. 123, 154 bzw. 160°; *o-*, *m-*, *p-Jodbenzoesäure*, F. 143, 147 bzw. 171° (im geschlossenen Rohr); *o-* u. *m-Nitrobenzoesäure*, F. 140 bzw. 153°; *o-*, *m-*, *p-Nitrozimtsäure*, F. 146, 193 bzw. 192°; *p-Cyanbenzoesäure*, F. 165°; *Diphenylessigsäure*, F. 111°. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 1502—03. 5/8. 1936. Worcester, Massachusetts, Dep. of Chem., Holy Cross College.) Schicke.

E. Friedmann und **W. E. van Heyningen**, *1,4-Diarylbutadiene und verwandte Verbindungen*. I. *1-Phenyl-4-naphthyl-(1)-butadien*. Dieser KW-Stoff wurde nach dem Verf. von Kuhn u. Winterstein (C. **1928**. I. 1401) dargestellt. — *1-Phenyl-4-[α-naphthyl]-butadien*, $C_{20}H_{16} = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C_{10}H_7$ (α). 6,6 g Zimtaldehyd, 9,3 g α-Naphthylessigsäure, 8 ccm Acetanhydrid u. 5,5 g PbO im Ölbad 2 Stdn. auf 200°, dann 3 Stdn. auf 230° erhitzen, mit W. versetzen, Öl in Ä. aufnehmen, mit Soda waschen usw. 11,3 g Öl, welches bald Krystalle absetzt; nach Abpressen 3,8 g. Aus Ä. lange Nadeln, F. 109°, in dicker Schicht schwach gelblich u. im ultravioletten (uv.) Licht grünlich fluorescierend, in dünner Schicht farblos u. im uv. Licht blau fluorescierend. Die farblosen bis gelben organ. Lsgg. fluorescieren im zerstreuten Tageslicht blau, im uv. Licht intensiv blau. — Der KW-stoff wurde spektr. untersucht u. seine Ultraviolettabsorption mit der des 1,4-Diphenylbutadiens (Stobbe u. Ebert, Ber. dtsch. chem. Ges. **44** [1911]. 1289) verglichen. Tabellen u. Kurven im Original. (J. prakt. Chem. [N. F.] **146**. 163—65. 12/9. 1936.) Lindenbaum.

E. Friedmann und **W. E. van Heyningen**, *1,4-Diarylbutadiene und verwandte Verbindungen*. II. *1,4-Diarylbutadien-1,2-dicarbonsäureanhydride*. (I. vgl. vorst. Ref.) Diese Verbb. bilden sich durch Kondensation von Phenylessigsäure mit fettaromat. ungesätt. α-Ketonsäuren:

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH_2 \\ \quad\downarrow \\ CO_2H \end{array} + \begin{array}{l} CO\cdot CH:CH\cdot R \\ \quad\downarrow \\ CO_2H \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\!=\!\!=\!\!=\!C\cdot CH:CH\cdot R \\ \quad\quad\downarrow\quad\quad\quad\downarrow \\ \quad OC\!-\!O\!-\!CO \end{array} \quad \text{I} + 2\,H_2O$$

Durchgeführt wurden die Beispiele mit R = C_6H_5, p-Methoxyphenyl u. α-Furyl. Die Verbb. I krystallisieren prächtig, sind leuchtend gelb bis orangegelb u. fluorescieren

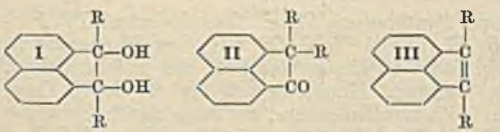
stark. Sie sind Anhydride von Dicarbonsäuren, denn sie werden durch sd. Lauge zu den farblosen Dialkalisalzen der entsprechenden Dicarbonsäuren verseift. Letztere selbst sind unbeständig u. anhydrieren sich, aus den Salzen durch Säuren abgeschieden, sofort u. quantitativ zu den Verbb. I zurück, welche demnach als Anhydride von Maleinsäurederivv. aufzufassen sind. — Die katalyt. Hydrierung der Di-K-salze in Ggw. von Pd-Koll. ergibt die Anwesenheit von 2 Doppelbindungen. Da die verwendeten ungesätt. α-Ketonsäuren trans-Formen sind, so ist auch die Konfiguration der Verbb. I gegeben. Diese sind isomer mit den Fulgiden von Stobbe, mit welchen sie die leuchtende Farbe u. die Hydrolyse zu farblosen Salzen gemein haben. Sie scheinen aber, abweichend von den Fulgiden, relativ lichtbeständig zu sein. — Auffallend ist die Farbvertiefung von Hellgelb zu Orange beim Übergang von I (R = C_6H_5) zu I (R = p-Methoxyphenyl). Vff. haben diese Beobachtung durch vergleichende spektrometr. Prüfung der beiden Anhydride verfolgt. Die Unters. mußte in Chlf.-Lsg. ausgeführt werden, da I (R = p-Methoxyphenyl) in alkoh. Lsg. dem Beerschen Gesetz nicht folgt, wohl aber in Chlf. Die gefundenen Zahlen zeigen deutlich die starke Verschiebung zum sichtbaren Teil des Spektrums infolge Einführung des p-OCH_3. Auch die farblosen Di-K-salze zeigen bei sehr ähnlichem Kurvenverlauf diese Verschiebung. — Dem Einfluß des p-OCH_3 begegneten Vff. auch, als sie den zeitlichen Verlauf der katalyt. Hydrierung der jenen beiden Anhydriden entsprechenden Di-K-salze messend verfolgten. Während die Säure mit R = C_6H_5 glatt 2 H_2 aufnimmt, verläuft die Hydrierung bei dem OCH_3-Deriv. wesentlich langsamer u. benötigt erheblich mehr Katalysator. — Tabellen u. Kurven im Original.

Versuche. *1-Phenyl-2-styrylmaleinsäureanhydrid* (I, R = C_6H_5), $C_{18}H_{12}O_3$. 42 g benzalbrenztraubensaures K (C. **1931**. II. 1287), 26 g Phenylessigsäure u. 50 ccm Acetanhydrid 2 Stdn. kochen, mit W. verd., Prod. mit verd. NaOH wiederholt auskochen, alkal. Auszug filtrieren, mit 5-n. H_2SO_4 fraktioniert fällen; erst dunkler, gallertiger, dann gelber, krystalliner Nd.; diesen nach Stehen über Nacht absaugen (25,2 g), aus Eg. umlösen, mit CH_3OH waschen. Hellgelbe, grün fluorescierende Säulen oder Ovale, F. 137,5°. Lsgg. gelb, grün fluorescierend. — *Di-Na-salz*, $C_{18}H_{12}O_4Na_2$, 4 H_2O. 1,4 g des vorigen mit 15 ccm n. NaOH bis zur Lsg. kochen u. einengen. Farblose Blättchen. — *Di-K-salz*, $C_{18}H_{12}O_4K_2$, 2 H_2O, aus W. Nadeln oder Blättchen. — *1-Phenyl-2-[p-methoxystyryl]-maleinsäureanhydrid* (nach I), $C_{19}H_{14}O_4$. Aus 21,5 g anisalbrenztraubensaurem Na (Reimer, C. **1926**. II. 2794), 13 g Phenylessigsäure u. 50 ccm Acetanhydrid wie oben. Orangene, grün fluorescierende Blättchen, F. 176°. Lsgg. orangegelb, grün fluorescierend. — *Di-Na-salz*, $C_{19}H_{14}O_5Na_2$, $3H_2O$, aus W. rhomb. Krystalle. — *Di-K-salz*, $C_{19}H_{14}O_5K_2$, 2 H_2O, aus W. Blättchen. — *1-Phenyl-4-α-furylbutadien-1,2-dicarbonsäureanhydrid* (I, R = α-Furyl), $C_{18}H_{10}O_4$. Mit furfuralbrenztraubensaurem Na (C. **1931**. II. 1287) wie oben. Aus Äthylenglykolmonoäthyläther u. nach Waschen mit CH_3OH goldgelbe Platten, F. 174°. Lsgg. gelb, grün fluorescierend. (J. prakt. Chem. [N. F.] **146**. 166—78. 12/9. 1936. Cambridge [Engl.], Univ.) Lindenbaum.

L. F. Fieser, H. L. Holmes und **M. S. Newman**, *Die Oxydation von Methyl-α- und -β-naphthylketonen. β-Naphthoesäure* läßt sich bequem aus Methyl-β-naphthylketon durch Oxydation mit Kaliumhypochlorit (darstellbar aus Calciumhypochlorit + K_2CO_3 + KOH) gewinnen. — Auf dieselbe Weise kann man aus *Methyl-α-naphthylketon* (dargestellt nach Caille, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **153** [1911]. 393; es entsteht ein Gemenge mit mindestens 30% des β-Isomeren; Reinigung durch Krystallisation der Pikrate vgl. Pfau, Ofner, Helv. chim. Acta **9** [1926]. 669) *α-Naphthoesäure* herstellen, jedoch ist es für die Darst. dieser Säure bequemer, α-Naphthylmagnesiumbromid mit CO_2 oder Äthylcarbonat umzusetzen. — Zum Vergleich wurde *Methyl-α-naphthylketon* noch aus α-Naphthoesäuremethylester u. Äthylacetat dargestellt (vgl. Mosettig, van de Kamp, C. **1933**. II. 2267). Kp.$_9$ 151,5—152°, Kp.$_{760}$ 302°, n_D^{27} = 1,6233. *Pikrat*, F. 119—120°. *Oxim*, F. 139,5—140,5°. *Semicarbazon*, F. 228,5—229,5°. Die Konstanten stimmen mit dem oben auf anderem Wege gewonnenen Präparat überein. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 1055. 5/6. 1936. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) Elsner.

W. E. Bachmann und **Edith Ju-Hwa Chu**, *Die Pinakon-Pinakolinumlagerung. VIII. Die Umlagerung von 7,8-Diarylacenaphthendiolen.* (VII. vgl. C. **1936**. I. 332.) 7,8-Diphenylacenaphthendiol (I, R = C_6H_5) wurde von Acree (Amer. Chem. J. **33** [1905]. 186) dargestellt, der feststellte, daß es beim Erhitzen mit Acetylchlorid nicht verändert wird; durch Einw. von Essigsäure (+ wenig HCl) erhielt Beschke (Liebigs

Ann. Chem. **369** [1909]. 200) aus dem Pinakol 7,7-Diphenylacenaphthenon (II, R = C_6H_5). Vff. haben aus Acenaphthenchinon durch Grignard-Rk. 7 neue Pinakole dieses Typus mit R = m-Tolyl, p-Tolyl, p-Biphenyl, p-Anisyl, p-Phenetyl, p-Chlorphenyl u. p-Fluorphenyl dargestellt u. ihre Umlagerung untersucht. Da die Red. von 2,2'-Diacylbiphenylen mit Na-Amalgam 9,10-Diaryldihydrophenanthrendiole lieferte, die mit den aus Phenanthrenchinon durch Grignard-Rk. erhaltenen Pinakolen diastereomer waren (vgl. VII. Mitt.), wurden einige 7,8-Diarylacenaphthendiole (I, R = Phenyl, p-Tolyl, p-Chlor- u. p-Fluorphenyl) in gleicher Weise aus 1,8-Diacylnaphthalinen dargestellt, wobei auch hier die diastereomeren Verbb. erhalten wurden. Die Lsgg. der Di-Na-salze der Diarylacenaphthendiole sind farblos, woraus hervorgeht, daß keine schätzbare Dissoziation in Ketylradikale eintritt. Beim Erhitzen mit J in Essigsäure werden alle Pinakole in 7,7-Diarylacenaphthenone (II) umgelagert, wobei die stereoisomeren Pinakole die gleichen Prodd. lieferten. 7,7-Diphenyl- u. 7,7-Di-p-biphenylacenaphthenon wurden durch Ringschluß aus Diphenyl- bzw. Di-p-biphenyl-α-naphthylacetylchlorid dargestellt. Die geringen Ausbeuten an Diarylacenaphthenonen aus p-Chlor- u. p-Fluorphenylpinakon beruhen auf der durch eine Nebenrk. bewirkten Bldg. von Diarylacenaphthylenen (III), die wahrscheinlich durch die Wrkg. des in dem Gemisch von J u. Essigsäure vorhandenen HJ entstehen; hierbei bildet sich intermediär das entsprechende Dijodid, aus dem unter Verlust von J_2 III resultiert. Die Struktur dieser Verbb. wurde durch Synthese sichergestellt. Die Pinakone wurden mit HCl in die entsprechenden Dichloride übergeführt, die mit NaJ in Aceton die Diarylacenaphthylene lieferten. Im allgemeinen entstand aus dem Pinakon mit HCl neben dem Dichlorid auch etwas Pinakolin, das im Falle des Dianisyl- u. Diphenetylacenaphthendiols das einzigste Rk.-Prod. war. Durch KOH-Schmelze oder durch Kochen mit 25%ig. methanol. KOH werden die 7,7-Diarylacenaphthenone in 8-(Diarylmethyl)-1-naphthoesäuren gespalten; die 7,8-Diarylacenaphthendiole werden mit CrO_3-Essigsäure zu 1,8-Diacylacenaphthalinen oxydiert.



Versuche. *Darst. der 7,8-Diarylacenaphthendiole* (I). Zu der Grignard-Lsg. aus 0,14 Mol des Arylbromids (Brombenzol, p-Brombiphenyl, p-Bromtoluol usw.) in wasserfreiem Ä. wurde eine Lsg. von 10 g Acenaphthenchinon in Bzl. gegeben, unter Rückfluß gekocht, u. mit verd. Essigsäure zers. Folgende Verbb. wurden dargestellt: *Diphenyl*, Nadeln aus Essigsäure-A., F. 154,3—155,3°; *Di-p-biphenyl*, Nadeln aus Aceton, F. 220°; *Di-p-tolyl*, Prismen aus Essigsäure-A., F. 182—182,5°; *Di-m-tolyl*, Nadeln aus Aceton-Bzl., F. 152,3—153,3°. *Dianisyl*, Prismen aus Aceton, F. 168—169°. *Diphenetyl*, Nadeln aus Aceton, F. 144,5—145,5°; *Di-p-chlorphenyl*, Platten aus Bzl.-Aceton, F. 222—223°; *Di-p-fluorphenyl*, Prismen aus Aceton-Bzl., F. 220—221°. Red. der entsprechenden 1,8-Diacylnaphthaline (aus vorigen Pinakonen durch Oxydation) mit 1%ig. Na-Amalgam in Ä.-Bzl. lieferte die *diastereoisomeren Verbb.*, von denen folgende dargestellt wurden: *Diphenyl*, Nadeln aus A., F. 173,5—175,6°; *Di-p-tolyl*, Nadeln aus Aceton, F. 154,3—155,3°; *Di-p-chlorphenyl*, hexagonale Platten aus Aceton, F. 78—79,5°; *Di-p-fluorphenyl*, tetragonale Platten aus Aceton-A., F. 153,5—154,5°. — *Umlagerung der Pinakone.* 0,0045 Mol des Pinakons wurden mit 1 g J in 100 ccm Essigsäure 30 Min. am Rückfluß gekocht, die *7,7-Diarylacenaphthenone* (II) durch Eingießen in verd. SO_2-Lsg. gefällt u. umkrystallisiert. Erhalten wurden: *Diphenyl*, Nadeln aus Aceton-A., F. 171,3—172,4°; *Di-p-biphenyl*, Prismen aus Aceton-Bzl., F. 248—249°; *Di-p-tolyl*, Platten aus Aceton, F. 128,5—129,5°; *Di-m-tolyl*, tetragonale Platten aus Aceton, F. 147,5—148,5°; *Dianisyl*, Nadeln aus Aceton, F. 151,5—152,5°; *Diphenetyl*, Prismen aus Aceton-A., F. 122,8—123°; *Di-p-chlorphenyl*, Prismen aus Aceton, F. 145,5°; *Di-p-fluorphenyl*, Prismen aus Aceton, F. 127,5—128,5°. Das Diphenylderiv. wurde auch aus Diphenyl-α-naphthylacetylchlorid (aus der Säure mit $SOCl_2$) durch Erhitzen mit $SnCl_4$ in CS_2 erhalten; in gleicher Weise lieferte Di-p-biphenyl-α-naphthylacetylchlorid (aus nachstehender Säure mit $SOCl_2$) das Di-p-diphenylderiv. — *Di-p-biphenyl-α-naphthylessigsäure*, $C_{36}H_{28}O_2$, Gemisch von 1,5 g Di-p-biphenyl-α-naphthylchlormethan u. 5,1 g 45%ig. Na-Amalgam in Ä.-Bzl. 2 Stdn. geschüttelt u. in die Lsg. der Triarylmethyl-Na-Verb. CO_2 eingeleitet, Prismen aus Bzl., F. 216—217° (Zers.). — *Spaltung der 7,7-Diarylacenaphthenone* durch KOH-Schmelze (oder Kochen mit 25%ig. methanol. KOH) ergab folgende *8-(Diarylmethyl)-1-naphthoesäuren*, die über ihre NH_4-Salze gereinigt wurden: *Diphenyl*, Nadeln aus Bzl.-Aceton, F. 226°; *Di-p-biphenyl*,

Nadeln aus Bzl.-Aceton, F. 247—248°; *Di-p-tolyl*, Prismen aus Aceton, F. 159,3—160,3°; *Di-m-tolyl*, Prismen aus Aceton, F. 189,5—190,5°; *Dianisyl*, Prismen aus Aceton, F. 173,5—174,5°; *Diphenetyl*, Nadeln aus Aceton, F. 170—171°; *Di-p-chlorphenyl*, Platten aus Aceton, F. 225—226°; *Di-p-fluorphenyl*, Platten aus Aceton-A., F. 221 bis 222°. — *Oxydation der Pinakone* mit CrO_3-Essigsäure (30 Min. auf dem W.-Bad) ergab nachstehende *1,8-Diacylnaphthaline*: *Dibenzoyl*, Platten aus Aceton-A., F. 186,5°; *Di-(p-phenylbenzoyl)*, Nadeln aus Essigsäure, F. 219—220°; *Di-p-toluyl*, Platten aus Aceton-Bzl., F. 181,5—182,5°; *Di-m-toluyl*, federartige Krystalle aus Essigsäure, F. 157,3—158,3°; *Dianisoyl*, Prismen aus Aceton, F. 215—216°; *Diphenetoyl*, Platten aus Bzl.-Essigsäure, F. 197—197,5°; *Di-p-chlorbenzoyl*, Prismen aus Aceton, F. 188°; *Di-p-fluorbenzoyl*, Rhomben aus Aceton-A., F. 166,5—167,5°. — *Synthese der 7,8-Diarylacenaphthylene* (III). Durch Einleiten von trockenem HCl in eine Lsg. des Pinakons in Chlf. wurde das Dichlorid dargestellt, das nach Abdampfen des Lösungsm. u. Verrühren mit wenig Aceton u. PAe. krystallisierte. Aus diesem mit NaJ in wenig Aceton, nach Eingießen in wss. SO_2-Lsg., Kochen des Nd. mit 25%ig. KOH zur Zerstörung des vorhandenen Pinakolins u. Digerieren mit NH_4OH (Lösen der Diarylmethylnaphthoesäure) die tieforange gefärbten *7,8-Diarylacenaphthylene*; folgende Verbb. wurden dargestellt: *Diphenyl*, Nadeln oder Prismen aus Aceton, F. 161,3°; *Di-p-biphenyl*, Nadeln aus Bzl., F. 189,5—190,5°; *Di-p-tolyl*, Prismen aus Aceton-A., F. 137,2—137,7°; *Di-p-chlorphenyl*, Nadeln aus Aceton, F. 204,5—205,5°; *Di-p-fluorphenyl*, Nadeln aus Aceton, F. 153,5—154,5°. 7,8-Di-p-chlorphenylacenaphthylendichlorid lieferte mit NaJ lediglich 1,8-Di-p-chlorbenzoylnaphthalin, doch entstand mit HJ-Essigsäure das Acenaphthylen (neben wenig Pinakolin), das auch mit Zn-Staub in Ä. erhalten wurde. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 1118—21. 7/7. 1936. Ann Arbor, Univ. of Michigan.) Schicke.

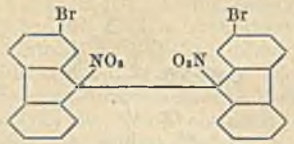
W. E. Bachmann und **W. S. Struve**, *Synthese von Phenanthrenderivaten.* IV. *Propionylphenanthrene.* (III. vgl. C. **1935**. II. 3651.) Die Rk. zwischen Phenanthren, Propionylchlorid u. $AlCl_3$ in Nitrobenzol führt zu einem Gemisch, aus welchem *2-* u. *3-Propionylphenanthren* isoliert werden konnten. Konst.-Beweis erstens durch Oxydation mittels sd. NaOCl-Lsg. zur 2- u. 3-Phenanthroesäure, zweitens durch Synthese aus 2- u. 3-Cyanphenanthren u. C_2H_5MgBr. Nach letzterem Verf. wurde auch *9-Propionylphenanthren* synthetisiert. Bromierung der Propionylphenanthrene u. weitere Synthesen im Versuchsteil.

Versuche. Eiskalte Lsg. von 200 g Phenanthren u. 320 g $AlCl_3$ in 1750 ccm Nitrobenzol auf einmal mit 140 g Propionylchlorid versetzt, 12 Stdn. bei Raumtemp. stehen gelassen, mit Eis u. HCl zers., Nitrobenzol abgeblasen, Prod. in h. Aceton-A. gel. Beim Erkalten 20 g *2-Propionylphenanthren*, $C_{17}H_{14}O$, aus A. farblose Nadeln, F. 104—105°. Aus dem Filtrat nach 3 Wochen im Eisschrank 60 g *3-Propionylphenanthren*, $C_{17}H_{14}O$, aus A. Nadeln, F. 55—57°. — Andere Synthese: Grignardreagens aus 10 g C_2H_5Br in je 30 ccm Ä. u. Bzl. mit 10 g Cyanphenanthren 4 Stdn. gekocht, mit eiskalter NH_4Cl-Lsg. zers., Ä.-Bzl.-Lsg. mit verd. HCl ausgeschüttelt, saure Lsg. gekocht. — *9-Propionylphenanthren*, $C_{17}H_{14}O$, nach Vakuumdest. aus A. Platten, F. 55—57°. — *Propionylphenanthrenpikrate*, $C_{23}H_{17}O_8N_3$. Aus den h. gesätt. alkoh. Lsgg. in gelben Nadeln. *2-Verb.*, F. 104,5—107°. *3-Verb.*, F. 111—113°. *9-Verb.*, F. 105,5—107°. — *3-[α-Brompropionyl]-phenanthren*, $C_{17}H_{13}OBr = C_{14}H_9 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. 3-Propionylphenanthren in absol. Ä. gel., bei 0° äth. Br-Lsg. zugegeben, nach 40 Min. Nd. abfiltriert; Rest aus dem Filtrat nach Neutralisieren mit wasserfreiem Na_2CO_3. Aus CH_3OH u. Bzl. Nadeln, F. 117—118°. — *2-[α-Brompropionyl]-phenanthren*, $C_{17}H_{13}OBr$. Analog (2 Stdn.). Aus Bzl.-A. Platten, F. 131,5—133°. — *β-[Phenanthroyl-(3)]-buttersäure*, $C_{19}H_{16}O_3 = C_{14}H_9 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. 5 g Malonester u. 0,5 g Na in 20 ccm Bzl. umgesetzt, mit 5 g des vorvorigen 4 Stdn. gekocht, hydrolysiert, Ester mit 40 ccm 5%ig. NaOH erhitzt, mit Säure gefällt, Dicarbonsäure in wss. Suspension 3 Stdn. gekocht. Reinigung über das NH_4-Salz. Aus Eg. Prismen, F. 144—146°. — *β-[Phenanthroyl-(2)]-buttersäure*, $C_{19}H_{16}O_3$. Analog; Dicarbonsäure bei 180° decarboxyliert. Aus Eg. Krystalle, F. 173—174°. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 1659—61. 10/9. 1936. Ann Arbor [Mich.], Univ.) Lindenbaum.

H. E. Bent und **H. M. Irwin jr.**, *Fluorenon-Natrium als Trockenmittel.* Fluorenon bildet mit verd. Na-Amalgam ein *Additionsprod.* (Ketyl) mit tief grüner Farbe. Die Entwässerung organ. Fll. läßt sich also an der Farbe erkennen. Darst. der verd. Lsg. von Fluorenonnatrium: 0,025 g Fluorenon wurden 1 Stde im Vakuum getrocknet, dann 3—5 ccm des gesätt. Amalgam (1%ig) im Vakuum mit 50 ccm

trockenem Ä. hinzugefügt. Einzelheiten vgl. Original. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 2072 bis 2073. 9/10. 1936. Cambridge, Harvard Univ.) Beyer.

C. Dale und **R. L. Shriner**, *2-Brom-9-nitrofluoren und 1,1'-Dinitro-3,3'-dibrom-bifluorenyl.* Verschiedene Gründe schienen dafür zu sprechen, daß das von Thurston u. Shriner (vgl. C. **1936**. I. 2544) beschriebene 2-Brom-9-nitrofluoren (F. 170°) in Wirklichkeit das bimolekulare Oxydationsprod. der Struktur I ist, das in geringer Menge durch Kochen der alkoh. Lsg. der aci-Form, in guter Ausbeute durch Behandeln des K-Salzes des 2-Brom-9-nitrofluorens mit 1 Mol J darstellbar ist. Es wird ein gelbes Pulver erhalten,



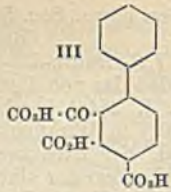
aus dem durch Fraktionierung aus Essigsäuremethylester I, F. 175° (korr.), abgetrennt wurde. Mol.-Gew.-Beststt. ergaben auf die bimolekulare Formel stimmende Werte. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 1502. 5/8. 1936. Urbana, Illinois, Univ.) Schicke.

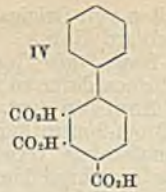
G. Charrier und **E. Ghigi**, *Über die Alkylierung und Arylierung von 1,9-Benzanthron-(10) mittels der Grignardierung. Oxydativer Abbau von 4-Phenyl-1,9-benzanthron-(10).* Wie früher (C. **1933**. I. 1778) gezeigt, reagiert Benzanthron mit RMgX-Verbb. unter Bldg. von 4-Alkyl- u. 4-Arylbenzanthronen, nicht aber von Bz-3-Derivv., wie Clar (C. **1932**. I. 3436) u. später Nakanishi (C. **1934**. II. 2218) angegeben haben. Der Irrtum dieser Autoren rührt daher, daß sie die durch CrO_3-Oxydation der Verbb. gebildeten Säuren für Anthrachinoncarbonsäure-(1) gehalten haben, während sie tatsächlich 4-Alkylanthrachinoncarbonsäuren-(1) sind. Das CrO_3-Oxydationsprod. des *4-Phenylbenzanthrons* (I) ist überhaupt kein Anthrachinonderiv. (vgl. unten). Vff. haben die Darst. des *n-Butylbenzanthrons* nach Nakanishi wiederholt u. bewiesen, daß auch hier nicht das Bz-3-, sondern das *4-Deriv.* vorliegt. Diese Verhältnisse sind inzwischen durch die Arbeit von Allen u. Overbaugh (C. **1935**. II. 1358) bestätigt worden. — Letztere Autoren haben durch Oxydation des I mit alkal. $KMnO_4$ *4-Phenylanthrachinoncarbonsäure-(1)* (II) erhalten. Vff. haben diese Oxydation eingehend untersucht. Die Ausbeute an II beträgt nur 8%. Das Hauptoxydationsprod. (ca. 47% Ausbeute) ist die Säure III (Stellung des Glyoxylsäurerestes noch nicht sichergestellt), welche auch durch weitere Oxydation der II mit alkal. $KMnO_4$ erhalten werden kann. II ist demnach als das primäre Prod. der oxydativen Aufspaltung des I anzusehen; ihre Konst. wurde durch Abbau zum *1-Phenylanthracen* bestätigt. III wird durch $KMnO_4$ in saurer Lsg. zur Säure IV oxydiert. III u. IV liefern durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 *Fluorenondicarbonsäure-(1,2)* (V); über deren Derivv. u. Decarboxylierung zur *Fluorenoncarbonsäure-(2)* vgl. Versuchsteil. — Durch Einführung des C_6H_5 in Stellung 4 wird das Benzanthronsystem im Anthrachinonring stabilisiert, aber der Bz-Kern der Aufspaltung durch alkal. $KMnO_4$ zugänglich gemacht. Im Gegensatz hierzu bleibt bei der gleichen Oxydation des Benzanthrons selbst der Bz-Kern unverändert (C. **1934**. I. 1323).

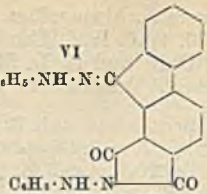
Die oxydative Aufspaltung des I mit CrO_3-Eg. führt über eine *CrO_3-Komplexverb.* zu einer Säure $C_{22}H_{12}O_4$, welcher Vff. die cycl. Enolformel VII zuschreiben, da dieselbe gegen k. Alkalien indifferent ist u. erst durch sd. NaOH oder Soda in das Salz VIII übergeführt wird. Die dem letzteren entsprechende Ketonsäureform konnte nicht isoliert werden. Durch längeres Kochen mit NaOH wird VII in IX umgewandelt. — Die Konst. der VII wurde durch oxydativen Abbau mit alkal. $KMnO_4$ erwiesen: es entstanden *Salicylsäure* u. dieselbe *Diphenyltricarbonsäure-(2,3,2')*, welche früher (C. **1934**. I. 1323) durch Oxydation des Benzanthrons erhalten worden ist. Dieselbe wurde durch Überführung in *Fluorenondicarbonsäure-(1,5)* identifiziert, u. diese wurde zur *Fluorenoncarbonsäure-(1)* decarboxyliert. — Die trockene Dest. der VII mit Zn-Staub ergab als Hauptprodd. *Phenanthren* u. *1,2,3,4-Dibenzoxanthon* (X), ferner Bzl. u. Spuren von Diphenyl u. Phenol. X wurde glatter durch Decarboxylierung der VII erhalten. Es liefert, mit Zn-Staub dest., hauptsächlich *Phenanthren*, wird durch längeres Kochen mit alkal. $KMnO_4$ zu *Diphensäure* oxydiert, durch alkoh. KOH unter Druck zu *9-Oxy-10-[o-oxybenzoyl]-phenanthren* aufgespalten u. in der Kalischmelze in *Salicylsäure* u. *9-Oxyphenanthren* gespalten.

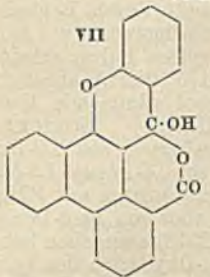
Versuche. *4-Propyl-1,9-benzanthron-(10)*, $C_{20}H_{16}O$. Aus Benzanthron u. C_3H_7MgJ (starker Überschuß) in Ä.; nach längerem Stehen 10 Stdn. gekocht usw. Aus A. gelbe Nadeln, F. 83—84°. — *4-Propylanthrachinoncarbonsäure-(1)*, $C_{18}H_{14}O_4$. Durch Kochen des vorigen in Eg. mit CrO_3. Aus 50%ig. Essigsäure strohfarbene Nadeln, F. 180—181°. — *4-Butyl-1,9-benzanthron-(10)*, $C_{21}H_{18}O$. Wie oben mit C_4H_9MgJ.

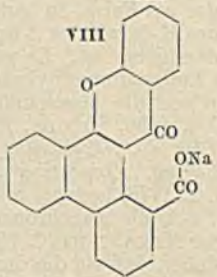
Institut für Chemische Technol
der Techn. Hochschule und

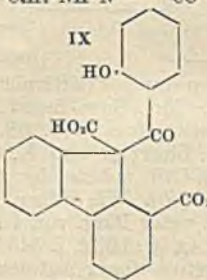












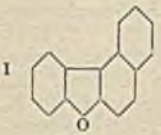
Gelbe Nadeln, F. 99°. — *4-Butylanthrachinoncarbonsäure-(1)*, $C_{19}H_{16}O_4$. Aus vorigem wie oben. Aus 50%ig. Essigsäure gelblichweiße Nadeln, F. 175°. — *Anthrachinondicarbonsäure-(1,4)*, $C_{16}H_8O_6$. Aus voriger mit HNO_3 (D. 1,1) im Rohr (190°, 4—5 Stdn.). Aus Eg. Kryställchen, F. ca. 315°. — 100 g I mit Lsg. von 200 g $KMnO_4$ u. 100 g NaOH in 17 l W. in einem Kupferkessel bis zur Entfärbung gekocht, filtriert, Nd. von MnO_2 u. unverändertem I von neuem oxydiert, Filtrate stark eingeengt. Beim Erkalten fiel das Na-Salz der II aus. Aus dessen Mutterlauge wurde mit HCl u. Ä. III isoliert. Die ausgeätherte Lsg. schied Mono-Na-oxalat ab. — *4-Phenylanthrachinoncarbonsäure-(1)* (II), $C_{21}H_{12}O_4$. Aus ihrem *Na-Salz*, $C_{21}H_{11}O_4Na + 3\,H_2O$, mit HCl. Aus 50%ig. Essigsäure hellgelbe Blättchen, F. 288—290°. — *Diphenyldicarbonsäure-(3,4)-glyoxylsäure-(2)* (III; ?), $C_{16}H_{10}O_7$, aus Ä. + Bzl. durch Abdest. des Ä. farblos, krystallin, F. 256—257° (Zers.). — *Diphenyltricarbonsäure-(2,3,4)* (IV), $C_{16}H_{10}O_6$. III in W. gel., 35%ig. H_2SO_4 u. w. $KMnO_4$-Lsg. bis zur dauernden Rötung zugesetzt u. ausgeäthert. Aus Ä. + Bzl. durch Abdest. des Ä. Kryställchen, F. 210—212° (F. des Anhydrids). Geht teilweise schon beim Trocknen im Vakuum, völlig bei 120—130° in das *Anhydrid*, $C_{15}H_8O_5$, über. — *Fluorenondicarbonsäure-(1,2)* (V), $C_{15}H_8O_5$. Aus III oder IV mit konz. H_2SO_4 bei 150—160° (ca. 10 Min.); bei III unter beträchtlicher Verkohlung, bei IV nicht; mit W. gefällt. Aus Eg. citronengelbe Nadeln, F. 330°. Durch Umlösen aus Acetanhydrid das *Anhydrid*, $C_{15}H_6O_4$, gelbe Krystalle, F. 315—320°. Mit w. CH_3OH-HCl der *Dimethylester*, aus Bzl. gelbe Nadeln, F. 199°, u. der *Monomethylester*, F. 227—230° (Zers.), bei 235—240° wieder fest u. F. 315—320° (Anhydrid infolge Abspaltung von CH_3OH). — Bei mehrstd. Kochen der V in A. mit Phenylhydrazin scheidet sich zuerst ein rotes, dann auch ein hellgelbes Prod. aus; Trennung durch verd. Sodalsg., in welcher sich nur die gelbe Verb. löst. Die rote Verb. ist das *Phenylhydrazon des V-Anilinoimids* (VI), $C_{27}H_{18}O_2N_4$, aus Eg. rote Nadeln, F. 276° (Zers.). Aus der Sodalsg. mit HCl das *V-Phenylhydrazon*, $C_{21}H_{14}O_4N_2$, aus A. hellgelbe Nädelchen, F. 305—307°; geht bei ca. 130° oder durch längeres Kochen in Eg. mit Acetanhydrid über in das *Anhydrid*, $C_{21}H_{12}O_3N_2$, gelbliches, krystallines Pulver, F. 315°. — *Fluorenoncarbonsäure-(2)*, $C_{14}H_8O_3$. V mit Chinolin u. Spur Cu 15 Min. auf 150—160°, dann allmählich bis auf 210° erhitzt, in verd. HCl gegossen, Nd. aus Soda + HCl umgefällt. Aus Eg. gelbe Nadeln, F. 330°. In sd. CH_3OH durch Sättigen mit HCl der *Methylester*, $C_{15}H_{10}O_3$, aus CH_3OH gelbe Nadeln, F. 186°. — *Fluorenoncarbonsäure-(1)*. Aus der Fluorenondicarbonsäure-(1,5) (diese vgl. C. **1934**. I. 1323) wie vorst. Aus A. orangerote Nadeln, F. 191—192°. *Methylester*, F. 89°. — *4-Phenylanthracencarbonsäure-(1)*, $C_{21}H_{14}O_2$. II in NH_4OH mit Zn-Staub bis zur Entfärbung auf W.-Bad erhitzt, Filtrat mit HCl gefällt. Aus Essigsäure gelbe Nadeln, F. 246—247°, in Eg. stark grün fluorescierend. — *1-Phenylanthracen*, $C_{20}H_{14}$. Aus voriger mit Chinolin u. Cu wie oben; mit Ä. extrahiert. Aus A. farblose Nadeln, F. 110—112°. Vgl. Cook (C. **1930**. II. 564).

Komplexverb. $C_{23}H_{14}O, CrO_3$. Durch Kochen von I in Eg. mit CrO_3 u. H_2SO_4. Rot, Zers. ab ca. 150°. Zerfällt bei der Hydrolyse in die Komponenten. — *Enolform der 1,2,3,4-Dibenzoxanthon-o-carbonsäure* (VII), $C_{22}H_{12}O_4$. I in Eg. mit CrO_3 allein

schnell u. energ. oxydiert, Prod. in sd. 5%ig. Sodalsg. gel. u. mit HCl gefällt. Aus Eg. farblose Krystalle, F. 296—305° (Zers.), beständig gegen sd. konz. H_2SO_4. Durch Lösen in sd. Sodalsg. das *Na-Salz* (VIII), $C_{22}H_{11}O_4Na + 3\,H_2O$. *Methylester*, $C_{23}H_{14}O_4$, F. 217°; vgl. Allen u. Overbaugh (l. c.). — *9-[o-Oxybenzoyl]-fluorendicarbonsäure-(1,9)* (IX), $C_{22}H_{14}O_6$. Durch längeres Kochen der VII mit überschüssiger 20%ig. NaOH, Fällen mit HCl u. Ausziehen des Nd. mit Ä., welcher nur IX löst. Aus Ä. farblose Krystalle, F. 210—212° (Zers.), stark sauer. In A. mit $FeCl_3$ rot. — *Diphenyltricarbonsäure-(2,3,2')*, F. 195—196° (Zers.), bei weiterem Erhitzen wieder fest u. F. 210—212°. — *Fluorenondicarbonsäure-(1,5)-dimethylester*, $C_{17}H_{12}O_5$. Methanol. Lsg. der freien Säure (sowohl der von I als auch der vom Benzanthron aus erhaltenen) mit HCl gesätt. Gelbliche, seidige Nadeln, F. 120°. — *1,2,3,4-Dibenzoxanthon* (X), $C_{21}H_{12}O_2$. 1. VII mit Zn-Staub dest., Prod. mit W.-Dampf dest., wobei Phenanthren überging u. X zurückblieb. 2. Durch Erhitzen von VII mit Chinolin u. Cu usw. wie oben. Aus A. farblose Nadeln, F. 209°. H_2SO_4-Lsg. gelb, schwach grün fluorescierend. — *9-Oxy-10-[o-oxybenzoyl]-phenanthren*, $C_{21}H_{14}O_3$. 2 g X, 4 g KOH u. 4 g A. im Rohr 3—4 Stdn. auf 180° erhitzt, in W. gel., Filtrat mit Säure gefällt. Aus A. dunkelgelbe Nadeln, F. 152°, l. in Laugen (orangerot, bei Überschuß gelb), unl. in Alkalicarbonaten. In A. mit $FeCl_3$ flüchtig grün. Wird durch Kochen mit verd. Lauge oder salzsaurem A. quantitativ in X zurückverwandelt. H_2SO_4-Lsg. dunkelrot, allmählich gelb wegen Rückbldg. von X. — *9-Oxyphenanthren*, $C_{14}H_{10}O$. X mit 10 Teilen KOH 2 Stdn. bei 250—280° verschm., in W. gel., mit HCl gefällt. Aus Lg. Nadeln, F. 153—154°. *Pikrat*, rote Nadeln, F. 190°. Mit $C_6H_5 \cdot N : N \cdot Cl$ das *10-[Benzolazo]-deriv.*, aus A. rote Blättchen, F. 165°. (Ber. dtsch. chem. Ges. **69**. 2211—32. 7/10. 1936. Bologna, Univ.) Lindenb.

Ellis I. Fulmer, L. M. Christensen, R. M. Hixon und **R. L. Foster**, *Die Bildung von Furfurol aus Xyloselösungen mit Hilfe von Salzsäure-Natriumchloridsystemen.* Es werden die besten Bedingungen vermittelt für die Darst. von *Furfurol* (I) aus Xyloselsgg. mit HCl, wobei die Ggw. von Salz die Löslichkeit des I herabsetzen u. die Aktivität der Säure erhöhen soll. Bei den Verss. wurden wss. Xyloselsgg. mit NaCl + HCl u. mit einem nicht mischbaren organ. Lösungsm. (Toluol, Bzl. oder CCl_4) bestimmte Zeiten rückfließend gekocht. Die Konz. des I im Toluol wurde durch Messung der D. mit der Westphalschen Waage bestimmt. — In einzelnen Reihen wurde der Einfluß des Vol.-Verhältnisses Toluol/wss. Lsg., der Xylosekonz., der Zus. des NaCl-HCl-Gemisches, des p_H u. der Einfluß verschiedener Salze untersucht; Tabellen vgl. im Original. Die höchsten Ausbeuten liegen zwischen 35 u. 40%; das sind 57—65% der Theorie. Die I-Ausbeute hängt vom p_H der HCl-NaCl-Mischung, also vom Aktivitätskoeff. der Säure ab. Sie ist für 4%ig. Xyloselsgg. doppelt so groß wie für 60%ig. Xyloselsgg. (J. physic. Chem. **40**. 133—41. 1936. Ames [Iowa], Iowa State College, Dep. of Chem.) Elsner.

W. Knapp, *Über die Benzoxanthone.* II. (I. vgl. C. **1935**. II. 3384.) Vf. hat die noch unbekannte *α-Naphthyläthersalicylsäure* dargestellt. Diese wurde von sd. Acetanhydrid nicht angegriffen, aber durch P_2O_5 in Bzl. glatt zu *3,4-Benzoxanthon* cyclisiert, dessen F. höher gefunden wurde, als in der Literatur angegeben. Wegen dieser Divergenz hat Vf. auch die *β-Naphthyläthersalicylsäure*, welche gleichfalls von sd. Acetanhydrid nicht angegriffen wird, mittels P_2O_5 cyclisiert. Das so erhaltene *1,2-Benzoxanthon* schmolz auch etwas höher, als z. B. Dilthey u. Mitarbeiter (C. **1935**. I. 565) angeben. Einem Nebenprod. $C_{16}H_{10}O$ schreibt Vf. Formel I zu. Die Cyclisierung der *Phenyläthersalicylsäure* verlief nicht so glatt wie in den obigen Fällen, aber das so erhaltene *Xanthon* wies ebenfalls einen gegenüber älteren Angaben etwas höheren F. auf.

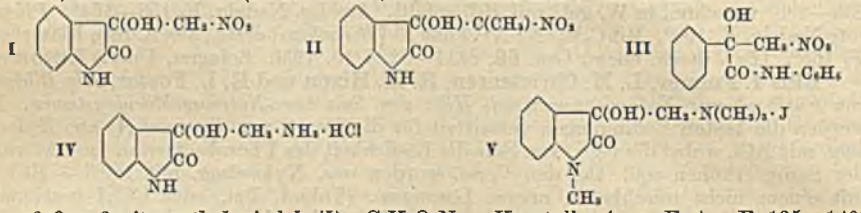


I

Versuche. *α-Naphthyläthersalicylsäure*, $C_{17}H_{12}O_3$. 1 g Na in 15 ccm absol. CH_3OH lösen, 8 g α-Naphthol, 5 g K-o-Chlorbenzoat u. 0,1 g Cu-Pulver zugeben, im Ölbad CH_3OH abdest., Temp. auf 180—200° erhöhen, nach wenigen Min. erstarrte M. mit W. verd., durch Zusatz von Alkali lösen, w. mit CO_2 sättigen, Filtrat mit HCl fällen, aus Soda umfällen. Aus 50%ig. CH_3OH oder Lg. Prismen, F. 134—136°. Ausbeute 20%. — *3,4-Benzoxanthon*, $C_{17}H_{10}O_2$. 1 g der vorigen in 30 ccm Bzl. mit 5 g P_2O_5 2 Stdn. kochen, W. zugeben, Bzl. abdest. Aus CH_3OH farblose Nadeln, F. (korr.) 162°. Ausbeute quantitativ. Lsg. in konz. H_2SO_4 gelb, leuchtend grün fluorescierend. Fluorescenz in A. schwach blauviolett, in Eg. schwach blaugrün. — *1,2-Benzodiphenylenoxyd* oder *α,β-Naphthylenphenylenoxyd* (I), $C_{16}H_{10}O$. Durch Digerieren der rohen obigen Säure mit absol. CH_3OH als Rückstand. Aus CH_3OH Nadeln, F. 162°, jetzt

unl. in Alkalien. H_2SO_4-Lsg. gelb u. nicht, in A. schwach violett fluorescierend. — *1,2-Benzoxanthon.* Aus β-Naphthyläthersalicylsäure (F. 123—124°) wie oben. Aus 50%ig. Essigsäure farblose Nadeln, F. (korr.) 145°. H_2SO_4-Lsg. gelb, schwach blaugrün fluorescierend. — *Phenyläthersalicylsäure.* Fl., violettes Rk.-Gemisch mit viel W. verd., Filtrat mit HCl fällen. Aus verd. A. (Kohle), F. 114°. Vgl. Brewster u. Strain (C. **1934**. I. 2587). — *Xanthon.* Vor dem Abtreiben des Bzl. alkalisieren. Aus verd. Essigsäure (Kohle) farblose Nadeln, F. (korr.) 177°, in H_2SO_4 intensiv hellblauviolett fluorescierend. (J. prakt. Chem. [N. F.] **146**. 113—18. 12/9. 1936. Wien, Univ.) Lindenbaum.

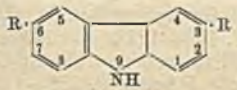
William R. Conn und **H. G. Lindwall**, *Oxindolamine aus Isatin.* *Isatin* liefert mit $CH_3 \cdot NO_2$ in A. bei Ggw. von $(C_2H_5)_2NH$ Verb. **I**. Analoge Prodd. entstehen aus *N-Methylisatin*, *N-Äthylisatin* u. *5-Brom-N-äthylisatin*. Die Kondensationsprodd. bleiben bei kurzem Kochen mit Acetanhydrid, Acetylchlorid oder konz. HCl unverändert, zerfallen jedoch beim Erhitzen für sich oder in Spuren von anorgan. oder organ. Basen enthaltendem W. in die Komponenten. Auch beim Erhitzen in neutralen Lösungsmm. erfolgt langsamer Zerfall, der sich durch Zugabe von wenig Eg. verhüten läßt. Bei der Red. liefern die Kondensationsprodd. primäre Amine, die n. Rkk. zeigen. Mit Nitroäthan gibt Isatin Verb. **II**. Zum Vergleich wurde *Benzoylformanilid* mit $CH_3 \cdot NO_2$ in A. umgesetzt; es entstand Verb. **III**, die sich bei der Red. abweichend verhält; das Red.-Prod. (F. 208—210°) wurde nicht näher untersucht.

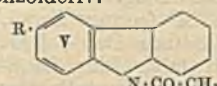


3-Oxy-3-nitromethyloxindol (I), $C_9H_8O_4N_2$. Krystalle (aus Eg.). F. 135—140° (Zers.). L. in A., Aceton u. Bzl. *1-Äthyl-3-oxy-3-nitromethyloxindol*, $C_{11}H_{12}O_4N_2$. Prismen (aus CCl_4). F. 84—85° (Zers.). *1-Äthyl-5-brom-3-oxy-3-nitromethyloxindol*, $C_{11}H_{11}O_4N_2Br$. Tafeln (aus A. + Eg.). F. 123—125° (Zers.). *1-Methyl-3-oxy-3-nitromethyloxindol*, $C_{10}H_{10}O_4N_2$. Nadeln (aus Bzl. + Eg.). F. 98—99° (Zers.). *3-Oxy-3-(α-nitroäthyl)-oxindol*, $C_{10}H_{10}O_4N_2$. Krystalle (aus Eg.). F. 145—150°. *2-Phenyl-2-oxy-3-nitropropionanilid* (III), $C_{15}H_{14}O_4N_2$. Nadeln (aus Eg.), F. 143—144° (Zers.). L. in A. u. Aceton. Beständig gegen konz. HCl u. Acetanhydrid; wird durch sd. W. + etwas $(C_2H_5)_2NH$ zers. — *3-Oxy-3-aminomethyloxindolhydrochlorid*, $C_9H_{10}O_2N_2$ + HCl (**IV**). Bldg. bei der Red. von I mit H_2 unter Druck in A. + Eg. bei Ggw. von Pt-Oxyd u. Behandeln mit konz. HCl. Blättchen (aus Eg.). F. 195—197° (Zers.). L. in A. *Pikrat*, $C_{15}H_{13}O_9N_5$. Nadeln (aus 50%ig. A.). F. 165—166° (Zers.). L. in A., Essigsäure, Aceton u. Bzl. **IV** entsteht in ca. 10% Ausbeute auch bei der Red. von I mit Sn u. konz. HCl; hierbei entstand in einem Fall außerdem *3-Oxy-3-hydroxylaminomethyloxindolhydrochlorid*, $C_9H_{10}O_3N_2$ + HCl. Nadeln (aus verd. HCl). F. 194°. *Pikrat.* Nadeln (aus Essigsäure). F. 174°. *1-Äthyl-3-oxy-3-aminomethyloxindolhydrochlorid*, $C_{11}H_{14}O_2N_2$ + HCl. Bldg. durch Red. der Nitroverb. mit Sn u. konz. HCl auf dem W.-Bad. Blättchen (aus Isoamylalkohol). F. 180—182° (Zers.). L. in A. u. Eg. *Pikrat*, $C_{17}H_{17}O_9N_5$. Gelbe Flocken (aus A.). F. 168—169°. *1-Äthyl-5-brom-3-oxy-3-aminomethyloxindolhydrochlorid*, $C_{11}H_{13}O_2N_2Br$ + HCl. Bldg. analog. Nadeln (aus Isoamylalkohol). F. 192—194° (Zers.). *Pikrat*, $C_{17}H_{16}O_9N_5Br$. Gelbe Blättchen (aus A.). F. 182—183°. — *3-Oxy-3-ureidomethyloxindol*, $C_{10}H_{11}O_3N_3$. Bldg. Beim Behandeln von **IV** mit KCN in W. Krystalle (aus W.), F. 208—209° (Zers.). — *1-Äthyl-3-oxy-3-ureidomethyloxindol*, $C_{12}H_{15}O_3N_3$. Bldg. analog. Krystalle (aus W.). F. 216 bis 217° (Zers.). *5-Bromverb.*, $C_{12}H_{14}O_3N_3Br$. Krystalle (aus W.). F. 218—220° (Zers.). — *3-Oxy-3-benzoylaminomethyloxindol*, $C_{16}H_{14}O_3N_2$. Bldg. beim Schütteln von **IV** mit etwas mehr als 2 Mol Benzoylchlorid in Sodalsg. Stäbchen (aus Aceton). F. 177°. L. in A. u. Eg. Bei analoger Behandlung liefern die entsprechenden anderen Kondensationsprodd. folgende Verbb.: *1-Äthyl-3-benzoyloxy-3-benzoylaminomethyloxindol*, $C_{25}H_{22}O_4N_2$. Krystalle (aus A.). F. 191° (Zers.). *1-Äthyl-5-brom-3-benzoyloxy-3-benzoylaminomethyloxindol*, $C_{25}H_{21}O_4N_2Br$. Prismen (aus A.). F. 204°. — *1-Äthyl-3-oxy-3-carbäthoxyaminomethyloxindol*, $C_{14}H_{18}O_4N_2$. Bldg. Aus der 3-Aminomethylverb. u.

Chlorameisensäureäthylester in K_2CO_3-Lsg. Prismen (aus A.). F. 166°. — *[1-Methyl-3-oxyoxindolyl-(3)]-methyltrimethylammoniumjodid* (V), $C_{13}H_{19}O_2N_2J$. Bldg. Beim Behandeln von IV mit CH_3J u. $Ba(OH)_2$ in absol. A. F. 227° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. **58**. 1236—39. 7/7. 1936. New York, Univ. Nichols Lab.) H. Mayer.

D. R. Mitchell und **S. G. P. Plant**, *Die Friedel-Craftssche Reaktion in der Carbazolreihe.* II. (I. vgl. C. **1935**. II. 1543.) Durch Kalischmelze des *3,6-Dibenzoylcarbazols* (I; C. **1932**. II. 3399), dessen Konst. gesichert ist, u. seines neu dargestellten *9-Methylderiv.* wurden *Carbazol-3,6-dicarbonsäure* u. ihr *9-Methylderiv.* erhalten. — 3,6-Diacetylcarbazol u. I bilden sich auch, wenn man Carbazol mit den betreffenden Säureanhydriden u. $AlCl_3$ umsetzt. Dies ist von besonderem Interesse bzgl. der Struktur der aus Carbazol u. seinen 9-Alkylderivv. mit Phthalsäureanhydrid u. $AlCl_3$ erhaltenen Verbb., welche in der Literatur ohne Beweisführung als *Carbazol-3,6-diphthaloylsäure* (II) u. deren *9-Alkylderivv.* beschrieben worden sind. Vff. haben bewiesen, daß diese Strukturen richtig sind. Durch Decarboxylierung der Carbazoldiphthaloylsäure wurde I u. durch Kalischmelze ihres *Äthylesters* obige Carbazol-3,6-dicarbonsäure erhalten. Ferner wurde der Äthylester zum *9-Methyl-* u. *9-Äthylderiv.* alkyliert, u. diese Verbb. waren ident. mit den Estern der aus 9-Methyl- u. 9-Äthylcarbazol u. Phthalsäureanhydrid erhaltenen Säuren. — Die durch Kondensation von Carbazol mit Bernsteinsäureanhydrid u. $AlCl_3$ erhaltene Verb. ist, in Analogie mit den obigen Befunden, zweifellos **III**; ein direkter Beweis konnte nicht erbracht werden. III wurde zu IV reduziert. *9-Methyl-*III wurde analog dargestellt. — Wie in der I. Mitt. gezeigt, nehmen 9-Acetylcarbazole bei der Friedel-Crafts-Rk. nur 1 Acyl in Stellung 2 auf, u. 9-Acyl-1,2,3,4-tetrahydrocarbazole geben die analogen 7-Derivv. (C. **1936**. I. 3138). Vff. haben daraufhin *9-Acetylhexahydrocarbazol* (V, R = H) mit $CH_3 \cdot COCl$ u. $AlCl_3$ umgesetzt u. V (R = $CO \cdot CH_3$) erhalten. Konst.-Beweis durch Hydrolyse u. Red. zum *6-Äthylhexahydrocarbazol*, ident. mit dem Red.-Prod. des 6-Äthyl-1,2,3,4-tetrahydrocarbazols (C. **1935**. I. 67). V (R = H) differiert demnach grundsätzlich von den anderen Carbazolverbb. u. verhält sich mehr wie ein einfaches Benzolderiv.





II R = $CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (o)
III R = $CO \cdot [CH_2]_2 \cdot CO_2H$
IV R = $[CH_2]_2 \cdot CO_2H$

Versuche. *Carbazol-3,6-dicarbonsäure.* 2 g I in Schmelze von 20 g KOH u. 2 ccm W. eingetragen, langsam bis zum Eintritt der Rk. erhitzt, in W. gel., Filtrat mit HCl gefällt. F. >370° (Zers.), swl. Durch 6-std. Kochen mit alkoh. HCl der *Äthylester*, $C_{18}H_{17}O_4N$, aus A. Platten, F. 203°. — *3,6-Dibenzoyl-9-methylcarbazol*, $C_{27}H_{19}O_2N$. I in Aceton mit $(CH_3)_2SO_4$ u. konz. KOH geschüttelt, mit W. gefällt. Aus Eg. Prismen, F. 220°. — *9-Methylcarbazol-3,6-dicarbonsäure.* Aus vorigem wie oben. F. >350° (Zers.). *Äthylester*, $C_{19}H_{19}O_4N$, aus A. Platten, F. 161—163°. — *3,6-Diacetylcarbazol.* Gemisch von 5 g Carbazol, 70 ccm Nitrobenzol, 7 g Acetanhydrid u. 17 g $AlCl_3$ 8 Stdn. bei 0° stehen gelassen, auf Eis-HCl gegossen, Nitrobenzol abgeblasen, Prod. mit etwas Ä. gewaschen. Aus Aceton u. A. Prismen, F. 233° (vgl. I. Mitt.). Darst. von I analog mit Benzoesäureanhydrid. — *Carbazol-3,6-diphthaloylsäure* (II). Nach Scholl u. Neovius (Ber. dtsch. chem. Ges. **44** [1911]. 1249). F. 315° (Zers.) bei schnellem Erhitzen. Decarboxylierung zu I durch Erhitzen mit Chinolin u. etwas CuO bis auf 170—220°. — *Äthylester*, $C_{32}H_{25}O_6N$. Mit alkoh. HCl wie oben. Aus A. Nadeln, F. 195°. — *9-Methylcarbazol-3,6-diphthaloylsäureäthylester*, $C_{33}H_{27}O_6N$. 1. Aus vorigem in Aceton mit $(CH_3)_2SO_4$ u. konz. NaOH; mit W. gefällt. 2. Durch Verestern der nach Ehrenreich (Mh. Chem. **32** [1911]. 1103) dargestellten 9-Methyl-II. Aus A. (Kohle) Nädelchen, F. 135°. — *3-Benzoyl-9-methylcarbazol*, $C_{20}H_{15}ON$. 1. Durch Decarboxylierung der 9-Methylcarbazol-3-phthaloylsäure (Ehrenreich, l. c.) wie oben. 2. Aus 3-Benzoylcarbazol (C. **1932**. II. 3399) in Aceton mit $(CH_3)_2SO_4$ u. KOH. Aus A. Prismen, F. 84 bis 85°. — *9-Äthylcarbazol-3,6-diphthaloylsäureäthylester*, $C_{34}H_{29}O_6N$. 1. Durch Veresterung der 9-Äthyl-II (diese vgl. Ignatjuk-Maistrenko u. Tichonow, C. **1935**. I. 2894). 2. Aus II-Äthylester in Aceton mit $(C_2H_5)_2SO_4$ u. Alkali. Aus A. Prismen, F. 178°. — *Carbazol-3,6-di-[γ-ketobuttersäure]* (III), $C_{20}H_{17}O_6N$. Gemisch von 10 g Carbazol, 12 g Bernsteinsäureanhydrid u. 140 ccm Nitrobenzol unter 0° mit 34 g $AlCl_3$ versetzt, 8 Stdn. bei 0° stehen gelassen, auf Eis-HCl gegossen, Nd. in Soda gel., Filtrat mit Ä. gewaschen u. mit HCl gefällt. Aus Eg. Nädelchen, F. 285° (Zers.), swl. *Methylester*, aus CH_3OH Platten, F. 195°. *Äthylester*, $C_{24}H_{25}O_6N$, aus A. Prismen, F. 173°. — *9-Methyl-*III, $C_{21}H_{19}O_6N$. Ebenso aus 9-Methylcarbazol. Aus Eg. Prismen, F. 268°

(Zers.). — *Äthylester*, $C_{25}H_{27}O_6N$. Aus der Säure oder durch Methylierung des III-Äthylesters wie oben. Aus A. Nadeln, F. 142°. — *Carbazol-3,6-dibuttersäure* (IV), $C_{20}H_{21}O_4N$. III in Eg. mit amalgamiertem Zn gekocht u. konz. HCl eingetragen. Aus verd. Eg. Platten, F. 197—198°. — *6,9-Diacetylhexahydrocarbazol* (V, R = CO·CH_3), $C_{16}H_{19}O_2N$. Gemisch von 5 g V (R = H), 30 ccm CS_2 u. 3 ccm CH_3·COCl mit 15 g $AlCl_3$ versetzt, nach Stehen noch 1 Stde. gekocht, CS_2 abdest., auf Eis-HCl gebracht. Aus A. Prismen, F. 123—125°. — *6-Acetylhexahydrocarbazol*, $C_{14}H_{17}ON$. Voriges mit konz. HCl 1/2 Stde. gekocht, mit NH_4OH alkalisiert u. ausgeäthert. Kp.$_{25}$ 251°, gelbes, sehr viscoses, langsam erstarrendes Öl, F. 73°. — *6-Äthylhexahydrocarbazol*, $C_{14}H_{19}N$. 1. Voriges oder vorvoriges in HCl mit amalgamiertem Zn 10 Stdn. gekocht, h. filtriert, alkalisiert u. mit Dampf dest. 2. 6-Äthyltetrahydrocarbazol in 60%ig. H_2SO_4 an Pb-Kathode bei Raumtemp. elektrolyt. reduziert, mit W. verd., mit Eis-NH_4OH alkalisiert u. ausgeäthert. Kp.$_{20}$ 182°, im Kältegemisch erstarrend, F. 30—32°. *9-[p-Nitrobenzoyl]-deriv.*, $C_{21}H_{22}O_3N_2$, aus A. hellgelbe Prismen, F. 153°. (J. chem. Soc. London **1936**. 1295—98. Sept. Oxford, Dyson Perrins Lab.) Lindenbaum.

Yuoh-Fong Chi und **Margaret Chun-Hwa Yang**, *Synthese von 1-Phenyl-2-methyl-4-äthylpyrazolon-(5)*. Die Darst. von reinem Formylbuttersäureäthylester (I) wird beschrieben. Der Ester reagiert mit Phenylhydrazin usw. unter Bldg. der entsprechenden Pyrazolonderivv., mit Hydroxylamin unter Bldg. von 4-Äthylisoxazolon-(5). — I, $C_7H_{12}O_3$. Das Rk.-Gemisch aus 1,1 Mol Buttersäureäthylester u. 1,1 Mol Ameisensäureester u. 1 Mol Na in trockenem Ä. wird nach 40 Stdn. mit Eiswasser ausgeschüttelt u. die wss. Lsg. mit Essigsäure angesäuert; das ausgeschiedene bräunlichgelbe Öl wird in Ä. aufgenommen u. die Lsg. mit Na_2CO_3-Lsg. u. W. gewaschen u. mit Na_2SO_4 entwässert. Kp.$_2$ 37—38°. *Semicarbazon*, $C_8H_{15}O_3N_3$, F. 108—108,5°. — *4-Äthylisoxazolon-(5)*, $C_5H_7O_2N$. Bldg. beim Erwärmen von I mit Hydroxylamin in W. Kp.$_2$ 113 bis 114°. — *1-Phenyl-4-äthylpyrazolon-(5)*, $C_{11}H_{12}ON_2$ (II). Bldg. beim Erhitzen von I mit Phenylhydrazin. Prismen (aus 95%ig. A. oder Bzl. + PAe.). F. 99—99,5°. *1-(4-Nitrophenyl)-verb.*, $C_{11}H_{11}O_3N_3$. Bldg. analog mit 4-Nitrophenylhydrazin. Krystalle (aus 95%ig. A.). F. 212—214° (geringe Zers.). *1-(4-Bromphenyl)-verb.*, $C_{11}H_{11}ON_2Br$. Bldg. analog. Krystalle (aus Bzl. + PAe.). F. 170—171°. — *1-Phenyl-2-methyl-4-äthylpyrazolon-(5)*, $C_{12}H_{14}ON_2$. Bldg. bei 8-stdg. Erhitzen von II mit CH_3J u. Methanol im Rohr auf 100—110°. Krystalle (aus Bzl. + PAe.). F. 121—121,5°. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 1152—53. 7/7. 1936. Shanghai, Nat. Research Inst. of Chem.) H. Mayer.

J. V. Dubský, **E. Krametz** und **J. Trtílek**, *Die komplexen Verbindungen des Eisens mit Antipyrin*. Vff. beschreiben die Darst. der folgenden Verbb.: I $[Fe^{III}(CN)_5(NO_2)]Fe^{III}\cdot(Antip)_4\cdot 4\,H_2O$, II $[Fe^{III}(CN)_5NO_2]_2Fe_2^{III}\cdot(Antip)_3\cdot 14\,H_2O$, III $[Fe^{II}(CN)_5(NH_3)]Fe^{III}\cdot 8\,H_2O$, IV $[Fe^{III}(CN)_5(NH_3)]_3[Fe_2(Antip)_3]\cdot 22\,H_2O$, V $[Fe^{III}(CN)_6]\,[Fe(Antip)_3]\cdot 8\,H_2O$ u. VI $[Cr(SCN)_6]\,[Fe(Antip)_3]\cdot 8\,H_2O$. Die F. sind: I 1112°, II 696°, V 976°, VI 1165°. (Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie **8**. 141—48. April 1936. Brünn [Brno], Tschechoslovakei, Masaryk-Univ.) Weingaertner.

Robert Duschinsky, *Die spontane Spaltung des racemischen Histidinmonochlorhydrats*. (Vgl. C. **1934**. I. 2929.) Aus den Löslichkeitsisothermen eines Gemisches von akt. u. inakt. Histidinmonohydrochlorid (I) geht hervor, daß das inakt. Salz bei 20—40° ein wahres Racemat ist. Zwischen 40° u. 50° scheint ein Übergangspunkt zu liegen, bei dem sich das Racemat in ein Gemisch der Antipoden umwandelt. Da akt. u. inakt. I leicht übersätt. Lsgg. bilden, ist es möglich, labile Formen, die weit von den wahren Gleichgewichten abliegen, zu isolieren; es gelingt sogar, das eine oder andere der opt. Isomeren aus einer Lsg. von entgegengesetztem Drehungsvermögen auskrystallisieren zu lassen. — Die Bedingungen, die die spontane Spaltung begünstigen, werden ausführlich besprochen. Es wird ein Verf. beschrieben, das eine quantitative Spaltung von inakt. I gestattet. Da sich akt. I durch Erhitzen mit W. unter 6—8 at Druck in 90%ig. Ausbeute racemisieren läßt, kann man inakt. I fast vollständig in die biol. allein wichtige l-Form überführen. — Inakt. I, $C_6H_9O_2N_3$ + HCl, krystallisiert aus W. von 55—58° nach Impfung mit Spuren l-I u. d-I mit 1 Mol Krystallwasser; das so erhaltene Salz nimmt an der Luft noch 1 H_2O auf. Einzelheiten der Spaltungsverss. s. Original. (Festschr. E. C. Barell. [Basel]. **1936**. 375—93. 15/2.) Ostertag.

Vincent du Vigneaud und **Madison Hunt**, *Die Synthese des d-Carnosins, des Enantiomorphen der natürlich vorkommenden Form und eine Untersuchung über seine blutdrucksenkende Wirkung*. Vff. gewinnen zunächst aus l-Histidin durch Racemi-

sierung über das Acetyl-d,l-histidin das d-Histidin. Der d-Histidinmethylester wurde mit Carbobenzoxy-β-alanin kondensiert, der resultierende Carbobenzoxy-β-alanyl-d-histidinmethylester verseift u. die Carbobenzoxygruppe durch Red. abgespalten. Das so erhaltene d-Carnosin zeigte keine blutdrucksenkende Wrkg. d,l-Carnosin zeigte die halbe Wrkg. des l-Carnosins. — *d-Histidinmethylesterdichlorhydrat*, $C_7H_{13}O_2N_3Cl_2$, aus d-Histidinmonochlorhydrat, absol. Methylalkohol u. trockenem Chlorwasserstoff, F. 197° (korr.), $[\alpha]_D^{26} = -9{,}8°$ (in W.). *Carbobenzoxy-d-carnosin*, F. 161° (korr.), $[\alpha]_D^{24} = -11{,}0°$ (in W.); *d-Carnosin*, $C_9H_{14}O_3N_4$, F. 260°, $[\alpha]_D^{28} = -20{,}4°$ (in W.); *l-Carnosinmonochlorhydrat*, $C_9H_{15}O_3N_4Cl$, F. 245°; *d-Carnosinmonochlorhydrat*. (J. biol. Chemistry **115**. 93—100. Aug. 1936.) Bredereck.

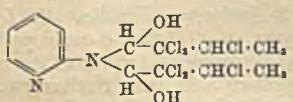
K. Feist, W. Awe und **M. Kuklinski**, *Untersuchungen in der 2-Aminopyridinreihe.* IV. *Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe im 2-Methyl-6-aminopyridin.* (III. vgl. C. **1936**. II. 625.) Vff. stellten fest, daß, unter Anwendung von $ZnCl_2$ oder Essigsäureanhydrid als Kondensationsmittel, unter den verschiedensten Vers.-Bedingungen zwischen aromat. Aldehyden u. 2-Methyl-6-aminopyridin (I) keine Umsetzungen erfolgten. Erreicht werden sollte die Darst. von 2-Styryl-6-amino- bzw. 2-Styryl-6-benzylidenaminopyridinen. Da die am 2-Aminopyridin mehrfach erörterten Tautomerieerscheinungen auch für I gelten, konnte die mangelnde Rk.-Fähigkeit der CH_3-Gruppe auf die durch die Einführung der NH_2-Gruppe bedingte innere Strukturänderung zurückzuführen sein. Aus diesem Grunde wurde die NH_2-Gruppe von I methyliert bzw. acyliert. Aber auch diese Verbb. ließen sich mit aromat. Aldehyden nicht kondensieren. Vff. versuchten dann dadurch zum Ziele zu gelangen, daß sie die Tschitschibabinsche Entdeckung der Einführung einer NH_2-Gruppe durch $NaNH_2$ auf das Stilbazol anwandten. Aber auch dieser Weg war nicht erfolgreich. Die Unterss. werden fortgesetzt.

Versuche. *2-Methyl-6-aminopyridin* (I), Darst. nach der C. **1934**. I. 3211 angegebenen Vorschrift u. Apparatur für 2-Aminopyridin in guter Ausbeute; allmählich gelb werdende, stark hygroskop., an der Luft zerfließende Krystalltafeln vom F. 40°. — *2-Methyl-6-(dimethylamino)-pyridin* (II) u. *2-Methyl-6-(acetylmethylamino)-pyridin* (III). II (vgl. Seide, C. **1915**. I. 1065) wurde nach der von Tschitschibabin (C. **1928**. I. 1772) beschriebenen Methylierungsmethode aus I dargestellt. Dabei entstanden in annähernd gleicher Menge nebeneinander Dimethylaminopicolin u. Methylaminopicolin. Zur Trennung wurde das Gemisch (hellgelbes Öl) $^1/_2$ Stde. mit Essigsäureanhydrid gekocht. Nachfolgende Vakuumdest. ergab 2 Fraktionen: a) II, Kp. 198 bis 200°; *Pikrat*, $C_8H_{12}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, aus verd. A. gelbe Nadeln, F. 163°. b) III, $C_9H_{12}ON_2$, allmählich gelb werdende ölige Fl., $Kp._{760}$ 264°, die mit Pikrinsäure sowie mit $HgCl_2$ keine Salze bildet. — *2-Methyl-6-(methylamino)-pyridin*, $C_7H_{10}N_2$. Darst. aus III. Kp. 209—210°; *Pikrat*, $C_7H_{10}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, aus verd. A. gelbe Nadeln, F. 192°. — Bei dem Kondensationsvers. von III mit o-Nitrobenzaldehyd in Essigsäureanhydrid wurde durch die nachfolgende Vakuumdest. des entstandenen schmierigen Prod. eine in Nadeln (bzw. rhomb. Tafeln) krystallisierende *Verb.* $C_{11}H_{11}O_6N$, F. 87°, erhalten, die man sich aus dem Aldehyd u. Essigsäureanhydrid (Aldolkondensation?) entstanden denken kann. Sie wird weiter untersucht. — *2-Styrylpyridin*, F. 91°, Darst. nach Lénart (Liebigs Ann. Chem. **410** [1915]. 95), *Pikrat*, $C_{13}H_{11}N \cdot C_6H_3O_7N_3$, aus verd. A. gelbe Nadeln, F. 207°. Durch Einw. von $NaNH_2$ auf das Stilbazol wurde *Dihydrostilbazol* (*2-Dihydrostyrylpyridin*, *2-[Phenyläthyl]-pyridin*) (IV) erhalten. Weitere Einw. von $NaNH_2$ auf IV führte auch nicht zur Einführung einer NH_2-Gruppe. IV (vgl. Baurath, Ber. dtsch. chem. Ges. **20** [1887]. 2719) konnte in fast theoret. Ausbeute aus 2-Styrylpyridin durch Hydrierung in absolut-äth. Lsg. in Ggw. von Pd-Schwarz dargestellt werden; hellgelbe, ölige Fl., die sich an der Luft allmählich dunkler färbt, $Kp._{766}$ 289,5°. *Goldsalz*, $C_{13}H_{13}N \cdot HAuCl_4$, dunkelgelbe Krystallblättchen, F. 149—150°; *Pikrat*, gelbe Nadeln aus wss. A., F. 128°. — *2-Methyl-6-(benzylamino)-pyridin*, $C_{13}H_{14}N_2$. Darst. aus I u. Benzaldehyd in wasserfreier HCOOH am Rückfluß unter Feuchtigkeitsausschluß. Aus A. glänzende Nadeln vom F. 66°. Daneben entstand *2-Methyl-6-(formylbenzylamino)-pyridin*, $C_{14}H_{14}ON_2$, aus wss. A. Krystalle, F. 76°. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **274**. 418—25. Okt. 1936. Göttingen, Univ.) Pangritz.

K. Feist und **M. Kuklinski**, *Versuche in der 2-Aminopyridinreihe.* V. *Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit der Aminogruppe in 2-Methyl-6-aminopyridin.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Die Kondensation von *2-Methyl-6-aminopyridin* (I) mit aromat. Aldehyden zu Schiffschen Basen verläuft im allgemeinen sehr gut; Stellung u. Art der Substituenten im Benzaldehyd scheinen die Rk. weitgehend zu beeinflussen. Mit

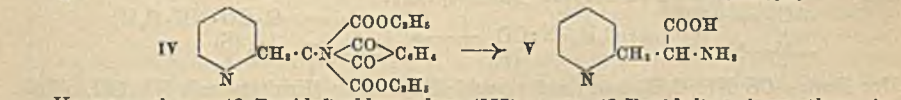
m- u. p-Oxybenzaldehyd gelang die Umsetzung nicht. Durch katalyt. Hydrierung der Schiffschen Basen entstehen die zugehörigen Benzylverbb. Mittels dieser Methode u. der im vorst. Ref. im Falle des 2-Methyl-6-(benzylamino)-pyridins angewandten Leuckart-Wallachschen Rk. (Kondensation von I mit aromat. Aldehyden in wasserfreier HCOOH) lassen sich viele aromat. Aldehyde mit I in Rk. bringen. — Die intensive Gelbfärbung von II kann mit Chinonbldg. nicht erklärt werden, da mit $FeCl_3$ eintretende Violettfärbung die phenol. OH-Gruppe anzeigt. Man könnte die gelbe Farbe auf die gehäuften konjugierten Doppelbindungen u. die Anwesenheit der chromophoren Azomethingruppe verbunden mit dem auxochromen Charakter der OH-Gruppe zurückführen. — Der Nachweis der OH-Gruppe durch die $FeCl_3$-Rk. gelingt nur bei den Schiffschen Basen, nicht dagegen bei deren Hydrierungsprodd., den entsprechenden Benzylverbb. Diese Erscheinung kann nicht durch Salzbldg. der OH-Gruppe mit dem Ring stickstoff des Pyridinkerns erklärt werden, da, wie Vff. feststellen, auch 2-Oxybenzylanilin nicht mit $FeCl_3$ reagiert, wohl aber seine Schiffsche Base. Man muß deshalb annehmen, daß die bas. Natur des N in der Seitenkette durch die Hydrierung verstärkt wird u. daß dieser eine salzartige Verb. mit dem Phenolhydroxyl liefert, wodurch dann die $FeCl_3$-Rk. unterbleibt. — Bzgl. Rkk. von I mit Phthalsäureanhydrid vgl. II. Mitt., C. **1935**. I. 566. — Es werden zum Schluß noch einige Verss. zur Darst. von Harnstoffen u. Thioharnstoffen beschrieben u. Verss. mit 2-Aminopyridin nachgetragen.

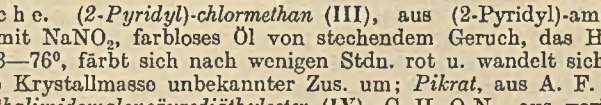
Versuche. *2-Methyl-6-(2'-oxybenzylidenamino)-pyridin* (II), $C_{13}H_{12}ON_2$. Aus I u. Salicylaldehyd bei Zimmertemp. Nach dem Erstarren wird unter schwachem Erwärmen in wenig A. gel. u. die Lsg. nach dem Erkalten mit wenig W. gespritzt. Aus wss. A. tiefgelbe Nadeln, F. 68°. — *2-Methyl-6-(2'-oxybenzylamino)-pyridin*, $C_{13}H_{14}ON_2$. Aus vorst. Verb. in absol. Ä. durch katalyt. Hydrierung mit Pd-Schwarz. Weiße Nadeln, F. 97°. — *2-Methyl-6-(2'-methoxybenzylidenamino)-pyridin*, $C_{14}H_{14}ON_2$. Aus I u. o-Methoxybenzaldehyd in wasserfreiem Pyridin als Kondensationsmittel. Aus absol. A. schwach gelbe Nadeln, F. 84°. — *2-Methyl-6-(2'-methoxybenzylamino)-pyridin*, $C_{14}H_{16}ON_2$. Aus vorst. Verb. durch Hydrierung wie oben bzw. aus I u. Methoxybenzaldehyd in wasserfreier HCOOH (vgl. oben). Aus verd. A. weiße Nadeln, F. 69°. — *2-Methyl-6-(3',4'-methylendioxybenzylidenamino)-pyridin*, $C_{14}H_{12}O_2N_2$. Aus I u. Piperonal unter Feuchtigkeitsausschluß. Aus Lg. weiße, würfelförmige Kryställchen, F. 118°. — *2-Methyl-6-(3',4'-methylendioxybenzylamino)-pyridin*, $C_{14}H_{14}O_2N_2$. Aus vorst. Verb. durch Hydrierung bzw. aus I u. Piperonal in wasserfreier HCOOH. Prismen, F. 80°. — *2-Methyl-6-(2'-nitrobenzylidenamino)-pyridin*, $C_{13}H_{11}O_2N_3$. Analoge Darst. mittels Pyridin als Kondensationsmittel (mehrtägiges Stehen im Vakuumexsiccator über H_2SO_4). Aus absol. A., dann Toluol sattgelbe Krystallblättchen, F. 114,5°. — *2-Methyl-6-(4'-nitrobenzylidenamino)-pyridin*, aus Toluol blaßgelbe rhombenförmige Würfel, F. 161°. — *2-Methyl-6-(6'-nitro-3',4'-dimethoxybenzylidenamino)-pyridin*, $C_{15}H_{15}O_4N_3$. Aus I u. 6-Nitroveratrumaldehyd durch kurzes Erhitzen. Aus absol. A., dann Toluol hell-, dann dunkelgelb werdende Nadeln, F. 139°. — Darst. von Thioharnstoffen u. Harnstoffen von I. *N,N'-Bis-(2-methylpyridyl-6)-thioharnstoff*, $C_{13}H_{14}N_4S$. Durch 10-std. Erhitzen von I mit CS_2 u. A. unter Zusatz von wenig gepulvertem kryst. S am Rückfluß. Aus A. weiße Würfel vom F. 209°. Daneben entstand in geringer Menge *(2-Methylpyridyl-6)-thiourethan*, $C_9H_{12}ON_2S$, aus verd. A. schwach gelbliche Krystalle, F. 113°. Im Zusammenhang hiermit vermuten Vff., daß Camps (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **240** [1902]. 348) mit dem bei der Darst. des 2,2'-Dipyridylthioharnstoffes als Nebenprod. erhaltenen Körper vom F. 85° das 2-Pyridylthiourethan in Händen hatte. — *(2-Methylpyridyl-6)-allylthioharnstoff*, $C_{10}H_{13}N_3S$. Analoge Darst. aus I u. Allylsenföl. Aus A. Nadeln, F. 170°. — *(2-Methylpyridyl-6)-allylharnstoff*, $C_{10}H_{13}ON_3$. Aus vorst. Verb. durch Entschweflung mittels 10%ig. alkal. Bleiacetatlsg. Aus h. W. Nadeln, F. 139°. — *(2-Methylpyridyl-6)-phenylthioharnstoff*, $C_{13}H_{13}N_3S$. Darst. wie oben mittels Phenylsenföl. Aus A. weiße Blättchen vom F. 196°. — *(2-Methylpyridyl-6)-phenylharnstoff*, $C_{13}H_{13}ON_3$. Aus vorst. Verb. wieder durch Entschwefelung. Lange Nadeln, F. 186°. — Versuche mit 2-Aminopyridin. *Di-(2',2',3'-trichlorbutanol)-2-aminopyridin* (III). Darst. aus 2-Aminopyridin u. frisch destilliertem Butylchloral auf dem W.-Bad. Aus Bzl., dann Lg. fast farblose Krystalldrusen vom F. 109°. Als Vorvers. wurde Butylchloral auf Harnstoff einwirken gelassen; es ent-

III 

stand *1-(2',2',3'-Trichlorbutanol)-harnstoff*, $C_5H_9O_2N_2Cl_3$, aus Bzl., dann A. Prismen, F. 156°. — *1-(3',4'-Dioxyphenyl)-2-(pyridylamino-2'')-äthanol* (vgl. C. **1934**. I. 3212). Als Ergänzung wurde das *Pikrat*, $C_{13}H_{14}O_3N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, dargestellt, aus verd. A. gelbe Nadeln, F. 199°. — Verss., I mit ω-Chlor-3,4-dioxyacetophenon in alkoh. Lsg. umzusetzen, hatten bisher kein eindeutiges Ergebnis. Auch bei Ersatz des A. durch Pyridin reagierte das Keton nicht mit I, sondern bildete mit dem Pyridin die Additionsverb. *ω-Chlor-3,4-dioxyacetophenonpyridin*, $C_{13}H_{12}O_3NCl + H_2O$, aus HCl-saurer Lsg. schwach rosa gefärbte Krystallblättchen vom F. 269°. Beim Alkalischmachen scheidet sich Pyridin aus. *Pikrat*, $C_{13}H_{12}O_3NCl \cdot C_6H_3O_7N_3$, aus W. gelbe Nadeln vom F. 190°. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **274**. 425—35. Okt. 1936. Göttingen, Univ.) Pangritz.

J. Overhoff, J. Boeke und **A. Gorter**, *Das 2-(2-Pyridyl)-alanin*. Vff. synthetisierten Pyridinderivv. mit substituierten Seitenketten u. berichten zunächst über die Synthese des 2-(2-Pyridyl)-alanins. Die einfachste Methode zur Darst. dieser Verb. schien die Umsetzung von 2-(2-Pyridyl)-1-oxypropionsäure mit PCl_5 zur 2-(2-Pyridyl)-1-chlorpropionsäure u. deren Rk. mit NH_3 zu sein, doch gelang die Überführung in die chlorierte Säure nicht u. bei der Einw. von NH_3 auf letztere entsteht wahrscheinlich nicht die gewünschte Aminosäure, sondern *2-(2-Pyridyl)-acrylsäure*, da die Rk. bei der entsprechenden bromierten Säure in dieser Weise verläuft. Da auch die Kondensation von 2-Pyridylaldehyd mit Hippursäure in der Pyridinreihe nicht durchführbar war, wurde die Synthese schließlich nach I—V bewerkstelligt. I wurde nach Craig (C. **1934**. I. 1817) dargestellt u. nach Graf (C. **1934**. II. 590) zu II reduziert. Durch Umsetzung mit salpetriger Säure in stark salzsaurer Lsg. geht II leicht in III über; wahrscheinlich spielt hier die Sonderstellung der Methylgruppe in 2-Picolin, die bekanntlich wie eine Methylengruppe reagieren kann, eine Rolle. Die Umsetzung von III mit Na-Phthalimidomalonester verläuft ziemlich glatt u. aus dem erhaltenen Prod. (IV) wird *2-(2-Pyridyl)-alanin* (V) in guter Ausbeute gewonnen.





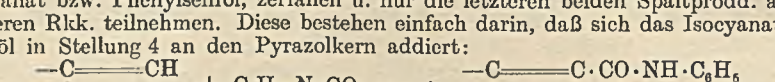
Versuche. *(2-Pyridyl)-chlormethan* (III), aus (2-Pyridyl)-aminomethan in 35%ig. HCl mit $NaNO_2$, farbloses Öl von stechendem Geruch, das Haut u. Augen reizt, $Kp._{10}$ 73—76°, färbt sich nach wenigen Stdn. rot u. wandelt sich nach einigen Tagen in eine Krystallmasse unbekannter Zus. um; *Pikrat*, aus A. F. 152—153°. — *(2-Picolyl)-phthalimidomalonsäurediäthylester* (IV), $C_{21}H_{20}O_6N_2$, aus vorigem mit Na-Phthalimidomalonester in Xylol bei 150° (6 Stdn.), Prismen aus absol. A. (+ Spur Eg.), F. 120°. — *2-(2-Pyridyl)-alanin* (V), durch Erhitzen des vorigen mit 35%ig. HCl im Rohr auf 170° (3 Stdn.) das *Dihydrochlorid*, F. 209—210°; aus diesem mit Pikrinsäure ein *Dipikrat*, F. 164—165° u. durch Schütteln mit 1 Äquivalent Ag_2O das *Monohydrochlorid*, Prismen aus 80%ig. A., F. 190—191°; durch Schütteln des Dihydrochlorids mit 2 Äquivalenten Ag_2O die *freie Aminosäure*, $C_8H_{10}O_2N_2$, aus verd. A. F. 216—217° (Zers.). (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **55**. 293—96. 15/4. 1936. Amsterdam, Univ.) Schicke.

K. Dziewoński und **J. Moszew**, *Reaktionen von 2,4-Dimethylacetophenon mit Verbindungen vom Thiocarbanilidtypus*. (Vgl. C. **1935**. I. 1545 u. früher, ferner **1935**. I. 2536. **1936**. I. 1423.) Im weiteren Verlauf ihrer Unterss. haben Vff. *2,4-Dimethylacetophenon* (I) mit 3 symm. Diarylthioharnstoffen umgesetzt. Diese Rkk. führten, ganz analog den früher beschriebenen, zu Derivv. des 2-Phenyl-4-aminochinolins. In jedem Falle konnte der 4-ständige Arylaminrest wie früher gegen OH ausgetauscht werden.

Versuche. (Mit **M. Musialik, I. Ormianer** u. **Ch. Sienicer**.) *2-[asymm. m-Xylyl]-4-anilinochinolin* (II), $C_{23}H_{20}N_2$. 70 g I u. 105 g symm. Diphenylthioharnstoff 4 Stdn. auf 180°, dann auf 220° u. kurz auf 290° erhitzt, mit wenig k. Bzl. ausgezogen. Aus Bzl. farblose Täfelchen, F. 221°. — *Hydrochlorid*, $C_{23}H_{21}N_2Cl$. In sd. Eg. + konz. HCl. Aus A. hellgelbe Säulen, F. 184—185° (Zers.). — *Pikrat*, $C_{29}H_{23}O_7N_5$. In h. A. Aus A. gelbe Täfelchen, F. 235—236°. — *Jodmethylat*, $C_{24}H_{23}N_2J$. In CH_3OH unter

Druck (130°, 3 Stdn.). Aus A. hellgelbe Täfelchen, F. 246—248° (Zers.). — *Acetat des N-Nitrosoderiv.*, $C_{23}H_{19}ON_3$, $C_2H_4O_2$. In Eg. mit $NaNO_2$. Aus A. farblose Säulen, F. 141—142° (Zers.). — *N-Acetylderiv.*, $C_{25}H_{22}ON_2$. Mit sd. Acetanhydrid. Aus A. Täfelchen, F. 143—144°. — *N-Methylderiv.*, $C_{24}H_{22}N_2$. 5 g II-Jodmethylat, 10 g KOH u. 30 ccm A. 4 Stdn. gekocht, mit W. gefällt. Aus A. hellgelbe Täfelchen, F. 149°. — *2-[asymm. m-Xylyl]-4-oxychinolin*, $C_{17}H_{15}ON$. 5 g II, 6 g KOH u. 30 ccm A. unter Druck 4 Stdn. auf 200° erhitzt, mit W. u. HCl gefällt, Nd. mit Sodalsg. erhitzt. Aus A. Säulen, F. 255°. — *2-[asymm. m-Xylyl]-4-p-toluidino-6-methylchinolin*, $C_{25}H_{21}N_2$. Aus I u. symm. Di-p-tolylthioharnstoff (6 Stdn. bei 180—220°, kurz 280°); mit wenig h. A. ausgezogen. Aus A. farblose Nadeln, F. 191°. — *Hydrochlorid*, $C_{25}H_{25}N_2Cl$, aus A. hellgelbe Nadeln, F. 289°. — *Pikrat*, $C_{31}H_{27}O_7N_5$, aus A. gelbe Täfelchen, F. 245°. — *Jodmethylat*, $C_{26}H_{27}N_2J$, aus CH_3OH gelbe Täfelchen, F. 233—234°. — *N-Acetylderiv.*, $C_{27}H_{26}ON_2$, aus A. Nadeln, F. 163°. — *N-Methylderiv.*, $C_{26}H_{26}N_2$, aus A. gelbe Täfelchen, F. 157—158°. — *2-[asymm. m-Xylyl]-4-oxy-6-methylchinolin*, $C_{18}H_{17}ON$, aus A. Nädelchen, F. 237°. — *2-[asymm. m-Xylyl]-4-[asymm. m-xylidino]-6,8-dimethylchinolin*, $C_{27}H_{28}N_2$. Aus I u. symm. Di-[asymm. m-xylyl]-thioharnstoff (6 Stdn. bei 180—220°, $^1/_2$ Stde. bei 260°); mit wenig Bzl. ausgezogen. Aus Lg. oder Bzl. farblose Nadeln, F. 192°. — *Pikrat*, $C_{33}H_{31}O_7N_5$, gelbe Täfelchen, F. 187—188°. — *N-Acetylderiv.*, $C_{29}H_{30}ON_2$, aus Lg. Täfelchen, F. 164°. — *2-[asymm. m-Xylyl]-4-oxy-6,8-dimethylchinolin*, $C_{19}H_{19}ON$. Hier 10 Stdn. auf 220° erhitzt. Aus A. Nadeln, F. 234—235°. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres. Ser. A. **1936**. 258—65. Mai/Juni. Krakau, Univ.) Lindenbaum.

A. Kocwa, *Über Umwandlungen von Verbindungen der Pyrazolonreihe und deren Derivaten.* I. Im Anschluß an die Unterss. von Dziewoński u. Mitarbeitern (vorst. Ref. u. früher) hat Vf. geprüft, wie *1-Phenyl-5-methylpyrazolon-(3)* (I) u. *Antipyrin* (II) mit Carbanilid u. Thiocarbanilid einerseits, Phenylisocyanat u. Phenylsenföl andererseits bei höherer Temp. reagieren. Es hat sich ergeben, daß bei beiden Rk.-Arten die gleichen Prodd. entstehen, weil die Harnstoffe in ihre Komponenten, Anilin u. Phenylisocyanat bzw. Phenylsenföl, zerfallen u. nur die letzteren beiden Spaltprodd. an den weiteren Rkk. teilnehmen. Diese bestehen einfach darin, daß sich das Isocyanat bzw. Senföl in Stellung 4 an den Pyrazolkern addiert:

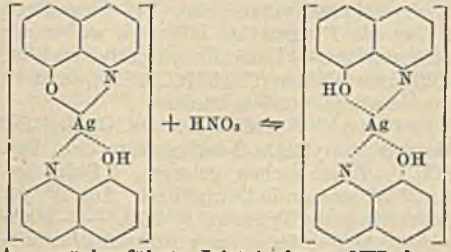


Der Rest $-CS\cdot NH\cdot C_6H_5$ kann auf verschiedene Weise (Erhitzen mit NH_4OH, alkoh. Lauge oder alkoh. HCl unter Druck; Erhitzen mit PCl_5 u. Hydrolyse mit W.; Oxydation mit CrO_3, H_2O_2 oder HNO_2) in den Rest $-CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ umgewandelt werden. — Das *Antipyrin-4-thioncarbonsäureanilid* wurde auch aus dem *Antipyrin-4-dithiocarbonsäureäthylester* u. Anilin erhalten. Dagegen lieferten *Antipyrin-4-thiolcarbonsäure* ($-CO\cdot SH$) u. Anilin das isomere *Antipyrin-4-thiolcarbonsäurephenylimid* [$-C(SH):N\cdot C_6H_5$]. Die Hydrolyse der beiden Isomeren führt zu dem gleichen *4-Carbonsäureanilid*.

Versuche. *1-Phenyl-5-methylpyrazolon-(3)-4-carbonsäureanilid*, $C_{17}H_{15}O_2N_3$. 1. 5 g I u. 6 g Carbanilid $^1/_2$ Stde. auf 250—260° erhitzen, in ca. 50 ccm A. gießen. 2. Ebenso aus 10 g I u. 6,8 g Phenylisocyanat. 3. 2 g I-4-Thioncarbonsäureanilid (vgl. unten) mit 5 ccm NH_4OH (D. 0,91) im Rohr 8 Stdn. auf 150—160° erhitzen. 4. 2 g desselben mit 6 g PCl_5 $^1/_2$ Stde. auf 130° erhitzen, in 300 ccm W. eintragen. Aus A. Nadeln, F. 258°, l. in konz. Säuren, unl. in Alkalien. — *1-Phenyl-5-methylpyrazolon-(3)-4-carbonsäure-α-naphthylamid*, $C_{21}H_{17}O_2N_3$. Aus I u. α-Naphthylisocyanat bei 260—270°. Aus A. Blättchen, F. 231—232°. — *1-Phenyl-5-methylpyrazolon-(3)-4-thioncarbonsäureanilid*, $C_{17}H_{15}ON_3S$. 1. Aus I u. Thiocarbanilid wie oben (240—250°, 40 Min.). 2. Ebenso aus I u. Phenylsenföl. Aus A. gelbe Nadeln, F. 238°, l. in konz. Säuren u. Alkalien, in verd. Alkalien erst in der Wärme. — *Antipyrin-4-carbonsäureanilid*, $C_{18}H_{17}O_2N_3$. 1. 9 g II, 5 g Carbanilid u. 5 g $ZnCl_2$ 1 Stde. auf 260° erhitzen, in h. W. gießen, bis zum Erstarren des Öls kochen. 2. 10 g II, 6,3 g Phenylisocyanat u. 10 g $AlCl_3$ verreiben, nach Erkalten mit Eiswasser zers. 3. Aus II-4-Thioncarbonsäureanilid oder II-4-Thiolcarbonsäurephenylimid (beide vgl. unten) u. NH_4OH oder alkoh. KOH wie oben. 4. Aus II-4-Thioncarbonsäureanilid u. PCl_5 wie oben (110—115°, 15 Min.). Aus A. Plättchen, F. 250°, l. in konz. Säuren, unl. in Alkalien. — *Antipyrin-4-thioncarbonsäureanilid*, $C_{18}H_{17}ON_3S$. 1. Aus II u. Thiocarbanilid (230°, 3 Stdn.). 2. Ebenso aus II u. Phenylsenföl. 3. 5 g II-4-Dithiocarbonsäureäthylester mit 100 g Anilin $^1/_2$ Stde. kochen, Anilin abdest., verd. HCl zugeben. Aus A. gelbe Blättchen, F. 199°, l. in konz. Säuren,

durch W. unverändert fällbar, unl. in Alkalien. Bei längerem Kochen mit konz. HCl wird II zurückgebildet. — *Nitroantipyrin-4-carbonsäureanilid*, $C_{18}H_{16}O_4N_4$. 10 g des vorigen mit 50 ccm HNO_3 (D. 1,48) versetzen; Lsg. unter Erwärmung u. Entw. nitroser Gase; sofort mit 200 ccm W. fällen. Aus A. gelbliche Nadeln, F. 240°. — *Antipyrin-4-thiolcarbonsäurephenylimid*, $C_{18}H_{17}ON_3S$. 5 g II-4-Thiolcarbonsäure mit 50 g Anilin $^1/_2$ Stde. kochen, mit verd. HCl ansäuern. Aus A. gelbe Nadeln, F. 148°, l. in Säuren, unl. in Alkalien. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres. Ser. A. **1936**. 266—75. Mai/Juni. Krakau, Univ.) Lindenbaum.

Franz Hein und **Helmut Regler**, *Optisch-aktive Silberoxychinolinkomplexe.* Das gelbe, als Basenanhydrid aufzufassende *Silberdioxychinolat*, $AgO \cdot C_9H_6N \cdot HOC_9H_6N$ (I) wird dargestellt, indem Lsgg. von $AgNO_3$ u. 8-Oxychinolin (Oxin) in A. oder Pyridin im Mol.-Verhältnis 1:2 zusammengegeben werden u. das entstehende weiße, aus der gesätt. Pyridinlsgg. mit A. auszufällende $[Ag(C_9H_6N \cdot OH)_2] \cdot NO_3$ (II) mit NH_4OH behandelt wird. I entsteht auch, wenn die Ausgangsstoffe in einem anderen Molverhältnis miteinander gemischt werden, u. ist ziemlich stabil. Wenn man das Nitrat in Pyridin auflöst, erhält man in olivgrün gefärbter Lsg. ein Solvat. Bei gründlichem Verreiben von I mit Pyridin wird ein olivgrünes Prod. der Formel $[Ag(oxin)_2Py]$ (III) erhalten. II entsteht, wenn man I mit HNO_3 behandelt. Wenn man eine Aufschlämmung von I in absol. A. mit einer alkoh. Lsg. von Cl_3CCOOH, d-Mandelsäure u. d-Campher-sulfonsäure versetzt, entstehen die entsprechenden Salze $[Ag(oxin)_2]O_2 \cdot CCl_3$ (IV), $[Ag(Oxin)_2]O_2C \cdot CHOH \cdot C_6H_5$ (V) u. $[Ag(Oxin)_2]C_{10}H_{16}O_4S$ (VI), aus denen die Anhydrobase I ebenfalls durch Basen in Freiheit gesetzt werden kann. Nach Ansicht der Vff. handelt es sich um den Übergang einer Hauptvalenz in eine Nebenvalenz entsprechend dem nebenstehenden Formelbild wie bei der Chrompyridinverb. $[(H_2O)_2Py_2Cr(OH)_2]Cl$ bei der Rk. mit HCl. I hat wenig Neigung zur H_2O-Addition. Der Farbunterschied zwischen Base u. Salzen wird auf die teilweise unterschiedliche Bindung der Oxime an das Ag zurückgeführt. I ist in konz. NH_3 l. u. krystallisiert in schöner Form aus diesem aus. In Pyridin u. Chinolin ist es auch etwas l. Bei 80° im Trockenschrank findet Zers. statt. — Vff. versuchten vergebens, V u. VI in opt. Isomere zu trennen. Sie nehmen an, daß der Grund in Solvolyse zu suchen ist, denn bei Verwendung reinster α-Brom-d-campher-π-sulfonsäure u. fraktioniertem Fällen u. Umfällen aus Chlf. mit 10% Pyridin werden bei sorgfältigstem Arbeiten von VII, $C_{10}H_{14}O_4BrS \cdot C_{18}H_{13}O_2N_2Ag$, Fraktionen mit verschiedenen Drehwerten (Extremfall $[\alpha]_D^{19} = +37,4 \pm 0,5°$ u. $[\alpha]_D^{19} = 47,8 \pm 0,5°$) erhalten. Es ist danach anzunehmen, daß die Oxinmoleküle als zweizählige Liganden in dem Komplex I tetraedr. gelagert sind. Verss., die opt. Antipoden der Base zu isolieren, schlugen fehl. In Chlf.-Pyridin verschieden drehende Fraktionen (45,2 bzw. 40,7°) von VII weisen in verd. H_2SO_4 eine andere, unter sich aber gleiche Drehung auf (37,6°). Es kann sich dabei nicht um die Drehung von etwa entstehendem Silberbromcamphersulfonat handeln, denn dieses dreht in Pyridin um 44,1° u. in verd. H_2SO_4 um 63,8°. Es wird angenommen, daß in der verd. H_2SO_4 Racemisierung stattfindet. Auch im Chlf.-Pyridin scheint es nicht aus VII zu entstehen. (Ber. dtsch. chem. Ges. **69**. 1692—1702. 8/7. 1936. Leipzig, Univ., Chem. Lab.) Weingaertner.

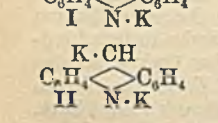


Kurt Lehmstedt, **Wilhelm Bruns** und **Hans Klee**, *Über Zusammenhänge zwischen Basizität und Radikalbildung bei der Einwirkung von Alkalimetall auf Basen der Acridinreihe.* XV. Mitt. *über Acridin.* (XIV. vgl. C. **1936**. II. 981.) Wie früher (C. **1928**. II. 2363. **1930**. II. 64) gezeigt, entstehen bei der Einw. von HCN auf Acridin freie ms-Dihydroacridyl-(9)-Radikale, welche sich mit den gleichzeitig gebildeten CN-Radikalen zu ms-Dihydro-9-cyanacridin vereinigen. Daneben treten 2 jener Radikale zum ms-Tetrahydro-9,9'-diacridyl zusammen, oder sie disproportionieren sich zu ms-Dihydroacridin u. Acridin, welch letzteres von neuem mit HCN reagiert. — Vff. haben nun untersucht, ob ein Zusammenhang zwischen Basizität u. Radikalbldg. bei den Acridinen besteht. Zu diesem Zweck haben sie auf verschiedene Acridinbasen unter gleichen Bedingungen in äth. Lsg. fl. K-Na-Legierung (4:1) einwirken lassen. Das K

addiert sich zuerst an den N unter Bldg. der Radikale I, welche sich auf 3 verschiedene Weisen weiter umsetzen können: 1. Absättigung der freien Valenz durch ein weiteres K-Atom unter Bldg. von II; 2. Disproportionierung von 2 Resten I zu je 1 Mol. Acridin u. II; 3. Zusammentritt von 2 Resten I zu III. Nach beendeter Rk. wurden die metallorgan. Verbb. durch A. zerlegt; man erhält in allen Fällen Gemische von *ms-Dihydroacridinen* (aus II) u. *ms-Tetrahydro-9,9'-diacridylen* (aus III). Untersucht wurden: *Acridin, 2-Methoxy-, 4-Methyl-, 2,7-Dimethyl-* u. *1,2-Benzoacridin*. Ihre Dissoziationskonstanten wurden aus den p_H-Werten berechnet, welche die Hydrochloride in $^1/_{50}$-n. Lsg. bei 25,5° zeigten. Aus der beifolgenden Tabelle geht hervor, daß um so mehr

Basen	Diss.-Konst.	Tetrahydrodiacridyle
Acridin	$2{,}0 \times 10^{-11}$	60%
2-Methoxyacridin	$6{,}6 \times 10^{-11}$	43%
1,2-Benzoacridin	$1{,}26 \times 10^{-10}$	26%
2,7-Dimethylacridin	$3{,}17 \times 10^{-10}$	11%
4-Methylacridin	$3{,}17 \times 10^{-10}$	7%

Tetrahydrodiacridyle gebildet werden, je schwächer die Basen sind. Daß aber noch andere Einflüsse eine Rolle spielen, zeigen die beiden letzten Basen, welche bei gleicher Dissoziationskonstante verschiedene Mengen an Tetrahydroverb. liefern. Über die tieferen Gründe der zweifellos bestehenden Abhängigkeit der Radikalassoziation von der Basizität der Acridine läßt sich noch nichts aussagen. — Man kann die Tetrahydrodiacridyle nicht ohne weiteres mit den Hexaaryläthanen vergleichen. Sie dissoziieren zwar beim Erhitzen für sich oder in Lsg., aber die Dissoziation läßt sich wegen der Unbeständigkeit der Radikale nicht rückgängig machen. — Beiläufig wurde beobachtet, daß Acridinhydrochloride nicht nur mit ms-Dihydroacridinen (C. **1929**. I. 1695), sondern auch mit Acridonen zu merichinoiden Salzen zusammentreten können.



Versuche. *2-Methoxyacridon*, $C_{14}H_{11}O_2N$. 4'-Methoxydiphenylamin-2-carbonsäure in Bzl. mit PCl_5 $^1/_2$ Stde. stehen gelassen, 2 Stdn. gekocht, mit W. zers., mit Dampf dest. Aus 70%ig. A. grünstichig gelbe Prismen, F. 278°. — *2-Methoxyacridin*. Aus vorigem nach Borsche u. Mitarbeitern (C. **1933**. II. 3702); Rohprod. im Soxhlet mit Bzn. (100—110°) extrahiert. Aus der Bzn.-Lsg. dicke, gelbliche Prismen, F. 104°. Durch Versetzen der Mutterlauge mit HCl u. Entfernen des Bzn. mit W.-Dampf das *Hydrochlorid*, $C_{14}H_{12}ONCl + 2\,H_2O$, gelbe Nadeln. — *2-Methoxyacridin-2-Methoxyacridon-Hydrochlorid*, $C_{14}H_{11}ON$, $C_{14}H_{11}O_2N$, HCl + $2\,H_2O$. Durch Lösen der Komponenten in sd. A. u. Verdunsten. Orangerote Prismen. — *2-Methoxyacridin-N-Methyl-2-methoxyacridon-Hydrochlorid*, $C_{14}H_{11}ON$, $C_{15}H_{13}O_2N$, HCl, orangebraune Nadeln. — *2'-Methyldiphenylamin-2-carbonsäure*. 82,5 g o-Chlorbenzoesäure, 80 ccm o-Toluidin, 80 g K_2CO_3 u. etwas Cu in 250 ccm Amylalkohol $3^1/_2$ Stdn. gekocht, mit Dampf dest., Filtrat mit HCl gefällt. Aus A., F. 189°. — *4-Methylacridon*. Aus voriger mit PCl_5 wie oben. — *4-Methylacridin*. Voriges in sd. A. mit 5%ig. Na-Amalgam 6 Stdn. gerührt, Lsg. + Nd. vom Hg abgegossen, mit Dampf dest., Gemisch der Hydroderivv. in wenig Nitrobenzol eben gekocht, nach Zusatz von HCl mit Dampf dest., mit NH_4OH gefällt. Aus Bzn., F. 88°. *Hydrochlorid*, $C_{14}H_{12}NCl + 2\,H_2O$, gelbe Nadeln. — *2,7-Dimethylacridin* nach Ullmann (Ber. dtsch. chem. Ges. **36** [1903]. 1018). *Hydrochlorid*, $C_{15}H_{14}NCl + 2\,H_2O$, gelbe Nadeln. — Die Tetrahydrodiacridyle sind swl. Das Umkrystallisieren muß wegen Verlustes durch Disproportionierung schnell geschehen. Die Schmelzen geben in alkoh. Lsg. mit Spur HCl intensiv grüne Färbungen (merichinoide Salze). — *ms-Tetrahydro-9,9'-di-[2-methoxyacridyl]*, $C_{28}H_{24}O_2N_2$, aus Anilin (vorher zum Sieden erhitzt) farblose Prismen, F. 204° (bei 185° eingetaucht). — *ms-Tetrahydro-9,9'-di-[4-methylacridyl]*, $C_{28}H_{24}N_2$, aus Pyridin Prismen, F. 193° (bei 175° eingetaucht). — *ms-Tetrahydro-9,9'-di-[2,7-dimethylacridyl]*, $C_{30}H_{28}N_2$, aus Pyridin Prismen, F. 228—229° (bei 210° eingetaucht). — *ms-Tetrahydro-9,9'-di-[1,2-benzoacridyl]*, $C_{24}H_{24}N_2$, aus Pyridin + A. Täfelchen, F. 165—168° (bei 150° eingetaucht). — *ms-Dihydro-1,2-benzoacridin*, $C_{17}H_{15}N$. Alkoh. Mutterlauge des vorigen verdampft, Rückstand in Ä. gel., mit verd. Essigsäure gewaschen u. eingeengt. Gelbstichige Prismen, F. 158°, unl. in verd. Säuren. (Ber. dtsch. chem. Ges. **69**. 2399—2405. 7/10. 1936. Braunschweig, Techn. Hochsch.) Lindenbaum.

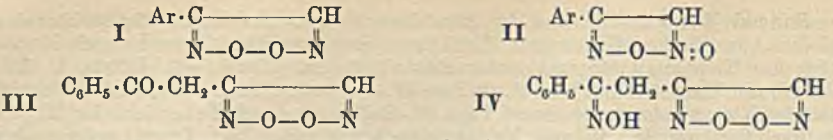
Conrad Berggårdh, *Über die Darstellung einiger Triphenylmethylbarbitursäuren und ihre hypnotischen Wirkungen.* Erfolglose Verss. zur Darst. von I durch Kondensation des Triphenylmethylmalonsäurediäthylester-Na (Darst. vgl. Lund, C. **1934**. II. 1288) mit Harnstoff in absol. A. (2 Tage W.-Bad) oder mit Harnstoff oder Guanidinnitrat im Einschmelzrohr (mehrere Tage W.-Bad) oder durch Behandeln der Mg-Verb. der Barbitursäure in Ä. mit Triphenylmethylchlorid. Die Darst. gelingt durch Zusammenschmelzen von Triphenylmethylchlorid mit Barbitursäure im Vakuum; analoge Darst. von II u. III; diese auch aus I mit C_2H_5J bzw. C_3H_5Br in alkal. Lsg. Konst.-Beweise. Alle 3 zeigen am Meerschweinchen geringere hypnot. Wrkg. als diäthylbarbitursaures Na u. Diallylbarbitursäure, aber stärkere Giftwrkg. als diese beiden.

Versuche. *Triphenylmethylbarbitursäure*, $C_{23}H_{18}O_3N_2$ (I). Darst. vgl. oben. Nebenprodd.: Triphenylmethan (Bldg. auch bei II u. III). Aus A. Krystalle, F. 274 bis 275°, wl. in W., A. u. Ä. Bei 3-tägigem Erwärmen mit Lauge (W.-Bad) NH_3 u. *Triphenylpropionsäure* (F. 175—176°). — *Triphenylmethyläthylbarbitursäure*, $C_{25}H_{22}O_3N_2$ (II), gelbweiße Krystalle, F. aus h. Dioxan 292—293°, unl. in W., Ä. u. k. A. Spaltung wie bei I zur bisher unbekannten *Triphenylmethyläthylmalonsäure*, $C_{24}H_{22}O_4$ (IV), gelbweiße Krystalle, F. schwer bestimmbar, da bei 135—136° starke Gasentw. — *Triphenylmethylallylbarbitursäure*, $C_{26}H_{22}O_3N_2$ (III), Darst. wie oben. Graugelbe Krystalle, F. aus A. 310—311° (Cu-Zylinder), in W. u. A. wl. Spaltung wie bei I u. II zur bisher unbekannten *Triphenylmethylallylmalonsäure*, $C_{25}H_{22}O_4$, gelbweiße Krystalle, F. wie der von IV schwer bestimmbar (Gasentw. bei 147—148°). (Acta Acad. Aboensis math. et phys. **9**. Nr. 3. 15 Seiten. 1936. Helsingfors, Univ. [Orig.: dtsch.]) Degner.

Giacomo Ponzio, *Untersuchungen über Dioxime.* 115. Mitt. (114. vgl. Longo, Randone, C. **1936**. II. 1161.) Die Peroxyde der o-Chinondioxime werden durch Hydroxylamin zu den entsprechenden Dioximen hydriert. Unter denselben Vers.-Bedingungen werden die Peroxyde der symm. u. asymm. Glyoxime nicht reduziert. Es war bisher nicht möglich, auf diese Weise das Tetraoxim des Dimethyltetraketons zu erhalten. Vf. ist dies jetzt auf folgende Weise gelungen: Das *Peroxyd des Dioxims des Diacetylglyoximperoxyds* (I) wird in ein Gemisch von Pyridin u. Hydroxylaminhydrochlorid eingetragen u. auf dem sd. W.-Bad etwa $^1/_2$ Stde. erhitzt. Dann wird mit Eis gekühlt, mit W. verd. u. etwas verd. HCl zugesetzt, wobei zunächst das *Pyridinsalz des Tetraoxims* sich abscheidet. Das Salz wird in wenig 20%ig. HCl gel. u. die Lsg. mit Ä. extrahiert. Nach Elimination des Lösungsm. wird der Rückstand mit Chlf. gekocht, wobei das *Tetraoxim des Dimethyltetraketons*, $C_6H_{10}O_4N_4$, ungel. bleibt. Prismen, F. 190° (lebhafte Zers.). — *Komplexes Ni-Salz*, in feuchtem Zustande rot, trocken rötlichgelb. — *Pyridinsalz*, $C_{16}H_{20}O_4N_6$, Prismen oder Blättchen, F. 170° (Zers.). — *Tetraacetylderiv.*, $C_{14}H_{18}O_8N_4$, Prismen, F. 127°. — *Tetrabenzoylderiv.*, $C_{34}H_{26}O_8N_4$, Nadeln, F. 209—210°. — *Tetraoxim des Diphenyltetraketons*, $C_{16}H_{14}O_4N_4$, aus dem *Peroxyd des Dioxims des Dibenzoylglyoximperoxyds* mit Hydroxylaminhydrochlorid im Gemisch mit Pyridin durch Erhitzen auf dem sd. W.-Bad. Die Verb. schm., wie schon früher (vgl. C. **1924**. I. 2136) beschrieben, bei 243° (Zers.). Liefert mit Ni-Acetat einen amorphen gelbbraunen Nd., wahrscheinlich ein *komplexes Ni-Salz*. — Über die Darst. der *Peroxyde der Dioxime der Diacylglyoximperoxyde*, d. h. die *Diperoxyde der Tetraoxime der 1,2,3,4-Tetraketone* vgl. C. **1925**. I. 2071; **1932**. II. 3244 u. **1936**. II. 1160. (Gazz. chim. ital. **66**. 475—79. Juli 1936. Turin, Univ.) Fiedler.

I $CH_3 \cdot C-(C_2N_2O_2)-C \cdot CH_3$ mit $-(N_2O_2)-$

Giacomo Ponzio, *Untersuchungen über Dioxime.* 116. Mitt. (115. vgl. vorst. Ref.) In einer Arbeit von Harries u. Tietz (Liebigs Ann. Chem. **330** [1903]. 185. 237) über das Verh. der Oxime $Ar \cdot CH : CH \cdot C(:NOH) \cdot CH_3$ gegen HNO_3 u. HNO_2 wird eine Reihe von Verbb. der Struktur I bzw. II beschrieben. Diese sind ganz verschieden von den beiden Formen der Peroxyde $Ar(C_2HO_2N_2)$ der Arylglyoxime $Ar \cdot C(:NOH) \cdot C(:NOH) \cdot H$, die Vf. untersucht hat. Nach Tietz (l. c.) wandelt sich das *Benzalacetonoxim*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(:NOH) \cdot CH_3$ durch Behandlung mit verd. HNO_3 in das *Peroxyd des Benzoylmethylglyoxims* (III) um, während bei der Behandlung mit Na-Nitrit in Eg. das *Oxim des Peroxyds des Benzoylmethylglyoxims* (IV) erhalten wird. Bestätigt wird diese Auffassung angeblich durch die Tatsache, daß IV durch konz. HNO_3 in das *p-Nitroderiv.* von III umgewandelt wird, u. daß III durch Erhitzen mit HCl *Benzoesäure* liefert. Gegen die Auffassung spricht folgendes: IV kann durch Einw. von HNO_2 auf *Benzalisonitrosoacetonoxim*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(:NOH) \cdot C(:NOH) \cdot H$ nicht erhalten werden. Vf. hat bei seinen neueren Verss. festgestellt, daß III beim



Erhitzen mit verd. H_2SO_4 *Benzonitril* liefert, also die Gruppe $C_6H_5 \cdot C{-}(:N{-})$ enthält; die von TIETZ isolierte *Benzoesäure* stammt also nicht aus der Gruppe $C_6H_5 \cdot CO$, sondern entsteht durch Hydrolyse des *Nitrils*. Ferner wandelt Hydroxylamin beide Verbb. in das *Trioxim des Phenylmethyltriketons*, $C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot C(:NOH) \cdot C(:NOH) \cdot CH_3$ um, enthält also noch die Gruppe CH_3. Somit zeigt sich, daß durch Einw. von HNO_3 u. HNO_2 auf *Benzalacetonoxim*, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(:NOH) \cdot CH_3$, nicht Derivv. des *Benzoylmethylglyoxals*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CHO$, entstehen, sondern Derivv. des *Phenylmethyltriketons*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$, u. daß das angebliche *Peroxyd des Benzoylmethylglyoxims* III in Wirklichkeit das *Peroxyd des 1,3-Dioxims des Phenylmethyltriketons* ist, während das angebliche *Peroxyd des Oximinobenzoylmethylglyoxims* das *Oxim des Peroxyds des 1,3-Dioxims des Phenylmethyltriketons* ist. Die Verbb. von TIETZ (l. c.) sind also nicht, wie bisher angenommen wurde, Peroxyde von 1,2-Dioximen mit 6-gliedrigem Ring, sondern Peroxyde von 1,3-Dioximen mit 7-gliedrigem Ring, die im Gegensatz zu den farblosen Peroxyden der Glyoxime rot u. gelb sind, unter Zers. schm. u. leicht zu den entsprechenden 1,3-Dioximen hydrolysierbar sind. Vf. gibt eine Interpretation des Verlaufs dieser Rk. — *Peroxyd des 1,3-Dioxims des Methylphenyltriketons*, durch Einw. von HNO_3 (D. 1,15) auf *Benzalacetonoxim*. Orangegelbe Blätter, F. 161—162°. Verändert sich nicht bei Einw. von Na-Nitrit in Eg. Beim Kochen mit 20%ig. H_2SO_4 entsteht *Benzonitril*. Die Verb. wird durch HNO_3 (D. 1,52) in die *p-Nitroverb.* übergeführt: *Peroxyd des 1,3-Dioxims des Methyl-[4-nitrophenyl]-triketons*, $C_{10}H_7O_5N_3$, orangerote Nadeln, F. 198—199° (Zers.). Beim Erhitzen des Peroxyds vom F. 161—162° mit Hydroxylaminhydrochlorid in Pyridin auf dem W.-Bad entsteht das *Trioxim des Methylphenyltriketons*, $C_{10}H_{11}O_3N_3$, prismat. Nadeln, Zers. bei 198—204°. — *Triacetylderiv.*, $C_{16}H_{17}O_6N_3$, F. 111—112°. *Pyridinsalz*, $C_{15}H_{16}O_3N_4$, Nadeln, F. 130—140° (Zers.). *Phenylhydrazinsalz*, $C_{16}H_{19}O_3N_5$, strohgelbe Nadeln, F. 167—168°. *Tribenzoylderiv.*, $C_{31}H_{23}O_6N_3$, Nadeln, F. 132—133°. — *Oxim des Peroxyds des 1,3-Dioxims des Methylphenyltriketons*, durch Einw. von Na-Nitrit auf *Benzalacetonoxim* in Eg. Rote Blättchen, F. 215° (Zers.). Aus Pyridin, F. 217°. Liefert bei der Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid beim Erhitzen auf dem sd. W.-Bad das *α-Trioxim des Methylphenyltriketons*, $C_{10}H_{11}O_3N_3$, Nadeln, F. 200—204° (lebhafte Zers.). — Das *Peroxyd und Oxim des Peroxyds des 1,3-Dioxims des Methyl-[4-methoxyphenyl]-triketons*, die schon von TIETZ (l. c.) dargestellt wurden, liefern bei Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid das *Trioxim des Methyl-[4-methoxyphenyl]-triketons*, $C_{11}H_{13}O_4N_3$, Nädelchen, F. 195° (lebhafte Zers.). Liefert ein rotgelbes *Ni-Salz*. *Triacetylderiv.*, $C_{17}H_{19}O_7N_3$, Prismen, F. 133—134°. *Tribenzoylderiv.*, $C_{32}H_{25}O_7N_3$, Prismen, F. 150°. — Die von TIETZ (l. c.) aus *Cuminalacetonoxim* erhaltenen Derivv. sind ebenfalls als die entsprechenden Triketonderivv. aufzufassen. (Gazz. chim. ital. **66**. 479—86. Juli 1936. Turin, Univ.) FIEDLER.

I. R. Kljatschko, *Die Adsorption von Alkali durch Cellulose bei verschiedenen Temperaturen als Analysenmethode der Grenzfläche: Cellulose-Lösung.* Die Adsorption von NaOH an Cellulose aus mercerisierter Baumwolle nimmt mit steigender Temp. ab, das Gleichgewicht stellt sich in wss. Lsgg. innerhalb 15 Min. ein. Die Adsorption bei verschiedenen Tempp. erfolgt nach der Hydrolysegleichung. Das Adsorptionsgleichgewicht nähert sich, nach den kleinen n-Werten zu schließen, nahezu der Homogenität. Die LANGMUIRsche Gleichung geht in die Hydrolysegleichung über, d. h. alle Moll. erscheinen als Oberflächenmoll. Im gegebenen Fall ist in der Gleichung $n = 1/k$ der Adsorptionskoeff. k gleich, größer oder kleiner als 1; je nachdem besteht homogenes Gleichgewicht, Überschuß an nicht adsorbierenden Cellulosemoll. oder eine Mehrzahl von Adsorptionszentren an einigen Cellulosemoll. Die Menge adsorbierender Zentren pro qcm Oberfläche hängt ab von der Natur des Prozesses, der Natur der Baumwolle u. der Konz. der Lauge. Die Änderung von n bei der Adsorption von NaOH an mercerisierter u. nichtmercerisierter Cellulose aus wss.-alkoh. Lsg. erfolgt bei den untersuchten NaOH-Konzz. innerhalb der Grenzen 0,03—10. Das Verh. der adsorbierenden Zentren an der Grenzfläche Cellulose-Alkalilsg. bestimmt den Adsorptionsvorgang. Die Ergebnisse werden in drei Tabellen als Beispiel für die FREUND-

LICHsche Isotherme dargestellt. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **2**. 197—214. 1936.) R. K. Müller.

Karl Kürschner, *Über krystallisierte Umsetzungsprodukte des Fichtennitrolignins mit Anilin.* Unter Mitarbeit von **Fritz Schindler**. Wird trockenes Fichtennitrolignin in h. Anilin gebracht, so findet unter Entw. von CO_2 u. W.-Dampf eine heftige Umsetzung zu einem tief dunkelbraunen Körper statt, der nur durch Anilin wieder völlig in Lsg. gebracht werden kann. Eine solche Lsg. beginnt allmählich zu krystallisieren u. ist erst nach jahrelangem Stehen völlig durchkrystallisiert. Das erhaltene Krystallgemisch ist inhomogen. Ca. $^1/_5$ seines Gewichtes kann durch W.-Dampfdest. als krystallisiertes *Azobenzol* isoliert werden. Bei der primären Kochung des Nitrolignins mit Anilin findet bestimmt kein unkontrollierbarer pyrogener Zerfall des Nitrolignins statt. Der Primärvorgang ist wohl eine Kondensation zwischen Nitrolignin u. Anilin unter W.-Austritt. Die weitere Rk. ist eine Umsetzung des primären Rk.-Prod. mit Anilin, wobei im wesentlichen Azobenzol entsteht. Die einfachste Möglichkeit, die Bldg. des Azobenzols nur auf die Oxydation des Anilins durch den Sauerstoff des primär entstandenen Azoxykörpers zurückzuführen, wurde diskutiert. Auch dieser Annahme widersprechen experimentelle Befunde. — In ähnlicher Weise wie mit Anilin reagiert das Nitrolignin mit den Anilinhomologen. Mit Mono- u. Dimethylanilin tritt keine Umsetzung ein. Nitrierte *Ferulasäure* reagiert mit Anilin ähnlich wie Nitrolignin. (Zellstoff-Faser **33**. 121—28. Sept. 1936. Beilage zu Wbl. Papierfabrikat.) Bredereck.

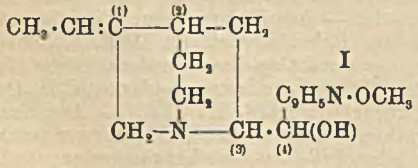
T. K. Gaponenkow und **W. N. Mymrikowa**, *Die Methode der Trennung des Hydratopektins in Ca-, Mg-Salz der Pektinsäure und Araban im Dreistofflösungsmittel Wasser-Alkohol-Äther.* Vff. untersuchen nach der Methode des Dreiecksdiagrammes die Trennung des Hydratopektins in Ca-, Mg-Salz der Pektinsäure u. Araban, u. finden, daß bei Anwendung von 50 ccm Hydrosol (mit 1,8% des Koll.-Stoffes), 200 ccm A. u. 250 ccm Ä. oder 50 ccm Hydrosol, 450 ccm A. u. 0 ccm Ä. volle Koagulation des Koll.-Stoffes erfolgt; dagegen bei 50 ccm Hydrosol, 100 ccm A. u. 16,5 ccm Ä. oder 200 ccm A. u. 0 ccm Ä. [entspricht der 70%ig. alkoh. Lsg., die zu dieser Trennung von Ehrlich u. Schubert (C. **1929**. II. 2670) vorgeschlagen ist] nur das Ca-, Mg-Salz der Pektinsäure koaguliert wird, das Araban aber in Lsg. bleibt. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **9**. 505—08. 1936. Woronesh, Staatsinst. f. Koll.-Chemie.) v. Füner.

A. Goris und **H. Canal**, *Heteroside und Öle der Primeln.* Diese Unters. vervollständigt die Arbeiten von Goris, Mascré u. Vischniac (Bull. Sci. Pharmacol. **19** [1912]. 577. 648) über die Primelglykoside u. -öle. — Aus Rhizomen u. Wurzeln von Primula acaulis Jacq. wurde rein dargestellt das *Primulaverosid* (C. **1936**. I. 3351), aus ihrem Öl erhalten vorwiegend der *Methylester der 2-Oxy-5-methoxybenzoesäure* (I), als Spaltprod. des Primulaverosids, neben wenig *2-Oxy-5-methoxyacetophenon*, $C_9H_{10}O_3$, als Spaltprod. eines noch unbekannten Heterosids (C. **1936**. II. 317). — Aus dem durch Wasserdampfdest. der Rhizome u. Wurzeln von Primula Auricula L. gewonnenen Öl wurden isoliert wenig I u. als Hauptprod. *Päonol* (*2-Oxy-4-methoxyacetophenon*) als Spaltprod. eines noch unbekannten Heterosids (C. **1936**. II. 1450). (Bull. Soc. Chim. biol. **18**. 1405—24. Sept./Okt. 1936.) Behrle.

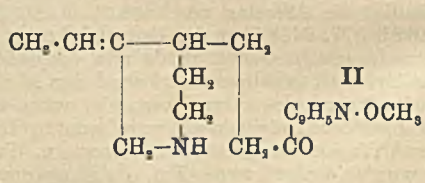
E. Glet, **J. Gutschmidt** und **P. Glet**, *Das Alkaloid in Equisetum palustre.* Das als öliges, dunkelbraunes Prod. aus dem Sumpfschachtelhalm, Equisetum palustre (Equisetaceae), einem giftigen Unkraut der Viehweiden, erhaltene Alkaloid *Equisetin* der Literatur erwies sich als Gemisch. Bei der Extraktion von Material, das sich über eine ganze Vegetationsperiode erstreckte, vom Erscheinen der ersten grünen Spitzen bis zum Absterben der oberird. Triebe, nach 3 verschiedenen Verff. wurde neben dem Alkaloidgemisch ein in organ. Lösungsmm. ll. *KW-stoff* $C_{21}H_{42}$, weiße Nädelchen, F. 77°, isoliert, der bei der Isolierung des Alkaloids störend wirkte. Durch Dest. des Alkaloidgemisches im Metallbad im Hochvakuum wurde als einheitlicher Hauptbestandteil erhalten das *Palustrin*, $C_{12}H_{24}O_2N_2$, gelbliches Öl von aminartigem Geruch, das beim Erkalten zu einer zähen M. erstarrt, $Kp._{0,1}$ 205—210°, $Kp._{0,2}$ 212—215°, ll. in W., Chlf. u. Essigester, zwl. in Ä., wl. in Bzl. u. PAe.; Hydrochlorid, weiße Krystalle, F. 181°. Best. des Alkaloidgeh. des meistens als „Duwock" bezeichneten Sumpfschachtelhalms ergab 0,95% (auf Palustrin in Trockensubstanz berechnet). (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **244**. 229—34. 26/11. 1936.) Behrle.

C. H. Liberalli, *Das Problem der chemischen Individualität der Mutterkornalkaloide.* (Rev. Ass. brasil. Farmaceuticos **17**. 113—15. 1936. — C. **1936**. II. 2142.) Willstaedt.

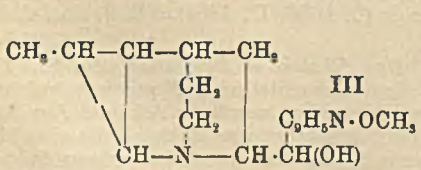
R. Ludwiczak und **J. Suszko**, *Über Allochinidin, eine aus Chinidin entstehende Carbinolisobase.* Wird Chinidin mittels H_2SO_4 (D. 1,6) bei 60—70° zu γ-Isochinidin umgelagert (C. **1935**. II. 1553. **1936**. II. 989), so scheidet sich beim Ausäthern des alkalisierten Rk.-Gemisches ein in Ä. swl. Öl ab; der geringe, in Lsg. gehende Teil fällt bald in Krystallen aus. Diese neue Base, welche Vff. vorläufig als *Allochinidin* (I) bezeichnen, stimmt zwar im F. u. Drehwert ziemlich gut mit Cinchonin überein, besitzt aber sonst ganz andere Eigg. Außerdem läßt sie sich sehr glatt in *β-Isochinidin* umwandeln. Vff. glauben daher trotz unstimmiger Analysenwerte — zu wenig C wegen Schwerverbrennlichkeit — berechtigt zu sein, I als ein wahres Chinidinisomeres anzusprechen. — Die Einw. der H_2SO_4 auf Chinidin ist ein komplizierter Vorgang: zuerst erscheint γ-Isochinidin, später I u. schließlich auch β-Isochinidin. Ferner tritt teilweise Entmethylierung ein, so daß die Ausbeute an I bei längerem Erwärmen zunächst steigt u. dann scheinbar wieder fällt. — I ist eine ditertiäre Carbinolbase, wie aus dem n. Verh. bei der Alkylierung u. Acylierung hervorgeht. Das *Benzoyl*-I gab scharf stimmende Analysenwerte, was als beweisend für die Zus. des I erscheint. Für die Chinuclidinstruktur spricht die zwar langsam, aber n. verlaufende Toxinspaltung. *Allochinotoxin* (II) ist, abweichend von den echten Chinatoxinen, gut krystallisiert. — Vff. erklären den Übergang des Chinidins in I mit einer Wanderung der Doppelbindung längs der Seitenkette u. erteilen dem I vorläufig die unten angegebene Konst.-Formel. I wäre danach strukturident. u. stereoisomer mit dem *β-Isochinin* (vgl. C. **1926**. I. 1199). Es kann sich aber nicht allein um spiegelbildliche Anordnung der Substituenten an den asymm. C-Atomen 3 u. 4 handeln, denn die Toxine des I u. β-Isochinins sind verschieden, u. in ihnen ist die Asymmetrie der genannten Atome aufgehoben. Diese Verschiedenheit könnte auf cis-trans-Isomerie an der Äthylenbindung beruhen. Diese einfache Hypothese erscheint indessen bedenklich, weil es Vff. nicht gelungen ist, an I Halogen anzulagern; mit Br entsteht ein loses Additionsprod. (Perbromid?), aus welchem sich I leicht regenerieren läßt. Für eine gesätt. Verb. käme nur eine tricycl. Formel (III oder IV) in Frage. Vff. halten jedoch vorläufig an der Formel I fest. Denn einige Derivv. des II weisen mit den entsprechenden Derivv. des *β-Isochinotoxins*, welche jetzt krystallisiert erhalten wurden, eine weitgehende opt. Übereinstimmung auf. Diese erscheint mit Formel III oder IV schwer vereinbar, denn der Übergang in eine tricycl. Verb. müßte merkliche räumliche u. daher auch opt. Verschiebungen nach sich ziehen, was nicht der Fall ist. Die Resistenz des I gegen Halogene muß auf eine ungünstige ster. Konfiguration zurückgeführt werden.



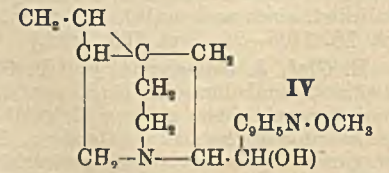
I



II



III



IV

Versuche. *Allochinidin* (I), $C_{20}H_{24}O_2N_2$. 100 g Chinidin mit 300 ccm H_2SO_4 (D. 1,60) 100 Stdn. auf 60—70° erwärmt, verd. Lsg. unter Kühlung alkalisiert, erst mit 2, dann 2-mal mit je 1 l Ä. ausgeschüttelt. I bleibt als langsam erstarrendes Öl (24 g) zurück; das Festwerden kann durch Erwärmen mit W. beschleunigt werden. Aus der feuchten äth. Lsg. beim Stehen noch 3 g prächtiger Krystalle. Aus den Ä.-Mutterlaugen γ- u. β-Isochinidin; aus den wss.-alkal. Laugen Phenolbasen. Rohes I entweder mit verd. HCl neutralisiert, mit KJ in das Hydrojodid übergeführt u. dieses aus A. umgel. oder als neutrales Sulfat aus W. gereinigt, Salze mit Lauge zerlegt. Aus A. Stäbchen, F. 249—250°, $[\alpha]_D^{20} = +230°$ in A. Gibt die Thalleiochin- u. Erythrochinrk. Lsgg. in verd. Sauerstoffsäuren fluorescieren blau. — *Hydrojodid*, $C_{20}H_{25}O_2N_2J$, aus A. dicke Tafeln, F. 265—266° (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = +185°$ in 50%ig. A. — *Sulfat*, $(C_{20}H_{24}O_2N_2)_2,H_2SO_4,3H_2O$. Durch Lösen des I in h. verd. H_2SO_4. Aus W.

Krystalle, F. 244—245° (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = +185°$ in A. — *Oxalat*, $(C_{20}H_{24}O_2N_2)_2,C_2H_2O_4$, $10H_2O$. Durch Mischen h. gesätt. alkoh. Lsgg. der Komponenten (berechnete Mengen). Aus W. Stäbchen, aus A. Tafeln, F. 272° (Gasentw.), $[\alpha]_D^{20} = +203°$ in W. — *Dihydrochlorid*, $C_{20}H_{26}O_2N_2Cl_2,{}^1/_3C_2H_5OH$. Durch Lösen des I in 7%ig. absol. alkoh. HCl u. Anreiben; Rest durch vorsichtigen Ä.-Zusatz. Aus A. Stäbchen, F. 204—205°, $[\alpha]_D^{20} = +234°$ in W. — *Jodmethylat*, $C_{21}H_{27}O_2N_2J,4^1/_2H_2O$. Durch Erwärmen in A. mit 1 Mol. CH_3J bis zur Lsg. u. Einengen. Aus W. Nadeln, F. 252—253° (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = +185°$ in W. — *Dijodmethylat*, $C_{22}H_{30}O_2N_2J_2,H_2O$. Je 0,5 g I u. CH_3J mit 2 ccm CH_3OH im Rohr 4 Stdn. auf 60—70° erwärmt u. im Vakuum verdampft. Aus W. (Kohle) gelbe Säulen, F. 227° (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = +179°$ in W. — *Benzoyl*-I, $C_{27}H_{28}O_3N_2$. In Pyridin; nach 24 Stdn. mit viel W. verd. Aus verd. A. sternförmig gruppierte Nadeln, F. 113—115°, $[\alpha]_D^{20} = -59°$ in A. — *Acetyl*-I, $C_{22}H_{26}O_3N_2$. Mit Acetanhydrid bei 60 bis 80° (2 Stdn.); mit A. erwärmt, eingeengt, mit W. verd., alkalisiert u. ausgeäthert. Aus A. Stäbchenbündel, F. 166—167°, $[\alpha]_D^{20} = +193°$ in A. — Verb. $C_{20}H_{24}O_2N_2Br_2$. I in Chlf. gel., Br-Chlf.-Lsg. eingetropft. Gelblich, amorph, F. 230—231° (Zers.). Wird schon durch k. W., verd. HNO_3 oder NH_4OH zers. — Verb. $C_{20}H_{25}O_2N_2Br_3$. I in 48%ig. HBr gel. u. Br-Dampf eingeleitet. Gelbe Prismen, F. 144° (Gasentw.), in A. lackmusneutral, swl. in W., leichter in verd. HBr. Liefert mit NH_4OH u. Ä. Br-freie Krystalle (wohl I). — *β-Isochinidin* aus I: 1 g I in 3 ccm H_2SO_4 (D. 1,80) 80 Min. auf 70—80° erwärmt, wobei die Drehung von + 66° auf + 15,2° zurückging, dann wie üblich aufgearbeitet. *Hydrojodid*, F. 230—231°.

Allochinotoxin (II), $C_{20}H_{24}O_2N_2$. 1 Teil I mit 4 Teilen 25%ig. Essigsäure im CO_2-gefüllten Rohr 50 Stdn. auf 100° erhitzt, alkalisiert u. ausgeäthert, Rohprod. über das Oxalat gereinigt. Aus der eingeengten äth. Lsg. gelbliche, zu Sternen gruppierte Nadeln, F. 117—118°, $[\alpha]_D^{20} = -17°$ in A., swl. in W. — *Oxalat*, $(C_{20}H_{24}O_2N_2)_2,C_2H_2O_4$. Darst. in A. Aus A. schwach gelbliche Rechtecke, F. 117—119°, $[\alpha]_D^{20} = -14,7°$ in W. — *N-Nitroso*-II, $C_{20}H_{23}O_3N_3$. In verd. HCl (2 Moll.) mit $NaNO_2$ unter Eiskühlung; Öl in Säure gel., alkalisiert u. ausgeäthert. Öl, im Vakuumexsiccator schaumig erstarrend. F. ca. 50°. — *N-Methyl*-II. I-Jodmethylat mit 10%ig. wss. Lauge 6 Stdn. gekocht, Öl in verd. Säure gel., alkalisiert u. ausgeäthert. Hellgelbes, nicht krystallisierbares Öl. In A. mit 0,5 Mol. Oxalsäure das *Oxalat*, $(C_{21}H_{26}O_2N_2)_2,C_2H_2O_4$, aus CH_3OH perlmutterglänzende Schuppen, F. 228—229° (Gasentw.), $[\alpha]_D^{20} = -7°$ in W., sll. in W. — *Jodmethylat*, $C_{22}H_{29}O_2N_2J$. In Bzl. als pulveriger Nd. Aus CH_3OH + Ä. gelblich, amorph, bei ca. 60° sinternd, F. 80—85° (Gasentw.), $[\alpha]_D^{20} = -7,5°$ in W. — *N-Methyl*-II-*p-nitrophenylhydrazon*, $C_{27}H_{31}O_3N_5$. Base in wenig 25%ig. Essigsäure mit p-Nitrophenylhydrazin 6 Stdn. auf 70—75° erwärmt, alkalisiert u. ausgeäthert (Kohle). Aus A. + W. amorphes Pulver, F. 80—105°. — *β-Isochinotoxinoxalat*, $(C_{20}H_{24}O_2N_2)_2$, $C_2H_2O_4$. Ölige Base (C. **1926**. I. 1199) u. 0,5 Mol. Oxalsäure in w. A. gel., nach Abkühlen vorsichtig Aceton zugefügt. Aus A. + Aceton schwach gelbliche Nädelchen, F. 161—162° (Gasentw.), $[\alpha]_D^{20} = -29°$ in W., sll. in W. u. A. — *N-Methyl-β-isochinotoxinoxalat*, $(C_{21}H_{26}O_2N_2)_2,C_2H_2O_4$. Aus der öligen Base (l. c.) wie vorst. Aus CH_3OH oder A. Stäbchen, F. 157—158° (Gasentw.), $[\alpha]_D^{20} = -18°$ in W. — *N-Methyl-β-isochinotoxinjodmethylat* (l. c.), $[\alpha]_D^{20} = -6,5°$ in W. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A. **1936**. 276—92. Mai/Juni. Poznań, Univ.) Lindenbaum.

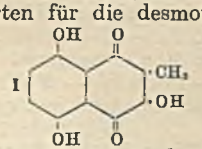
Salimuzzaman Siddiqui, Rafat Husain Siddiqui und **Shiam Kishor Sharma**, *Untersuchungen in der Conessinreihe. 2. Beziehung zwischen N-Stabilität und pharmakologischer Wirkung von Conessin und Isoconessin.* (1. vgl. C. **1936**. I. 2560.) Während es scheint, daß die Richtung der Veränderung in der pharmakolog. Wrkg., die durch die Änderung der N-Stabilität der am bas. N gebundenen Radikale gegeben ist, nicht vorausgesagt werden kann, führen die Ergebnisse dieser Unters. zusammen mit den Unterss. über die pharmakolog. Wrkg. von Codeinderivv. von v. Braun u. Mitarbeitern (Ber. dtsch. chem. Ges. **59** [1926]. 1081 u. frühere Arbeiten) zum Schluß, daß Intensität u. Charakter der pharmakolog. Wrkg. sehr stark von der N-Stabilität abhängen. Zur Prüfung der N-Stabilität der Conessin- u. Isoconessinradikale diente die Leichtigkeit, mit der der Hofmannsche Abbau in den beiden Moll. stattfand.

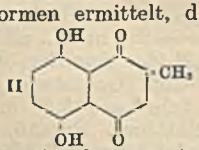
Bei der Einw. von BrCN auf *Isoconessin* (I) in Ä. entstand neben Isoconessinhydrobromid u. Isoconessindimethobromid, $C_{24}H_{40}N_2(CH_3Br)_2$, F. 316°, als Hauptprod. *Cyanisonorisoconessin*, $C_{23}H_{37}N_2{\cdot}CN$ (II), Platten (aus A.), F. 116—117°; Hydrochlorid, $C_{23}H_{37}N_2{\cdot}CN$; HCl, Krystalle mit $1^1/_2$ HCl (aus A. + Aceton + Ä.), F. 259—260°, verliert ca. 1 HCl beim Trocknen im Vakuum bei 120° (auch *Cyanisoconessiminhydrochlorid*, $C_{23}H_{37}N_2{\cdot}CN$; HCl krystallisiert mit $1^1/_2$ H_2O, die es im

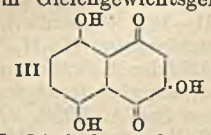
Vakuum bei 100° vollständig verliert); Chloroplatinat, $(C_{23}H_{37}N_2 \cdot CN \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, halbkrystallines Pulver, F. 210—215°, Zers.; Aurichlorid, F. 190° unter Aufschäumen; Hydrobromid, $C_{23}H_{37}N_2 \cdot CN$; HBr, Platten vom F. 269—270°, die mit Krystall-HBr zu krystallisieren scheinen, der bei 100° nicht vollständig abgegeben wurde. Das entsprechende Rk.-Prod. in der Conessinreihe war als Methobromid, $C_{23}H_{37}N_2 \cdot CN \cdot CH_3Br$ angesehen worden, erwies sich aber jetzt als das Hydrobromid $C_{23}H_{37}N_2 \cdot CN$; HBr. — *Dicyanisoconimin*, $C_{22}H_{34}N_2(CN)_2$ (III), durch Einw. von BrCN auf II, Krystalle, F. 132—133°, unl. in Säuren u. Alkalien. — Verseifung von II mit alkoh. KOH lieferte *Isonorisoconessinhydrojodid*, F. 292—293°; ebensolche Hydrolyse von III *Isoconimindihydrojodid*, F. 320°. — *Isoconessindimethylammoniumhydroxyd* (IV), aus seinem aus I mit CH_3J erhaltenen Dijodid, $C_{24}H_{40}N_2(CH_3J)_2$, F. 330—334°, mit Ag_2O, sehr hygroskop. Nadeln; Pikrat, gelbe Nadeln, F. 220°; Chlorid, F. 297—298°; Chloroplatinat, $(C_{24}H_{40}N_2 \cdot 2\,CH_3Cl)PtCl_4$, Krystalle, F. 259°. Trockene Dest. von IV u. von seinem Chlorid ergaben in fast theoret. Ausbeute I. — *Conessindimethylammoniumhydroxyd* (V), aus seinem aus Conessin mit CH_3J erhaltenen Dijodid, Platten, F. 300—301°, mit Ag_2O, rötliche M.; Pikrat, Krystalle, F. 260°, Zers.; Chlorid, Nadeln, F. 284°, Zers., $[\alpha]_D^{37} = +15°$; Chloroplatinat, $(C_{24}H_{40}N_2 \cdot 2\,CH_3Cl)PtCl_4$, orangefarbene Nadeln, F. 247°, Zers. Trockene Dest. von V lieferte *Apoconessin* u. ca. 15% *Conessin*; bei der trockenen Dest. des Dichlorids von V wurde Conessin erhalten. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. **4**. 283 bis 290. Sept. 1936. Delhi, A. & U. Tibbi Coll.) BEHRLE.

Militino C. Rosa, *Farbstoffe der Blumen und Früchte.* Übersichtsreferat über die Chemie der *Flavon-*, *Flavanon-* u. *Flavonolfarbstoffe*. (Rev. Ass. brasil. Farmaceuticos **17**. 57—69. Mai 1936.) WILLSTAEDT.

Joseph W. H. Lugg, A. Killen Macbeth und **F. L. Winzor**, *Die Farbstoffe von Drosera Whittakeri. 4. Die Reduktionspotentiale einiger Naphthochinone.* (3. vgl. C. **1935**. I. 3425.) Vff. stellen vergleichbare Werte für die *Red.-Potentiale* einer Reihe von *Naphthochinonen* im selben Lösungsm. fest u. errechnen einen Wert für *Droseron*, $C_{11}H_8O_4$ der bei Bestätigung an einem genügend reinen Präparat des Naturstoffs dessen Konst. stützen würde. Der Name *Droseron* ist übrigens auch von WITANOWSKI (C. **1935**. I. 1069. 1882) einem Oxymethylnaphthochinon der Zus. $C_{11}H_8O_3$ aus dem Sonnentau Drosera rotundifolia L. gegeben worden. — Die Red.-Potentiale wurden in einem Lösungsm., das dargestellt war durch Lösen von HCl zu 0,1 M u. LiCl zu 0,2 M in 50%ig. (nach Gewicht) wss. A., gemessen für *1,4-Naphthochinon, 2-Methyl-1,4-naphthochinon, Lawson, Juglon, Phthiocol, Isonaphthazarin, Methylnaphthazarin, Naphthazarin, Oxyjuglon, Naphthopurpurin, Oxydroseron, Lomatiol, p-Benzochinon, Tetrabrom-o-benzochinon* u. *K-Ferricyanid*, u. nach der Additivitätsregel für Droseron berechnet. Bei folgenden Verbb., die in tautomeren Formen vorkommen, wurde aus den berechneten Werten für die desmotropen Formen ermittelt, daß sie im Gleichgewichtsgemisch


I

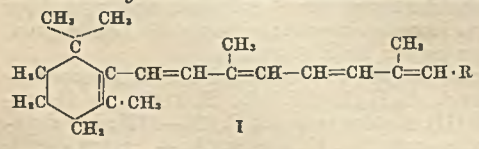

II


III

weitaus überwiegend vorkommen: Oxydroseron in Form I, Methylnaphthazarin in Form II u. Naphthopurpurin in Form III. (J. chem. Soc. London **1936**. 1457—62. Okt. Univ. of Adelaide, Johnson Chem. Lab.) BEHRLE.

Lawrence J. Heidt, *Die Ultraviolettabsorption von Thyroxin, Thyronin, Tyrosin, Dijodtyrosin und Thyroglobulin.* Vf. gibt die Absorptionsspektren von Thyroxin u. verwandten Verbb. wieder. (J. biol. Chemistry **115**. 223—25. Aug. 1936.) BRED.

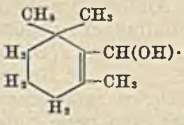
Reynold C. Fuson und **Robert E. Christ**, *Die Kondensation von β-Cyclocitral mit Dimethylacrolein.* Die Kondensation von β-Cyclocitral mit 2 Mol Dimethylacrolein sollte zur Bldg. des Aldehyds I (R = CHO) führen, der bei der Red. nach PONNDORF den Alkohol I (R = CH_2OH) liefern sollte, dessen Struktur von KARRER, MORF u. SCHÖPP (vgl. C. **1932**. I. 92) dem Vitamin A zu-


I

*) Siehe auch S. **370** ff., 380, 385.
) Siehe auch S. 369, **375 ff., 457, 459, 460.

geschrieben wurde. Die Kondensation u. nachfolgende Red. des rohen Rk.-Prod. ergab eine Lsg., die mit $SbCl_3$ in Chlf. die für Vitamin A charakterist. Blaufärbung zeigte. Bei geeigneten Verdünnungen des synthet. Materiales wird ein Farbton erhalten, der von dem von Lebertran gegebenen nicht zu unterscheiden ist. Das UV-Absorptionsspektrum zeigt ein Maximum in der Gegend von 328 mμ; die biol. Prüfung auf Vitamin-A-Wrkg. ist im Gang. (Science, New York. [N. S.] **84**. 294—95. 25/9. 1936. Illinois, Univ. Department of Chemistry.) Schicke.

I. M. Heilbron und **W. E. Jones**, *Untersuchungen über die Synthese des Vitamins A.* Im Hinblick auf die Arbeit von Fuson u. Christ (vgl. vorst. Ref.) berichten Vff. über eigene Verss. zur Synthese des Vitamins A. Verss., β-Cyclocitral mit Acetaldehyd u. Crotonaldehyd nach Kuhn, Badstübner u. Grundmann (vgl. C. **1936**. I. 2071) zu kondensieren, verliefen nicht in der gewünschten Weise; ersterer lieferte als Hauptprod. ein Aldol, das nicht dehydratisiert werden konnte u. auf Grund seines spektr. Verh. nicht die Struktur I besitzen kann, bei der entsprechenden Rk. mit Crotonaldehyd entstanden nur Autokondensationsprodd. des letzteren. Kondensationen von Citral u. β-Methylcrotonaldehyd bzw. Crotonaldehyd ergaben komplexe Gemische von Prodd., die mit $SbCl_3$ Blaufärbung gaben u. vergleichende Kondensationen des Crotonaldehyds mit sich selbst lassen vermuten, daß obige Prodd. in letzterer Rk.-Weise entstehen. Fischer u. Hultzsch (C. **1936**. I. 317) erhielten aus β-Methylcrotonaldehyd auf diesem Wege Farnesinal (3,7,11-Trimethyl-$\Delta^{2,4,6,8,10}$-dodekapentaenal-1), das bei Red. mit Al-Isopropylat den entsprechenden Alkohol II ergab. Letzterer gibt mit $SbCl_3$ in Chlf. intensive Blaufärbung u. wird sehr wahrscheinlich ein Maximum im Absorptionsspektrum in der Gegend von 328 mμ besitzen. Aus diesen Gründen kann nur der biol. Test entscheiden, ob in dem von Fuson u. Christ isolierten Rohprod. Vitamin A vorhanden ist. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **55**. 813—14. 16/10. 1936. Manchester, Univ.) Schicke.



I

II $(CH_3)_2{:}C{:}CH{\cdot}[CH{:}CH{\cdot}C(CH_3){:}CH]_2{\cdot}CH_2OH$

Margrethe Sörensen, *Über die Natur des Kohlenhydrats im Lactalbumin.* Ident. mit der C. **1936**. II. 3428 referierten Arbeit. (Biochem. Z. **287**. 140—44. 23/9. 1936.) Bredereck.

J. A. Crowder und **Milton Harris**, *Mechanismus der Schwefelbeweglichkeit beim Alkaliabbau des Wollproteins.* (J. Res. nat. Bur. Standards **16**. 475—80. Mai 1936. — C. **1936**. II. 2824.) Havemann.

Ensor Roslyn Holiday, *Spektrophotometrie von Proteinen.* I. *Absorptionsspektren von Tyrosin, Tryptophan und ihren Gemischen.* II. *Bestimmung von Tyrosin und Tryptophan in Proteinen.* Vf. mißt die Absorption von Tyrosin u. Tryptophan zwischen 260—305 mμ in saurer, neutraler u. alkal. Lsg. Mit Hilfe der spektrophotometr. Methode lassen sich Tyrosin u. Tryptophan in Proteinen bestimmen. (Biochemical J. **30**. 1795 bis 1803. 1936.) Bredereck.

F. C. Memmen, *Über Hefe-Nucleinsäure und ihre Spaltstücke.* Vf. gibt eine Übersicht über die nach bekannten Verff. durchgeführte Darst. von Hefenucleinsäure aus Hefe u. von Adenosinphosphorsäure, Guanosinphosphorsäure, Guanosin, Adenin u. Hypoxanthin aus Hefenucleinsäure. (Festschr. E. C. Barell [Basel] **1936**. 520—27. 15/2.) Bredereck.

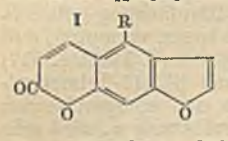
Moisés Grinstein, *Über die Krystallisation des Serumalbumins verschiedener Tierarten.* Vf. modifiziert leicht das Verf. von Sörensen (C. **1931**. I. 2624): Im Serum oder defibrinierten Plasma fällt man durch $(NH_4)_2SO_4$-Halbsättigung die Globuline aus, filtriert u. wäscht den Nd. 3-mal mit halbgesätt. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. Filtrat + Waschlsgg. werden bis zu bleibender starker Trübung mit 0,5-n. H_2SO_4 angesäuert. Bald tritt Krystallisation ein. Nach 24 Stdn. gibt man eine der angewandten H_2SO_4-Menge gleiche Menge gesätt. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. hinzu. Zum Umkrystallisieren löst man in dest. W., filtriert u. fällt mit $(NH_4)_2SO_4$ wieder aus. Dargestellt wurde Serumalbumin von Pferd, Esel, Maulesel, Mensch u. Meerschweinchen (letztgenanntes krystallisiert schwer). Mikrophotographien im Original. (An. Asoc. quim. argent. **24**. 11—18. April 1936. Buenos-Aires, Dpt. Nacional de Higiene.) Willstaedt.

Bernard William Town, *Die Mikrobestimmung von Glycin in Proteinhydrolysaten.* (Vgl. C. **1929**. I. 65.) Vf. führt eine Mikrobest. von Glycin in Proteinhydrolysaten durch Fällung mit 2,5-Dioxy-3,6-dinitro-p-benzochinon durch. *Gelatine*, die reich an Glycin ist, gibt Glycinwerte, die gut mit früher beschriebenen übereinstimmen.

Caseinogen, das arm an Glycin ist, ergibt höhere Werte als bisher. (Biochemical J. **30**. 1833—36. 1936.) BREDERECK.

Bernard William Town, *Die Trennung von Aminosäuren mittels ihrer Kupfersalze. II. Eine Untersuchung der methylalkohollöslichen Kupfersalzfraktion und die Ausbeute an Prolin aus Gliadin.* (Vgl. C. **1929**. I. 65.) Vf. untersucht die Unterschiede in der Löslichkeit der Kupfersalze von Aminosäuren. Es lassen sich 3 Gruppen unterscheiden. 1. Cu-Salze, die in W. u. Methylalkohol l. sind. 2. Cu-Salze, die in W. l. in Methylalkohol unl. sind. 3. Cu-Salze, die in W. u. Methylalkohol unl. sind. Diese 3 Gruppen enthalten 97% des Gesamtstickstoffs. Aus den in Methylalkohol l. Cu-Salzen der Aminosäuren des Gliadins erhält Vf. eine $CdCl_2$-Fällung. Diese Fällung besteht im wesentlichen aus Prolin, das als Pikrat abgeschieden wird. Auf Grund der Ausbeute beträgt der Prolingeh. des Gliadins 10,34%. Außer Prolin wurden noch Diketopiperazine isoliert, jedoch noch nicht identifiziert. Andere Aminosäuren, insbesondere Arginin u. Serin, die zur wasserlöslichen Cu-Salzfraktion gehören, finden sich in geringem Ausmaß in der in Methylalkohol löslichen Fraktion. (Biochemical J. **30**. 1837—44. 1936.) BREDERECK.

Kunio Okahara, *Über die in den Blättern von Ficus carica enthaltenen Bestandteile.* Vf. hat aus dem wss. Extrakt der Feigenbaumblätter eine neue Substanz von der Zus. $C_{11}H_6O_3$ isoliert u. *Ficusin* genannt. Dieselbe besitzt die Eigg. eines Lactons; das 3. O-Atom scheint ätherartig gebunden zu sein. Ficusin liefert mit Alkali u. $(CH_3)_2SO_4$ eine *Methylätherficusinsäure*, $C_{10}H_6O(OCH_3)\cdot CO_2H$, u. nimmt katalyt. 4 H auf. Der oxydative Abbau ergab *Furan-2,3-dicarbonsäure*, u. die Kalischmelze ergab *4,6-Dioxyisophthalsäure* (*α-Resodicarbonsäure*); über letztere vgl. SPÄTH u. Mitarbeiter (C. **1931**. II. 2884 unten). Aus diesen Resultaten läßt sich für Ficusin die Konst.-Formel I (R = H) ableiten; es steht also dem isomeren Angelicin (SPÄTH u. PESTA, C. **1934**. II. 608) konstitutiv sehr nahe.— Aus dem Acetonextrakt der Blätter hat Vf. neben Ficusin etwas *Bergapten* (I, R = OCH_3) isoliert.



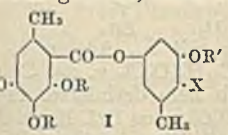
Versuche. *Ficusin* (I, R = H), $C_{11}H_6O_3$. 28 kg frischer Blätter mit W. bei 90 bis 100° extrahiert, Lsg. zum Sirup eingeengt, diesen mit A. ausgezogen, Lsg. wieder eingeengt, wobei zuerst etwas KNO_3 ausfiel. Ausbeute 16,8 g. Aus A. farblose Nadeln oder Platten, F. 161—162°, l. in organ. Mitteln, unl. in k., etwas l. in h. W. (sauer), wl. in k., ll. in h. Alkalien (gelb), durch Säuren unverändert fällbar, schwach u. eigentümlich riechend, bitter schmeckend, sublimierbar. — *Methylätherficusinsäure*, $C_{12}H_{10}O_4$. Voriges in überschüssiger NaOH gel., mit $(CH_3)_2SO_4$ umgesetzt, mit HCl gefällt. Aus A. Nadeln, F. 161,5—162°. — *Tetrahydroficusin*, $C_{11}H_{10}O_3$. Durch Hydrierung in A. mit Pd. Prismen, F. 154°. — *Nitroficusin*, $C_{11}H_5O_5N$. In wenig Eg. mit HNO_3 (D. 1,4) kurz erwärmt, auf Eis gegossen. Aus A. gelbe Nadeln, F. 254° (Zers.). — *Furan-2,3-dicarbonsäure*, $C_6H_4O_5$. Durch Oxydation des Ficusins in alkal. Lsg. mit H_2O_2, erst bei Raumtemp., dann bei 60°, neben Oxalsäure u. anderen Prodd.; Isolierung durch Hochvakuumdest. Aus Eg. Prismen, F. 220° (Zers.). — *4,6-Dioxyisophthalsäure*, $C_8H_6O_6$. Kalischmelze bei ca. 210°; in wenig W. gel., angesäuert u. ausgeäthert. Aus A. (Kohle) Plättchen, F. 299° (Zers.). Mit $FeCl_3$ rot. Mit CH_2N_2 der *Dimethylätherdimethylester*, nach Hochvakuumsublimation aus A. Nadeln, F. 147—148°. — *Bergapten* (I, R = OCH_3), $C_{12}H_8O_4$. Blätter mit Aceton extrahiert, isoliertes Rohprod. (Krystalle + Harz) mit 10%ig. NaOH erwärmt, vom ungel. Harz filtriert, mit HCl gefällt, Krystallgemisch wiederholt im Hochvakuum sublimiert, wobei sich Ficusin u. Bergapten an verschiedenen Stellen absetzten. F. 188—189°. — *Methylätherbergaptensäure*, $C_{13}H_{12}O_5$ (im Original $C_{14}H_{12}O_6$; d. Ref.). Aus vorigem mit NaOH u. $(CH_3)_2SO_4$; im Hochvakuum sublimiert. F. 138°. (Bull. chem. Soc. Japan **11**. 389—94. Juni 1936. Osaka, Univ. [Orig.: dtsch.]) LINDENBAUM.

Henri Hérissey und **Gabriel Poirot**, *Extraktion eines unmittelbar krystallisierten Prinzips, Viburnitol, aus den Blättern von Viburnum Tinus L.* Vff. haben durch Extraktion dieser Blätter mit sd. W. u. geeignete Verarbeitung des Extraktes mit sehr geringer Ausbeute eine noch unbekannte Substanz erhalten. Dieselbe bildet aus A. lange, farblose Nadeln, F. (korr.) 180—181°, $[\alpha]_D = -49{,}5°$ in W., geruchlos, sehr schwach süß schmeckend, sll. in W., zl. in A. Verliert bei 100° im Vakuum 10,1% W. u. nimmt dieses an der Luft langsam wieder auf. Enthält keinen N; Lsg. lackmusneutral; gibt mit den üblichen Agenzien keine Farbrkk. u. in wss. Lsg. mit Bleiessig keinen Nd.; reduziert auch nach Kochen mit verd. H_2SO_4 FEHLINGsche Lsg. nicht.

Analyse u. Mol.-Gew.-Best. (kryoskop. in W.) führen für die krystallisierte Verb. zu der Formel $C_6H_{12}O_5 + H_2O$. Die Verb. enthält kein OCH_3 u. scheint sich den cycl. Polyalkoholen zu nähern. Sie wird *Viburnitol* genannt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **203**. 466—68. 24/8. 1936.) Lindenbaum.

Yasuyoshi Oshima, *Chemische Untersuchungen an der Tanninsubstanz formosanischer Teeblätter.* Ausführliche Publikation zu C. **1936**. II. 3306. — Aus frischen formosan. Teeblättern wurde neben *Teetannin* das *Gallocatechin* zu 0,1% u. *l-Epicatechin* zu 0,003% der Blätter isoliert. — *α-[2,4,6-Trimethoxyphenyl]-γ-[3,4,5-trimethoxyphenyl]-propan*, $C_{21}H_{28}O_6$, Krystalle, F. 91°. — *Bis-[5,7,3',4',5'-pentaoxy]-flavpinakol*, $C_{30}H_{26}O_{14}$, gelbliches, amorphes, sehr hygroskop. Pulver. (Bull. agric. chem. Soc. Japan **12**. 103—14. Aug. 1936. Taiwan, Taihoku Imp. Univ. [Nach engl. Ausz. ref.]) Behrle.

Yasuhiko Asahina und **Masaiti Yasue**, *Untersuchungen über Flechtenstoffe.* LXXI. *Synthese der Diploschistessäure.* (LXX. vgl. C. **1936**. II. 2924.) Vff. haben durch Synthese bewiesen, daß die von Koller u. Hamburg (C. **1935**. I. 3552) der sogenannten *Diploschistessäure* zugeschriebene Konst.-Formel I (R u. R' = H, X = CO_2H) richtig ist. — *Trimethyläthergallusaldehyd.* Aus Trimethyläthergallussäurechlorid nach Rosenmund. Kp.$_4$ 136—138°, F. 74—75°. — *5-Methylpyrogalloltrimethyläther.* 6 g des vorigen u. 2 g N_2H_4-Hydrat in A. 2 Stdn. gekocht, im Vakuum verdampft, mit 10 g KOH-Pulver auf 120° (Bad) bis zur nachlassenden N-Entw. erhitzt, in W. gel. u. ausgeäthert. Kp.$_5$ 117—118°. — *5-Methylpyrogallol.* Vorigen mit HJ (D. 1,7) 2 Stdn. gekocht, mit Dicarbonat neutralisiert u. ausgeäthert. Aus Bzl. Nadeln, F. 119°.

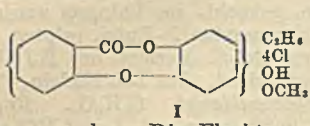


I

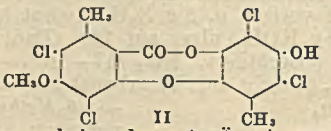
— *6-Methyl-2,3,4-trioxybenzaldehyd*, $C_8H_8O_4$. 10 g des vorigen u. 20 g $Zn(CN)_2$ in 50 ccm absol. Ä. mit HCl gesätt., nach Stehen gelbe Krystalle abgesaugt u. mit W. erhitzt. Aus h. essigsaurem W. wasserfreie, gelbe Tafeln, F. 182 bis 183°, aus dem k. Filtrat gelbe Tafeln mit 1 H_2O, gegen 120° sinternd, F. 182—183°. In A. mit $FeCl_3$ schwarzviolett, mit Barytwasser grün, mit Chlorkalk blau. — *Tricarbäthoxyderiv.*, $C_{17}H_{20}O_{10}$. Vorigen u. $Cl{\cdot}CO_2C_2H_5$ in Aceton gel., unter Eiskühlung Pyridin eingetropft, nach $^1/_2$ Stde. in 0,5%ig. HCl gegossen. Aus A. Prismen, F. 66—68°. — *Tricarbäthoxy-6-methyl-2,3,4-trioxybenzoesäure*, $C_{17}H_{20}O_{11}$. 4 g des vorigen in Aceton bei 45° mit 3 g $KMnO_4$ in Aceton-W. versetzt, unter Eiszusatz mit H_2SO_3 entfärbt, Aceton im Vakuum entfernt. Aus Bzl.-PAe. (1:1) derbe Prismen, F. 109°. — *Tricarbäthoxydiploschistesaldehyd* (I, R = $CO_2C_2H_5$, R' = H, X = CHO), $C_{25}H_{26}O_{13}$. Vorige mit $SOCl_2$ erhitzt, wiederholt mit A. im Vakuum verdampft, in A. gel., Orsellinaldehyd u. Pyridin zugefügt, nach 2 Tagen Filtrat mit verd. HCl u. Soda gewaschen usw. Aus A.-Aceton (2:1) krystallin, F. 136—138°, l. in Lauge (gelb), unl. in Soda. In A. mit $FeCl_3$ rotviolett. — *Tetracarbäthoxydiploschistessäure* (I, R u. R' = $CO_2C_2H_5$, X = CO_2H), $C_{28}H_{30}O_{16}$. Vorigen in Pyridin mit $Cl{\cdot}CO_2C_2H_5$ umgesetzt (Kältegemisch), mit verd. HCl gefällt, Prod. (gegen 0° fest, bei Raumtemp. dickfl.) in Aceton mit $KMnO_4$ oxydiert. Aus Bzl.-PAe. krystallin, F. 131—132°. — *Diploschistessäure* (I, R u. R' = H, X = CO_2H), $C_{16}H_{14}O_8$. Aus voriger in Aceton mit n. NaOH in H-Atmosphäre (30 Min.); unter Eiskühlung mit HCl gefällt. Aus essigsaurem Aceton-W. (3:1) winzige Blättchen, F. 174° (Zers.). In A. mit $FeCl_3$ blauviolett, mit Barytlsg. kobaltblau. — *Tetraacetylderiv.*, $C_{24}H_{22}O_{12}$. Mit Acetanhydrid-Pyridin (3 Tage). Aus Aceton + W., dann Bzl. Prismen, F. 164—165°. Mit CH_2N_2 der *Methylester*, $C_{25}H_{24}O_{12}$, aus Aceton + W. Blättchen, F. 169°. (Ber. dtsch. chem. Ges. **69**. 2327—30. 7/10. 1936. Tokio, Univ.) Lb.

P. A. Spillane, **J. Keane** und **T. J. Nolan**, *Die chemischen Bestandteile von in Irland gefundenen Flechten. Buellia canescens.* II. (I. vgl. C. **1935**. II. 863 oben.) Kurze Notiz vgl. C. **1935**. II. 1894. Bei Verarbeitung größerer Mengen der Flechte wurden die früheren Resultate bestätigt, aber es wurden noch geringe Mengen eines 5. Prod. von der Formel $C_{16}H_{11}O_5Cl_3$ gefunden. — Die früheren Angaben, daß *Diploicin* u. das atranorinähnliche Prod. A kein OCH_3 enthalten, sind zu berichtigen. Beide Verbb. enthalten 1 OCH_3, sind aber außergewöhnlich schwer entmethylierbar. Die Hydrolyse gelang erst in einem $>N{\cdot}CH_3$-App., u. die Resultate waren am besten, wenn kein Lösungsm. (Phenol) zugesetzt wurde. Prod. A ist ein Gemisch von 90% Chloratranorin u. 10% Atranorin. — Die weiteren Unterss. haben ergeben, daß Diploicin die Bruttoformel $C_{16}H_{10}O_5Cl_2$ besitzt. Da es sich in KOH nicht löst u. ein Acetylderiv. bildet, wurde zuerst die Ggw. eines aliphat. OH angenommen. Es liefert jedoch mit Diazomethan leicht einen Monomethyläther, u. aus der Lsg. in Chlf. oder Bzl. fällt

beim Schütteln mit verd. KOH oder Soda ein unl. K- oder Na-Salz aus. Diese Tatsachen sprechen für ein aromat. OH. Läßt man methanol. KOH auf Diploicin einwirken, so wird 1 Mol. CH_3OH addiert, u. das Rk.-Prod. ist l. in Lauge, aber unl. in Soda. Diploicin enthält demnach eine Lactongruppe, u. das durch Öffnung derselben gebildete OH ist aromat. In der Tat liefert das geöffnete Prod. mit Diazomethan eine Verb., welche 4 OCH_3 enthält. Die Formel des Diploicins kann nun in $C_{14}H_6OCl_4$ $(CO \cdot O)(OH)(OCH_3)$ aufgel. werden. Da das letzte O-Atom indifferent ist, dürften 2 aromat. Gruppen durch eine O-Brücke miteinander verbunden sein. Die Cl-Atome müssen direkt an den Bzl.-Ringen haften, da sie weder durch sd. Acetanhydrid + Na-Acetat noch durch h. alkoh. KOH angegriffen werden. So gelangt man zunächst zu der Formel I. C_2H_6 kann C_2H_5 u. H oder $2CH_3$ sein; letzteres ist wahrscheinlicher, weil nach den Unterss. von Asahina eine in einem Depsidring vorkommende aliphat. Seitenkette immer eine ungerade C-Zahl aufweist. Vff. halten die Konst.-Formel II für die wahrscheinlichste; dieselbe wäre durch Kondensation von 2 Moll. Orsellinsäure mit nachfolgender Eliminierung eines CO_2H u. gleichzeitiger Chlorierung u. Oxydation entstanden; die Stellung des OCH_3 in p zum CO_2H entspricht der Erfahrung bei bekannten Flechtenstoffen. — Die oben genannte Verb. $C_{16}H_{11}O_5Cl_3$ scheint dem Diploicin nahe zu stehen (H statt Cl).



I



II

Versuche. Die Flechte wurde wieder nacheinander mit Ä., Aceton u. A. extrahiert. Aus dem Ä.-Auszug wurden Diploicin, die Verb. $C_{16}H_{11}O_5Cl_3$ u. das Chloratranorin-Atranorin-Gemisch isoliert. Der Acetonextrakt gab kein definiertes Prod. Aus dem A.-Extrakt wurde Mannit erhalten. — Verb. $C_{16}H_{11}O_5Cl_3$, aus Bzl. Krystalle, F. 257°, wl. in H_2SO_4, Soda u. $NaHCO_3$, l. in 2%ig. KOH, durch Säure wieder fällbar. Gibt keine $FeCl_3$-Rk. Enthält 1 OCH_3. — *Diploicinmethyläther*, $C_{17}H_{12}O_5Cl_4$ (mit 2 OCH_3). In Aceton mit äth. CH_2N_2-Lsg. Aus Bzl., Rest auf Zusatz von CH_3OH, F. 220°. — Verb. $C_{18}H_{16}O_6Cl_4$ (mit 3 OCH_3). Vorigen in wenig CH_3OH suspendiert, mit 5%ig. methanol. KOH bei nicht über 30° geschüttelt, klare Lsg. in verd. HCl gegossen, Öl in h. CH_3OH gel., W. bis zur Trübung zugesetzt. Krystalle, F. 143°, unl. in Soda, ll. in 2%ig. KOH. — Verb. $C_{17}H_{14}O_6Cl_4$ (mit 2 OCH_3). Diploicin in CH_3OH gel., mit 5%ig. methanol. KOH 2 Min. erhitzt, in verd. HCl gegossen. Aus Bzl. Nädelchen, F. 200°. — Verb. $C_{19}H_{18}O_6Cl_4$ (mit 4 OCH_3). Aus voriger in Ä. mit CH_2N_2; gummöses Prod. wurde mit CH_3OH fest. Aus CH_3OH Nadeln, F. 97°, unl. in KOH. — Verb. $C_{18}H_{16}O_6Cl_4$ (mit 3 OCH_3). Vorige mit 15%ig. methanol. KOH 2 Stdn. gekocht, an der Luft verdampft, in W. gel., mit HCl gefällt. Aus Lg. Prismen, F. 160—161°, ll. in Soda. (Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. [N. S.] **21**. 333—43. Sept. 1936. Dublin, Univ.) Lindenbaum.

Vittorio E. Boccara, Problemi graduali di chimica organica per studenti di medicina, farmacia e chimica. Milano: U. Hoepli 1936. (VIII, 162 S.) 24°. L. 15.

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E_1. Allgemeine Biologie und Biochemie.

H. Grossfeld, *Elektrolyte und ein Generalphänomen in Organzellen.* Die Unterss. des Vf. zeigen unter anderem, daß die hypoton. Hämolyse nur ein Spezialfall eines allgemeinen Zellphänomens darstellt. Sie zeigen ferner, daß sie eine fundamentale Eigentümlichkeit der Organzellen offenbaren, wobei die Salzionen der Organfl. entscheidend an der Aufrechterhaltung der Teilchenveränderung des Protoplasmas mitwirken. (Nature, London **138**. 31—32. 4/7. 1936.) Baertich.

Hugo Theorell, *Das Cytochrom Keilins und der Atmungsmechanismus von Warburg und Christian.* Vorl. Mitt. Bei Unters. der kinet. Beziehungen zwischen O, Cytochrom c u. gelbem Ferment, stellte es sich heraus, daß Cytochrom c, ebenso wie O bzw. Methylenblau das Dihydro-Co-Enzym direkt zu oxydieren nicht vermag. (Nature, London **138**. 687. 17/10. 1936.) Nord.

J. Boisseau, *Neuere Arbeiten über krebserzeugende Substanzen.* Übersichtsreferat. (Presse méd. **44**. 1870—73. 18/11. 1936.) Krebs.

Michio Goi, *Über die Veränderung der Epidermis durch die Bepinselung mit Steinkohlenteer sowie über das Vorkommen des Glykogens.* Während der Entw. von Papillomen unter der Wrkg. von Teer steigt der Glykogengeh. der Haut an. (Sei-i-kai med. J. **55**. Nr. 6. 1. 1936. Tokio.) Krebs.

E_2. Enzymologie. Gärung.

Konrad Kosieradzki, *Untersuchungen über die Einwirkung von Kurzwellenbestrahlung auf Enzyme. I. Untersuchungen an Diastase.* Die Bestrahlung von Diastase (Merck) in Mischung mit gepufferter Stärkelsg. mit Wellen von 2, 4, 10 bzw. 15 m ist bei kleiner wie bei großer Feldstärke ohne Einfluß auf die Wirksamkeit des Fermentes, wenn Wärmewrkgg. ausgeschlossen sind; dies steht in Übereinstimmung mit den Angaben von Liebesny u. Wertheim. — Bestrahlen von 0,2%ig. Lsg. der Diastase mit Wellenlänge von 10 m während 30 Min. bei schwacher Feldstärke, sowie während 1 Stde. bei großer Feldstärke ist ohne Einfluß auf die Verzuckerungskraft. (Biochem. Z. **287**. 265—70. 1936. Wien, Allg. Krankenhaus.) Hesse.

Hellmut Bredereck, Hans Beuchelt und **Gerd Richter**, *Über eine phosphatatische Wirkung des Emulsins.* Vff. untersuchen die Einw. von Mandelemulsin verschiedenen Reinheitsgrades (β-Glucosidasewert 1 u. 7) auf Mononucleotide. Bei Einw. auf Guanylsäure (p_H = 5,0, 37°) schied sich aus dem Spaltungsansatz Guanosin ab. Entsprechend wurde aus Hefeadenylsäure Adenosin, aus Cytidylsäure Cytidin u. aus Uridylsäure Uridin isoliert. Das p_H-Optimum der Mandelemulsinphosphatase liegt bei p_H = 4,0 bis 5,5. Beim Übergang von einem Mandelemulsinpräparat vom β-Glucosidasewert = 1 zu einem solchen mit dem Wert 7 blieb die phosphatat. Wrkg., gemessen an Guanylsäure, konstant. Die Emulsinphosphatase ist somit in ihrer Wrkg. unabhängig von der β-Glucosidase des Emulsins. Außer Abspaltung von Phosphorsäure wurde eine Sprengung der Glykosidbindung, sowie eine Desaminierung nicht beobachtet. Durch Natriumarsenat wurde die Phosphatase wenig, durch Natriumfluorid weitgehend gehemmt. — *Guanosinpikrat*, $C_{16}H_{16}O_{12}N_8$, F. 187—192°. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **244**. 102—04. 24/10. 1936.) Bredereck.

Emil Lenk, *Wirkungsweise der Fermente mit besonderer Berücksichtigung des Trypsins.* Nach allgemeinen Betrachtungen über Enzyme kommt Vf. auf die Best. des Trypsins in Lederbeizen nach Löhlein u. Volhard. Bisher wurden Neutralsalze, wie sie in Lederbeizen enthalten sind (z. B. 80% Ammonsulfat) als Aktivatoren des Trypsins angesehen. Vf. zeigt, daß Neutralsalze nur als „Eluatoren", nicht aber als Aktivatoren wirken. Gibt man nämlich zum wss. Auszug eines techn. Enzymprod., das frei von Salzen ist (sog. „Enzymat"), Neutralsalz [NaCl oder $(NH_4)_2SO_4$], so findet man keine Erhöhung der Wrkg. Ist aber das Salz bereits während der Extraktion anwesend, so ist die Wrkg. erheblich gesteigert. Die Wrkg. des Salzes ist abhängig von der Salzkonz. der Extraktionsfl., nicht aber vom Verhältnis Salz: Ferment. Vf. untersucht daher salzfreies „Enzymat" so, daß er mit einer 0,8%ig. Lsg. des Neutralsalzes extrahiert; 50 ccm des Filtrates werden zu 50 ccm 5%ig. Caseinlsg. gesetzt; nach 1 Stde. bei 40° wird das unverdaute Casein mit 50 ccm „einer Lsg., die Natriumsulfat u. $^1/_{10}$-n. HCl enthält" ausgefällt u. 100 ccm des Filtrates mit $^1/_{10}$-n. NaOH u. Bromthymolblau als Indicator titriert. (Diese Titration erfaßt entsprechend der Methode von Löhlein-Volhard die nicht zur Fällung des Caseins verbrauchte Menge HCl; je stärker die Fermentwrkg. war, desto mehr unverbrauchte Salzsäure ist vorhanden.) Trägt man auf der Abszisse die Logarithmen der Zahlen für g Ferment, auf der Ordinate die ccm $^1/_{10}$-n. NaOH ein, so erhält man eine Gerade. — Bis zu 60% Abbau verläuft die Spaltung des Caseins monomolekular; bei Berechnung der Rk.-Konstanten wird die anfängliche Substratkonz. Q = 100% u. für x die zur Zeit t verdaute Caseinmenge in % gesetzt. Die Prodd. aus Rk.-Konstante u. Fermentkonz. bzw. aus Rk.-Konstante u. Substratkonz. (bzw. Konz. an N) sind konstant. — Als Standardferment wird ein sog. „Enzymat" verwendet, dessen Haltbarkeit über 10 Jahre beträgt, wenn es weniger als 10% W. enthält. Die Enzymaktivität wird nach Euler definiert, wobei an Stelle von „g Substrat" in die Eulersche Formel „g Stickstoff" eingesetzt wird (also: $Tf = 10 \cdot K \cdot g$ N/g Ferment). — Bei Extraktion der Fermentpräparate mit Salzlsg. ist die Temp. zwischen 2 u. 40° ohne Einfluß; die Lsg. des Fermentes erfolgt innerhalb weniger Minuten. — Der erste Abbau des Caseins, der zu wasserlöslichen hochmolekularen Abbauprodd. führt, verläuft 10-mal schneller als der weitere Abbau zu Aminosäuren. (Österr. Chemiker-Ztg. [N. F.] **39**. 128—31. 15/8. 1936.) Hesse.

Norman G. Heatley, *Die Verdauungsenzyme von Onychophora (Peripatopsis SPP.).* In den Speicheldrüsen von Onychophora finden sich Amylase, Glykogenase, Protease u. Carboxypolypeptidase. Im Darm, der meist p_H = 7,0 (Schwankungen von 6,0—8,2) aufweist, wurden Saccharase, Maltase, Lipase, Esterase, Dipeptidase, Aminopolypeptidase u. Carboxypolypeptidase nachgewiesen; Gelatine wird durch den Darmsaft verflüssigt, aber nur bei p_H = 3,0. (J. exp. Biology **13**. 329—43. Juli 1936. Cambridge, Biochem. Lab.) Hesse.

E. Freudenberg, *Bericht über eine neue Lipase.* Die Unters. der fettspaltenden Wrkg. der Blasengalle des Schafes macht es sehr wahrscheinlich, daß hier Lipase vorliegt, welche aus der Leber stammt u. in dem neuen Medium besondere Eigg. aufweist. 0,2 ccm genuine Galle bzw. 20 mg Trockengalle spalten 10 ccm einer gesätt. Lsg. von Tributyrin in 1 Stde. zu rund 90%. 1-std. Erhitzen auf 50, 60 bzw. 70° setzt die Wirksamkeit des Fermentes auf $^1/_2$ bzw. $^1/_4$ bzw. $^1/_{10}$ herab. Das sehr ausgeprägte p_H-Optimum liegt bei p_H = 8. Am besten wird Milchfett gespalten; dann folgen: Butterfett, Tributyrin, Lorbeeröl, Olivenöl u. Triacetin. Die Spaltung von Olivenöl wird durch Zusatz von Eialbumin + $CaCl_2$ (sowie auch durch $CaCl_2$ allein) aktiviert, wogegen die Spaltung von Tributyrin durch diesen Zusatz um 50% gehemmt wird. Vollkommene Hemmung wird erzielt bei Zusätzen von 0,1—100 mg $HgCl_2$, 20 mg $FeCl_3$ bzw. 100 mg NaF auf 10 mg Fermentpräparat. Cocain, Atoxyl bzw. Chinin hemmen nicht nennenswert; A., Aceton oder Toluol sind in Konzz. von 7,7, 8 bzw. 1,36% ohne Einfluß. Es besteht strenge Proportionalität zwischen Fettspaltungszeit u. Fermentmenge. (S.-B. Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg **71**. 1—16. 1936. Marburg.) Hesse.

Yukio Tsuge, *Gewebsoxydation der Nucleinsäure. II. Über die fermentative Dehydrierung der Hefe-Nucleinsäure im Muskel.* (I. vgl. C. **1935**. II. 3933.) Es werden folgende Schlüsse gezogen. Der frische Muskel besitzt Nucleinsäuredehydrase. Die (durch Auswaschen) cofermentarme Muskulatur besitzt etwas höhere Dehydrasewrkg. als der ungewaschene Muskel. Durch Muskel, der nicht unmittelbar nach dem Tode entnommen war, wurde noch Nucleinsäure durch Dehydrogenase oxydiert. Der Trockenmuskel (der nicht mehr atmet) besitzt noch eine wirksame Nucleinsäuredehydrogenase. Die Dehydrasewrkg. im Muskel durch Nucleinsäure ist beim Meerschweinchen stärker als beim Kaninchen. (J. Biochemistry **24**. 127—31. Juli 1936. [Orig.: dtsch.]) Hesse.

Yukio Tsuge, *Gewebsoxydation der Nucleinsäure. III. Über fermentative Dehydrierung der Hefe-Nucleinsäure im Blute.* (II. vgl. vorst. Ref.) Im frischen Blut des Menschen (rote Blutkörperchen, Serum) sind geringe Mengen *Nucleinsäuredehydrase* enthalten. Die Wrkg. ist im Serum etwas stärker. Diese spezif. Dehydrogenase hat bei Kaninchenblut keinen Einfluß auf die Methylenblaured. (J. Biochemistry **24**. 133—38. Juli 1936. Dairen, Süd-Mandschurei, Dairen-Hospital. [Orig.: dtsch.]) Hesse.

E_3. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

E. Maud Mc V. Blair, *Borsäure als ein selektiv bakteriostatisches Agens.* Vf. beschreibt eine Kulturlsg., die 100 ccm Peptonwasser, 0,25 g Lactose, 0,5 g *Borsäure* u. 1 g *Na-Sulfat* (Anhydrid) enthält. Die Lsg. zeigt nach Unterss. an 494 Bakterienstämmen eine starke selektive Wrkg. (J. of Hyg. **36**. 446—48. Juli 1936. Belfast, Queens Univ., Dep. Public Health.) Mahn.

Paul Bordet, *Beitrag zur Kenntnis der Allergie.* Biolog. Betrachtungen über das *Shwartzman-Phänomen*; sie kommen zu dem Schluß, daß es die hämorrhag. Eigg. sowohl der sensibilisierenden Substanzen wie der auslösenden sind, die für das Zustandekommen der Erscheinung verantwortlich sind. Offenbar hat diese Rk. einen gewissen Einfluß auch auf die Heilung von Infektionen. Der 2. Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der *Tuberkulinallergie*, wobei festgestellt wird, daß Serum tuberkulöser Tiere keinen Einfluß auf die Toxizität von Tuberkulin hat. Der 3. Teil der Abhandlung enthält Unterss. über Erscheinungen unspezif. Immunität bei tuberkulösen u. gesunden Tieren. (Ann. Inst. Pasteur **57**. 357—99. Okt. 1936. Brüssel, Inst. Past.) Schnitz.

Shiuroku Sannomiya, *Über die Wirkung der Behandlung von Ziegenblutkörperchen und deren Stroma mit proteolytischen Fermenten auf die Antikörperbildung.* Nach Vorbehandlung von Ziegenblutkörperchen mit *Trypsin* bilden Kaninchen beim Immunisieren keine *Hämagglutinine* mehr, wohl aber noch *Hämolysine*. Durch Verdauung mit *HCl-Pepsin* wird sowohl die Bldg. der Hämolysine wie diejenige der Hämagglutinine verhindert. (Sci-i-kai med. J. **55**. Nr. 2. 6—7. 1936. Tokyo, Yikei-Kwai med. coll. [Nach engl. Ausz. ref.]) Schnitzer.

* **Annie Spitz** und **Adolf Hochwald**, *Studien über den Chemismus des anaphylaktischen Schocks. Ascorbinsäure* schwächt bzw. hemmt den anaphylakt. Shock des Hundes. Die Befunde (Diehl) über den Anstieg des Rest-C, des Blutzuckers, der Milchsäure u. über das Absinken der hydrolysierbaren Substanz (Hy. S.) bei Sensibilisierung u. Shock werden bestätigt. Ascorbinsäure senkt den in der Sensibilisierung erhöhten Rest-C, ist aber ohne deutlichen Einfluß auf Blutzucker, Milchsäure, Hy. S. u. N-haltige Substanzen. Die Abnahme des Rest-C durch Ascorbinsäure bezieht sich zum größten Teil auf den unbekannten Rest-C-Anteil. Ascorbinsäure beeinflußt aber nicht den Anstieg des Rest-C nach der shockauslösenden Reinjektion. Zwischen der Schwere der Shocksymptome u. dem Anstieg des Rest-C nach der Reinjektion besteht in Übereinstimmung mit Diehl keine Parallelität. Der Anstieg des Rest-C ist zwar demnach ein regelmäßiges, aber kein wesentliches Symptom des anaphylakt. Shocks. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **182**. 384—89. 11/8. 1936. Prag, Dtsch. Univ., II. Med. Klin. u. Inst. allg. u. exp. Pathol.) Mahn.

E_4. Pflanzenchemie und -physiologie.

John Arnold Lovern, *Fettstoffwechsel in Fischen. 9. Die Fette einiger Wasserpflanzen.* (8. vgl. C. **1936**. II. 3139.) In bezug auf Fette von Algen wurde kein Unterschied zwischen Salz- u. Süßwasserformen beobachtet. — Die Zus. der Fettsäuren der mit Ä. extrahierten Fette ist in Gewichts-% ermittelt, wobei die Ziffern angeben a) gesätt. Säuren 1. C <14; 2. C_{14}; 3. C_{16}; 4. C_{18}; b) ungesätt. Säuren (hinter denen in Klammer der Ungesättigtheitsgrad als Fehlen von H angegeben ist) 5. C_{14}; 6. C_{16}; 7. C_{18}; 8. C_{20} u. 9. C_{22}. Fette von 3 Süßwasseralgen der Klasse Chlorophyceae a) Nitella opaca: —; 6; 18; 3; 3 (> —2,0 H); 34 (— 2,5 H); 23 (—4,5 H); 13 (— 5,8 H); —; b) Oedogonium sp.: —; 2; 20; 1; —; 32 (—3,1 H); 35 (—4,6 H); 9 (— ? H); 1 (— ? H); u. c.) Cladophora sauteri: Spur; 12; 10; 2; Spur; 19 (— 4,7 H); 49 (— 3,8 H); 8 (— 7,1 H); —; von 2 Algen der Klasse Phaeophyceae: a) Fucus vesiculosus (Süßwasserart): Spur; 9; 7; 2; 1; 5 (— 2,0 H); 63 (— 3,0 H); 13 (— 7,3 H); —; b) Laminaria digitata (Meeresart): —; 6; 14; 1; 2; 11 (— 2,0 H); 42 (— 4,2 H); 24 (— 8,1 H); —; von einer Alge der Klasse Rhodophyceae: Rhodymenia palmata (Meeresart): 1; 4; 19; 1; Spur; 6 (— 2,9 H); 20 (— 4,5 H); 36 (— 9,2 H); 13 (— ? H); von einer höheren Süßwasserpflanze: Anacharis alsinastrum (Canadian pondweed): 1; 1; 15; 5; 2; 25 (— 3,0 H); 39 (— 4,9 H); 12 (— 6,0 H); —; von einer Meeresdiatomee: Nitzschia closterium: —; 8; 17; 2; 1; 36 (— 3,4 H); 20 (— 5,3 H); 16 (— 7,0 H); —. (Biochemical J. **30**. 387—90. März 1936. Aberdeen, Dep. of Sc. and Industr. Res.) Behrle.

Robert Quetel, *Änderungen des Stickstoffgehaltes beim Maiglöckchen während des Treibens.* Dem Treiben der Maiglöckchenkeime geht eine Behandlung mit Äther voraus. Vergleichende Unterss. an getriebenen u. n. gewachsenen Pflanzen in verschiedenen Entw.-Stadien in bezug auf das Verhältnis Protein-N/l. N ergaben: das vorstehende Verhältnis betrug bei blühenden getriebenen Pflanzen (ca. 3 Wochen) nur noch 0,717 gegenüber 1,115 bei n. gewachsenen blühenden Pflanzen (ca. 5 Monate). (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **202**. 2096—98. 22/6. 1936.) Grimme.

Jageshwar Gopal Shrikhande, *Die Schleimbildung bei der Zersetzung pflanzlicher Materialien. III. Die Wirkung teilweiser aerober und anaerober Bedingungen.* (II. vgl. C. **1934**. I. 2437.) Es wird festgestellt, daß der Abbau von Pflanzenmaterial unter anaeroben Bedingungen langsamer erfolgt als unter aeroben. Die Verluste an Trockensubstanz sind bei niedrigem C : N-Verhältnis des Materials (N-Zusatz als NH_4-Salz) größer als bei hohem. Eine Anhäufung der entstehenden organ. Säuren hemmt den Zerfall. Die für ihn wichtigen Pilze u. Bakterien gedeihen nicht bei anaeroben Bedingungen. p_H-Optimum = 7,5—8. (Biochemical J. **30**. 1789—94. 1936. Bangalore, Indian Inst. of Science.) Stummeyer.

E_5. Tierchemie und -physiologie

Yuzuru Okuda und **Kitaro Katai**, *Der Cystingehalt von Haaren und Federn.* Der Cystingeh. der Haare von Albinoratten ein u. desselben Wurfes war selbst bei gleichen Wachstums- u. Ernährungsbedingungen starken Schwankungen unterworfen. Das Haar alter Tiere war stets cystinreicher als das der jungen Tiere. Stets war bei den weiblichen Tieren mehr Cystin zu finden als bei den männlichen. Der Cystingeh. der Haare ist je nach ihrer Wuchsstelle verschieden. (Bull. agric. chem. Soc. Japan **12**. 139. Okt. 1936. [Nach engl. Ausz. ref.]) Bredereck.

Fumio Murata, *Einfluß der Jahreszeit auf den Gehalt verschiedener Organe des Kaninchens an reduziertem Glutathion.* Nieren, Herz u. Knochenmark besitzen konstanten Geh. an reduziertem Glutathion; Lungen, Milz, Leber, Nebennieren, Testes u. Muskeln verlieren einen Teil desselben während der Monate Juli—Okt. (Sei-i-kai med. J. **55**. Nr. 1. 5. 1936. Tokio, Jikai-Kwai Med. Coll., Lab. of Biol. Chem. [Nach engl. Ausz. ref.]) Dannenbaum.

* **W. Stemmer**, *Die Stellung der Hormone unter den Ganzheitsregelungen des Körpers und Hormonwirkungen als Arzneimittelbilder.* (Hippokrates **7**. 909—17. 8/10. 1936. Stuttgart, Marienhospital, Abt. für Frauenkrankheiten u. Geburtshilfe) Schmidt-Th.

C. Vercesi und **F. Guercio**, *Erste Mitteilung über die Förderung des Wachstums von Ovarienexplantaten durch gonadotropes Hormon.* Vff. erhielten nach Reizung der Ovarien durch Injektion von gonadotropem Hormon beim Kaninchen eine bedeutende Entw. des Ovarialgewebes bei der Züchtung in vitro. Hervorgehoben wird vor allem das Überwiegen der Fibroblasten, die besonders empfindlich gegenüber der angewandten Stimulierung zu sein scheinen. Diese Wrkg. wird diskutiert. (Arch. exp. Zellforschg. **18**. 210—18. 1935. Palermo, Geburtshilflich-gynäkolog. Univ.-Klin.) Schmidt-Thomé.

Rae Whitney und **H. O. Burdick**, *Einschließung der Eier in der Tube durch östrogene Stoffe.* An Albinomäusen wurde untersucht, welche Mengen östrogener Stoffe nötig sind, damit die Eier in den Tuben eingeschlossen werden, wenn die Injektionen zur Zeit der nach der Kopulation eintretenden Vaginalpfropfbldg. begonnen werden. Es zeigte sich, daß die Dosen um so größer sein müssen, je später nach der Vaginalpropfbldg. mit den Injektionen begonnen wird; bei einer (täglich über 3—8 Tage injizierten) Menge von 5 Ratteneinheiten (R.-E.) *Theelin* erfolgte noch kein Einschluß der Eier in der Tube; 5 R.-E. *Amniotin* lagen gerade unter dem Schwellenwert für den Tubenverschluß. Bei Verabreichung von 10 R.-E. *Amniotin* befanden sich die Eier in den meisten Fällen nach der Zeit des n. Descensus in den Tuben. Mit *Progynon* (Schering) ergaben sich dieselben Resultate. (Endocrinology **20**. 643—47. Sept. 1936. Alfred, New York, Alfred Univ., Dep. of Biology.) Westphal.

Edward W. Dempsey, **Roy Hertz** und **William C. Young**, *Die experimentelle Auslösung des Östrus (sexuelle Empfänglichkeit) beim normalen und kastrierten Meerschweinchen.* Auf 1000 I. E. Östron reagieren n. Weibchen nur zu 14%, kastrierte zu 31% mit sexueller Empfänglichkeit. Die Latenzzeit betrug im Mittel 35 Stdn. Intravenöse Injektionen von luteinisierendem Faktor (Schafpräparat, äquivalent mit 0,2 g Drüse), am 12.—15. Tag des Diöstrus verabreicht, verursachten Brunst u. Ovulation bei ca. 80% n. Tiere; bei kastrierten Weibchen waren sie unwirksam u. ohne fördernde Wrkg. auf Östron. 40 I. E. Östron, gefolgt von 0,2 I. E. Progesteron nach 36—48 Stdn., erzeugten bei 24 kastrierten Weibchen Brunst; die Latenzzeit betrug rund 5 Stdn. nach der Progesteroninjektion. Normale Tiere wurden ca. 5 bis 10 Stdn. nach Injektion von Progesteron (0,2 I. E. Proluton-Schering) zu rund 80% brünstig, doch erfolgte keine Ovulation. — Die Vff. folgern, daß nach einer Vorbereitung mit Östron die Brunst durch Progesteron ausgelöst wird, das unter dem Einfluß des luteinisierenden Hormons während des präovulator. Wachstums des Follikels gebildet werden soll. (Amer. J. Physiol. **116**. 201—09. 1936. Brown Univ., Arnold Lab.) Dannenbaum.

Theodore Neustaedter, *Eine Modifikation des Blut-Östrintestes von Frank-Goldberger.* Die von Frank-Goldberger ausgearbeitete Methode der Östrinbest. im Blut wird dadurch verbessert, daß Bzl. u. Olivenöl zum Lösen des Lipoidrückstandes verwandt wird. Die genaue Beschreibung der Methode siehe im Original; es wird eine Reihe von Anwendungen angegeben, die die Brauchbarkeit zeigen. (Endocrinology **20**. 639—42. Sept. 1936. New York City, Columbia Univ., Hospital, u. New York Post-Graduate Medical School, Gynecological Dep.) Westphal.

M. Sureau und **P. Grandadam**, *Spektrophotometrische Bestimmung des α-Östrons und seiner Derivate.* Es wurden die UV-Absorptionsspektren von α-Östron, Dihydro-α-östron u. vom Benzoat des Dihydro-α-östron aufgenommen u. mit ihrer Hilfe der Geh. von α-Östron in Extrakten von Schwangerenharn bestimmt, der mit einer Genauigkeit von $\pm 2\%$ mit den Werten nach der Methode von Marrian übereinstimmt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **203**. 440—42. 18/8. 1936.) Schmidt-Thomé.

Samuel R. M. Reynolds, **Warfield M. Firor** und **Willard M. Allen**, *Relative Wirksamkeit von Progestin bei hypophysektomierten und normalen Kaninchen.* Es ergab sich bei 5 hypophysektomierten Kaninchen, daß eine Kaninchencheneinheit (K.E.) *Progestin* am Endometrium keine wesentliche Umwandlung hervorbrachte, während diese

Hormonmenge an Kaninchen mit intakter Hypophyse die typ. Rk. auslöste. Eine K.E. Progestin vermochte bei den hypophysektomierten Kaninchen auch das Myometrium nicht unempfindlich zu machen gegen die motilitätssteigernde Wrkg. des *Östrons* u. gegen die oxytoc. Wrkg. von *Pitocin*. Die Wrkgg. einer K.E. Progestin am Endometrium u. Myometrium gehen also einander parallel u. sind am hypophysenlosen Tier geschwächt. An einem hypophysenlosen Kaninchen hatten 4 K.E. Progestin die gewöhnliche Wrkg.; das Endometrium zeigte deutliche Umwandlung u. das Myometrium reagierte sehr schwach auf die Injektion von 300 Ratteneinheiten Östron. (Endocrinology **20**. 681—82. Sept. 1936. Brooklyn, N. Y., Long Island College of Medicine, Departm. of Physiology; Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ., Surgical Hunterian Lab.; Rochester, N. Y., Univ. of Rochester School of Medicine and Dentistry, Departm. of Obstetrics and Gynecology.) Westphal.

F. Schmidt-La Baume und **G. Brillinger**, *Über die Behandlung der kindlichen und weiblichen Gonorrhoe mit Follikelhormon.* Bei der kindlichen Gonorrhoe ergab sich, daß durch Gaben von Follikelhormon (*Follikulin-Menformon „Degewop"*; zuerst einmal 10000 Einheiten(?) intramuskulär, dann täglich 4000 Einheiten peroral) zwar eine Entw.-Hemmung der Gonokokken, aber keine endgültige Heilung zu erreichen war. Bei der Behandlung der Gonorrhoe von Frauen mit Follikelhormon wurden keine Erfolge erzielt. (Dermatol. Wschr. **103**. 1249—54. 12/9. 1936. Mannheim, Städt. Krankenanstalten, Dermatolog. Abt.) Westphal.

C. A. Elden, *Die Beziehung zwischen Hypophyse und Ovar bei einer hypophysektomierten Frau.* Bei einer 15-jährigen hypophysektomierten Farbigen, bei der die Menstruation nach der Hypophysenexstirpation ausgesetzt hatte, wurden die Blutungen wieder in Gang gebracht durch die Verabreichung von 250 000 internationalen Einheiten Follikelhormon (*Progynon B*). Durch Darreichung von 800 Ratteneinheiten gonadotropen Hormons (*Antuitrin*) konnte die Blutung nicht wieder hervorgerufen werden. Vf. schließt, daß die Wrkg. des Östrins auf den Uterus bzgl. der Blutung eine direkte ist u. nicht über die Hypophyse verläuft. (Endocrinology **20**. 679—80. Sept. 1936. Rochester, N. Y., Univ. of Rochester, School of Medicine and Dentistry, Dep. of Obstetrics.) Westphal.

B. G. Shapiro und **H. Zwarenstein**, *Eine Beziehung zwischen der Hypophyse und dem Muskelkreatin.* Am südafrikan. Krallenfroschlurch (Xenopus laevis) nahm der Kreatingeh. der Muskulatur (n. 349—440 mg-%, im Mittel 399 mg-%) 18—22 Wochen nach der Hypophysektomie oder nach Entfernung des Vorderlappens allein um 15% ab. Bei täglichen Injektionen von 0,2 ccm Vorderlappenextrakt stieg der Geh. an Kreatin nach 3—5 Wochen um 30% an. Es ist anzunehmen, daß eine endokrine Beziehung zwischen dem Hypophysenvorderlappen u. dem Muskelkreatin besteht, wahrscheinlich indirekt über andere endokrine Drüsen. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh **56**. 164—68. 1936.) Lohmann.

Ei Yokoyama, *Einfluß der Hypophyse auf den Purinstoffwechsel.* (III. Mitt.) Am n. Hund steigen unter Adrenalineinfluß Purinbasen u. andere N-haltige Substanzen im Harn zunächst an, um bald wieder (14 Tage) zur Norm abzusinken. Beim hypophysenlosen Tier vermehren sich ausschließlich die Purinbasen, die anderen N-haltigen Stoffe vermindern sich stufenweise. (Sei-i-kai med. J. **55**. Nr. 1. 5—6. 1936. Tokio, Jikeikai Med. Coll., Dep. of Pharm. [Nach engl. Ausz. ref.]) Dannenbaum.

Ei Yokoyama, *Einfluß der Hypophyse auf den Purinstoffwechsel.* 4. Nach Insulingaben steigt beim n. Tier der Geh. des Harns an Purinbasen, Harnsäure u. Allantoin; Kreatin sinkt ab. Der Gesamt-N, Harnstoff, NH_3 u. das gesamte Kreatinin bleibt unverändert. Beim hypophysenlosen Tier steigen die Purinbasen an, Harnsäure oder NH_3 fallen stufenweise ab; andere N-haltige Substanzen sind unverändert. (Sei-i-kai med. J. **55**. Nr. 1. 6. 1936. Tokio, Jikeikai Med. Coll., Dep. of Pharm. [Nach engl. Ausz. ref.]) Dannenbaum.

I. L. Chaikoff, **E. L. Reichert**, **L. S. Read** und **M. E. Mathes**, *Der Einfluß von Epinephrin auf den Blutzucker, die Milchsäure und den anorganischen Phosphor des völlig hypophysenlosen Hundes.* (Vgl. C. **1936**. I. 4926.) Das hypophysenlose Versuchstier reagiert gleichartig, aber schwächer als das n. Tier. (Amer. J. Physiol. **113**. 306—11. 1935. Berkeley, California, Univ. Med. School, Div. of Physiol.; San Francisco, Stanford Univ., School of Med., Lab. of Experim. Surgery.) Dannenbaum.

Kintaro Yanagi, *Der Einfluß von Hypophysenhinterlappenextrakten auf den osmotischen Druck der Serumkolloide und auf den Wasser- und Mineralstoffwechsel des Hundes.* Nach 20—50 I. E. von Pituitrin u. Pitressin zeigte sich bald merkliche

Hydrämie, Abnahme des spezif. Gewichts, des Blutes, des Brechungsindex u. des gesamten Serumproteins u. ein Anstieg des Plasmavolumens. Der osmot. Druck der Serumkolloide ging allein der Konz. der Serumproteide parallel; der spezif. Druck zeigte geringe unregelmäßige Schwankungen. Die nur geringe Änderung des spezif. Gewichts spricht gegen bedeutende Änderungen der Molekularaggregation der Serumproteine. — Während der Hydrämie steigt der K-Geh. des Serums; wahrscheinlich geben die Zellen W. u. K-Salze an die extracellulare Fl. ab. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics **56**. 23—37. 1936. Rochester, New York, Univ., School of Med. and Dentistry, Dep. of Med.; Strong Memorial and Rochester Municipal Hospitals, Med. Clin.) Dann.

J. Masson Gulland und **Sydney S. Randall**, *Das oxytocische Hormon des Hypophysenhinterlappens.* Es wird eine Übersicht über die Gründe gegeben, die zur Annahme einer Disulfidbindung im Oxytoxin führen u. über Potentialmessungen an dem Hormon. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **55**. 442—43. 1936. London SW 1, Lister Inst.) Schmidt-Thomé.

C. F. Cori, R. E. Fisher und **G. T. Cori**, *Die Wirkung des Epinephrins (Adrenalins) auf Plasmazucker und Blutfluß in Arterien und Venen.* Vergleichende Unters.-Reihen an Hunden u. Katzen. (Amer. J. Physiol. **114**. 53—68. 1935. St. Louis, Washington Univ., School of Med., Dep. of Pharm.) Dannenbaum.

Kl. Gollwitzer-Meier, K. Kramer und **E. Krüger**, *Die Wirkung des Adrenalins auf die Energetik des Herzens.* (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **237**. 639—50. 1936. Oeynhausen u. Hamburg, Balneol. Inst. d. Hansischen Univ. Hamburg, Krankenhaus St. Georg.) Pflücke.

W. Tomaszewski, *Der Herztonus unter dem Einfluß von Adrenalin und Acetylcholin.* (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **237**. 260—72. 1936. Lausanne, Physiol. Inst. d. Univ.) Pflücke.

Leland C. Wyman und **Caroline tum Suden**, *Differentielle Abschwächung der Gefäßerregung durch Adrenalin.* Die blutdrucksteigernde Wrkg. einer kleinen Adrenalindosis bei n. Ratten wird durch Cocain erhöht, durch Atropin oder Physostigmin nicht berührt, durch Ergotamin aber umgedreht. Am völlig nebennierenlosen Tier, das jedoch Rindengewebe als Transplantat oder zusätzlich erhält, wird die blutdrucksenkende Wrkg. kleiner Adrenalindosen gefördert durch Ergotamin, umgedreht durch Cocain, während wiederum Atropin u. Physostigmin einflußlos sind. Die Vff. glauben, daß diese Rkk. der Förderung eines adrenergen gefäßerweiternden Faktors zuzuschreiben sind. Nach vorhergehender subcutaner Adrenalininjektion kehrt sich am nebennierenmarklosen Tier die drucksenkende Wrkg. kleiner Adrenalindosen um, die Vff. schließen daraus, daß beim n. Tier die Wrkg. des adrenergen Faktors verdeckt wird durch eine experimentell hervorgerufene Adrenalinausschüttung, die den gefäßerweiternden Mechanismus differentiell abschwächt. Eine ähnliche Umkehr der Adrenalinwrkg. von Drucksteigerung zu Drucksenkung nach Inaktivierung der suprarenalen Medula u. eine anschließende abermalige Umkehr von Senkung zu Steigerung nach intravenöser Adrenalinzufuhr kann an der Katze demonstriert werden. Am Meerschweinchen u. Kaninchen hebt Ergotamin die blutdrucksteigernde Wrkg. des Adrenalins auf, ohne sie umzukehren. — Die Befunde können bei Homöostasis von Wert sein. (Amer. J. Physiol. **113**. 271—78. 1935. Boston, Univ., School of Med., Physiol. Lab.; Evans Memorial, Massachusetts Memorial Hospitals.) Dannenbaum.

H. A. Mc Guigan und **J. A. Higgins**, *Änderungen in der Kreislaufwirkung von Kaliumsalzen durch Adrenalin.* Kaliumsalze, allein oder nach Adrenalingaben, bewirken durch direkte Beeinflussung der Blutgefäßwände Druckanstieg; Blutdrucksteigerung verlangt vorherige Steigerung des Kaliumgeh. im Blut. Ältere Arbeiten von Mathison (J. Physiology **42** [1911]. 471) finden damit ihre Bestätigung. (Amer. J. Physiol. **114**. 207—11. 1935. Illinois, Univ., Lab. of Pharm.; Chicago, College of Med.) Dannenbaum.

Gustav Bayer und **Theodor Wense**, *Über den Nachweis von Hormonen in einzelligen Tieren. II. Adrenalin (Sympathin) im Paramaecium.* (I. vgl. C. **1936**. II. 641.) (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **237**. 651—54. 1936. Innsbruck, Inst. f. allg. u. exp. Pathol. d. Univ.) Pflücke.

Fritz Bischoff, *Einige physikalische und physiologische Eigenschaften des Systems Insulin-Tannin.* Tannin fällt Insulin etwa bei $p_H = 7$; bei geringer Elektrolytkonz. bildet sich ein Kolloid. Parenterale Verabreichung von Insulin, mit Tannin kombiniert, bewirkt prolongierte Resorption u. unter gewissen Bedingungen Verstärkung des

physiolog. Effektes. (Amer. J. Physiol. **116**. 239—44. 1936. Santa Barbara Cottage Hospital, Chem. Lab.) Dannenbaum.

L. H. Kleinholz, *Das Augenstielhormon der Crustaceen und die Wanderung des Retinapigments.* Palaemonetesarten (Garnelen), deren Retinapigment sich in Lichtstellung befand, wurden mit Crustaceen-Augenstielextrakten solcher Tiere injiziert, die im Dunkelraum geweilt oder auf dunklem Grund gelebt hatten. Hierbei zeigte sich keine wesentliche Änderung in der Lage der distalen Retina-Pigmentzellen. Jedoch verursachten entsprechende Extrakte von lichtgewöhnten Tieren bei dunkel-adoptierten Tieren eine unmittelbare Wanderung des distalen Pigmentes in typ. Lichtlage. Wird der Betrag der distalen Pigmentbewegung durch Injektionen aufgezeichnet, so entstehen Kurven ähnlich den von Welsch für die n. Pigmentwanderung eines ans Licht kommenden Individuums aufgestellten Kurven. Histolog. zeigt sich, daß das reflektierende u. distale Pigment in typ. Lichtstellung gewandert ist, nur das benachbarte Pigment der Retina scheint keinen Ortswechsel zu vollziehen. — Extrakte von dunkelgewöhnten Tieren waren bei ebenfalls dunkelgewöhnten Tieren nur halb so wirksam wie die von lichtadaptierten Individuen. Die Augenstielextrakte anderer Crustaceenarten sind bei dunkelgewöhnten Garnelen ebenfalls wirksam; eine Ausnahme bildet Callinectes sapidus. (Biol. Bull. **70**. 159—84. 1936. Woods Hole, Marine Biol. Lab.; Havard, Univ., Biol. Lab.) Dannenbaum.

Alexander George Ogston, *Mikropotentiometrische Titrationen von normalen Pferdeserumglobulinen.* Mit Hilfe einer mikropotentiometr. Titration, deren Ausführung beschrieben wird, bestimmt Vf. die Titrationskurven von Pseudoglobulin u. Euglobulin aus verschiedenen Pferdesera. Daraus ergibt sich, daß die Eigg. der aus verschiedenen Pferden gewonnenen Globuline auch verschieden sind. (Biochemical J. **30**. 1845—48. 1936.) Bredereck.

F. Koller, *Über den Puringehalt der Thrombocyten und Erythrocyten.* Vf. bestimmt den Puringeh. isolierter Thrombocyten. Für den Quotienten Purin-N/Gesamt-N ergab sich der Mittelwert von 2%. In den kernlosen Säugererythrocyten konnten nur minimale Mengen von Purinkörpern nachgewiesen werden. Dagegen zeigten die kernhaltigen Hühnererythrocyten beträchtlichen Puringeh. (Purin-N/Gesamt-N = $3^1/_2$%). Dieser Unterschied scheint eine Stütze für die Annahme, daß die Purinkörper für den Zellkern charakterist. sind. Kernreiche Organe, wie Thymus, besitzen einen Puringeh. der gegenüber dem der Blutplättchen um ein mehrfaches erhöht ist. Vf. schließt, daß die Thrombocyten Kernsubstanz enthalten, daß sie aber nicht nur aus Kernmasse bestehen. Diese Folgerung ist von Bedeutung für die Theorie der Abstammung der Blutplättchen. Die Befunde sprechen für eine Mitbeteiligung des Kernes der Megacaryocyten bei der Plättchenbldg. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **244**. 23—30. 24/10. 1936.) Bredereck.

Albert Fischer, *Die Bindung von Heparin an lebende Zellen.* Heparin wird an die Oberflächen von intakten lebenden Leukocyten gebunden u. hebt dadurch ihre thromboplast. Wrkg. auf; es konkurriert dabei mit dem Plasmaeiweiß in der Besetzung der bas. Gruppen an den Zelloberflächen. Die Heparinbldg. an Zellen erfolgt prakt. momentan u. stellt sich auf ein bestimmtes Gleichgewicht, mit den vorhandenen Mengen an freiem Heparin ein. Eine Verletzung der Zellen nach Zusatz von verschiedenen Stoffen in kleinen Mengen hat ein plötzliches Verschwinden von Heparin aus der Lsg. zur Folge. (Skand. Arch. Physiol. **75**. 121—26. Sept. 1936. Kopenhagen, Carlsberg-Stiftung, Biol. Inst.) Baertich.

V. Kocian, *Über die Schutzwirkung des Germanins (Bayer 205) auf die Koagulation der Bluteiweißstoffe. Germanin*lsgg. schützen Bluteiweißstoffe gegen die Fällung mit Tannin, $CuSO_4$, Osmiumtetroxyd u. Erwärmen auf 60°. Die Konzz. der Germaninlsgg. sind der Menge u. Konz. der Fällungsmittel proportional. Die verschiedenen Blutarten (Mensch, Pferd, Schwein, Kalb, Rind, Kaninchen, Ente, Gans, Hahn, Karpfen) weisen beträchtliche Unterschiede auf. Das Blut jüngerer Individuen zeigt eine größere Resistenz gegen die Koagulation als das älterer Individuen. Dagegen bestehen keine Geschlechtsunterschiede. Säurelsgg. erhöhen die Fällungsfähigkeit des Germanins. Der Nd. wird um so intensiver u. grobkörniger, je stärker der Zusatz von Germanin ist, nur bei Zusatz von Os-Tetroxyd sind die Ergebnisse umgekehrt. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **182**. 313—16. 11/8. 1936. Prag, Karls-Univ., Histolog. Inst.) Mahn.

W. Klodt und **C. Dienst**, *Ascites und Natriumretention.* Die Ascitesfl. enthält eine höhere molare Konz. an *Na* als an *Cl*. Das von Ödemkranken retinierte Na ist zu

einem hohen Prozentsatz in der Ascitesfl. enthalten. Die Na- u. Cl-Konzz. der Ascitesfl. entsprechen etwa denen des Serums. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **182**. 262—67. 11/8. 1936. Köln, Univ., Medizin. Klinik.) Mahn.

Albert G. Hogan, Ralph E. Guerrant und **Walter S. Ritchie**, *Weitere Beobachtungen über die durch desaminiertes Casein verursachte Anämie.* (Vgl. C. **1935**. I. 2553.) Der Mindestgeh. der Nahrung an desaminiertem Casein zur Erzeugung von Anämie beträgt 5—10%, der Mindestgeh. an Casein zur Verhinderung von Anämie 5%. Zusätze von Milch, Eigelb, Weizenkeimöl, Muskel u. a. in Mengen von 100 bis 400 mg verhinderten oder heilten diese Anämie nicht. Die Nitrosoverbb. p-Nitrosophenol u. Nitrosobenzol wirkten tox., aber nur letzteres hemmte die Bldg. roter Blutkörperchen. Lactalbumin u. Ovalbumin (techn.) verhinderten die Anämie, die reinen Verbb. dagegen nicht; 18% Hefe in der Nahrung schützten, der wirksame Faktor war aber mit W. nicht extrahierbar. Casein oder Hefe waren nach Behandlung im Autoklav nicht mehr wirksam. Nach Hydrolyse von desaminiertem Casein befand der anäm. Faktor sich im Hydrolysat; der antianäm. Faktor fand sich im Hydrolysat von n. Casein. (J. biol. Chemistry **115**. 659—72. Okt. 1936. Columbia, Univ., Dep. Agric. Chem.) Schwaibold.

V. H. Mottram, *Das Ernährungsproblem. Eine Übersicht.* (Practitioner **137**. 747—59. Nov. 1936. London, Univ. Kings Coll.) Schwaibold.

L. B. Whitcher, Lela E. Booher und **H. C. Sherman**, *Weitere Untersuchungen über den Calciumgehalt des Körpers in Bezug auf Calcium und Phosphor der Nahrung.* (Vgl. C. **1931**. II. 3625.) Weitere Erhöhung des Ca-Geh. der Nahrung (0,53, 0,70, 0,84 u. 1,04%) bei einem P-Geh. von 0,43% bewirkte keine weitere Steigerung des Maßes der Verkalkung (Ratten). Bei gleichzeitiger Erhöhung des P-Geh. der Nahrung auf 0,73% trat durch die Steigerung des Ca-Geh. nur eine geringfügige Zunahme der Verkalkung ein. Die Körperlängen zeigten wenig Unterschiede. (J. biol. Chemistry **115**, 679—84. Okt. 1936. New York, Columbia Univ., Dep. Chem.) Schwaibold.

E. W. Toepfer und **H. C. Sherman**, *Die Wirkung reichlicher Zufuhr von Calcium oder Calcium und Phosphor auf Wachstum und Calciumgehalt des Körpers.* (Vgl. vorst. Ref.) Erhöhung dieser Stoffe über die Mindestmenge in der Nahrung bewirkte besseres u. schnelleres Wachstum mit besserer Nahrungsausnutzung; das Maß der Verkalkung war auch bei den Jungen der zweiten Generation deutlich erhöht. Volle Wachstumsförderung u. Vitalität wurde offenbar bei einem Ca-Geh. von 0,64% erreicht, bei 0,8% wurde die Verkalkung noch etwas gesteigert. Bei 0,2% Ca in der Nahrung war der Ca-Geh. n. Tiere 0,6%, bei 0,64% war er 0,8% u. bei 0,8% (Ca : P = 1,5) war er 0,9%. Ein Geh. von 0,8% Ca in der Nahrung wirkte im übrigen in keiner Weise ungünstig. (J. biol. Chemistry **115**. 685—94. Okt. 1936.) Schwaibold.

R. T. Conner und **H. C. Sherman**, *Einige Beobachtungen über Proteinzufuhr in bezug auf das Wachstum und das Maß der Verkalkung.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei einem Ca-Geh. der Nahrung von 0,2% (1/6 Weizen, 5/6 Trockenmilch) bewirkte eine Erhöhung des Proteingeh. von 14 auf 18,8% (Caseinzusätze) vom 28.—56. Lebenstage schnelleres Wachstum u. raschere Verkalkung, bei einem Ca-Geh. von 0,64—0,8% trat diese Wrkg. weniger oder gar nicht ein (an sich schon schnelleres Wachstum durch erhöhten Ca-Geh.). Erhöhung des Proteingeh. der Nahrung auf 25% bei hohem Ca-Geh. bewirkte weitere Wachstumszunahme, eine Erhöhung des Proteingeh. auf 40% mit oder ohne weitere Vitaminzulagen war ohne weitergehende Wachstumswrkg. (J. biol. Chemistry **115**. 695—706. Okt. 1936.) Schwaibold.

W. F. Christie, *Der Nährwert englischer Biere.* Ausführungen über die Gehh. dieser Biere an Kohlenhydraten, Proteinen, Mineralstoffen u. A. (Practitioner **137**. 760—66. Nov. 1936.) Schwaibold.

Ralph Hoagland und **George G. Snider**, *Der Nährwert des Proteins in Kalbslunge, Kuheuter und Schweinemilz.* (Vgl. C. **1927**. II. 844.) Die Wrkg. für Erhaltung u. Wachstum (Ratte) war bei dem Protein von Kalbslunge u. Schweinemilz nur wenig geringer als bei Rindfleisch, beim Protein von Kuheuter jedoch erheblich geringer. Die Proteine dieser Prodd. scheinen sich nicht gegenseitig zu ergänzen, doch wurde durch sie Maismehlprotein erheblich ergänzt. (J. agric. Res. **53**. 349—55. 1/9. 1936. Washington, U. S. Dep. Agric.) Schwaibold.

Masayoshi Ogawa, *Der Nährwert von Canavanin (Aminosäure). (Der Einfluß des Canavanins auf Trächtigkeit und Geburt.)* VI. (Vgl. C. **1936**. II. 2745.) In Verss. an Albinoratten zeigt Vf., daß *Canavanin* auf die Trächtigkeit keinen Einfluß hat,

daß es für die Gesundheit der trächtigen Tiere hingegen äußerst wichtig ist. (Bull. agric. chem. Soc. Japan **12**. 124—25. Aug. 1936. [Nach engl. Ausz. ref.]) Bredereck.

* **E. Gierhake**, *Die Bedeutung der Vitamine für die Entwicklung und Funktion des weiblichen Genitale.* Übersicht, mit eigenen Ergebnissen. (Münch. med. Wschr. **83**. 1720—22. 16/10. 1936. Göttingen, Univ.-Frauenklinik.) Westphal.

Fritz Lasch und **Dietrich Roller**, *Über die Beeinflussung des Vitamin-A-Stoffwechsels der Leber durch Blockade des Reticuloendothels.* (Vgl. C. **1935**. II. 1572.) Durch Blockierung des Reticuloendothelsystems (Farbstoffe, Eisenzucker, Thorotrast) wird bei Meerschweinchen u. Kaninchen die A-Speicherungsfähigkeit in der Leber stark herabgesetzt bzw. aufgehoben, womit in Übereinstimmung mit den histolog. Befunden die Abhängigkeit der A-Speicherung in der Leber von diesem System (Kupfferzellen) in diesem Organ nachgewiesen ist. (Klin. Wschr. **15**. 1636—37. 7/11. 1936. Wien, Univ., I. Med. Klinik.) Schwaibold.

Rudolph A. Peters, *Vitamin B_1 (Oryzanin, Torulin, Aneurin). Seine Chemie und Wirkungsweise.* Zusammenfassender Bericht: Konst. u. Eigg., Theorie der Wrkg.-Weise, Methylglyoxal, Adenin, B_1-Nachweise u. -Standardisierung, B_1-Bedarf, B_1-Gehh. in Lebensmitteln, B_1 in Harn u. Blut. (Current Sci. **5**. 207—14. Okt. 1936. Oxford, Univ.) Schwaibold.

T. Masayama und **K. Tatematsu**, *Zur Frage der Vitamin-C-Form in tierischen Geweben.* Vff. untersuchen, ob Vitamin C in tier. Gewebe als freie Säure oder als Lacton existiert. Aus Stierhoden isolieren sie nach Versetzen mit Phenylhydrazin u. Natriumcarbonat Vitamosazon, das aus der freien Säure mit Phenylhydrazin entstehende Pyrazolonderiv. Somit dürfte Vitamin C in tier. Geweben, wenigsten in Stierhoden, als freie Säure, vermutlich in einer labilen Verb., vorliegen. Gestützt wird dieser Befund dadurch, daß Vitamin C in einem tier. Gewebe u. das im Handel befindliche Vitamin-C-Präparat sich bei der Autodigestion deutlich verschieden verhielten. — Das Phenylosazon der krystallinen Ascorbinsäure geht beim Erhitzen in verd. Natriumcarbonatlsg. in Vitamosazon über. *Vitamosazon*, F. 205—206°; *Phenylosazon der Ascorbinsäure*, F. 208—209°. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **244**. 19—22. 24/10. 1936.) Breder.

D. J. Stephens und **Estelle E. Hawley**, *Die Verteilung von reduzierter Ascorbinsäure im Blut.* Es wurde festgestellt, daß die Ascorbinsäurekonz. in den weißen Blutzellen bedeutend höher ist als in den übrigen Fraktionen des Blutes; die ungewöhnlich hohen C-Werte im Blut von Patienten mit Leukämie ließen sich auf die hohen Leukocytenkonzz. in diesen Proben zurückführen. (J. biol. Chemistry **115**. 653—58. Okt. 1936. Rochester, Univ., School Med.) Schwaibold.

H. N. Banerjee, *Ascorbinsäure in Serum und Plasma des Blutes.* Die Indophenoltitration bei vorausgehender Anwendung von Wolframsäure zur Eiweißfällung nach Taylor u. Mitarbeitern (C. **1936**. II. 1373) erwies sich als geeignet für das Studium der Ascorbinsäure im Blut u. seinen Fraktionen. (Sci. and Cult. **2**. 214—15. Okt. 1936.) Schwaibold.

Loránt Sas, *Über den C-Vitamingehalt der Nebennieren kastrierter Ratten.* Nach Kastration war der C-Geh. der Nebennieren in 8 von 11 Verss. mehrfach schon nach 10 Tagen deutlich erhöht (Antagonismus zwischen Sexualhormon u. Nebenniere?). In der Leber konnte eine Erhöhung des C-Geh. im allgemeinen nicht nachgewiesen werden. (Biochem. Z. **287**. 334—36. 27/10. 1936. Budapest, Univ., Physiol.-chem. Inst.) Schwaibold.

W. Neuweiler, *Vitamin C und Placenta.* (Vgl. C. **1936**. II. 1016.) Die Ggw. von Vitamin C wurde durch Titration mit Indophenol, mit Methylenblau, nach der Fermentmethode u. dem Tiervers. bestätigt. Die Methode Fujita gibt keine sicheren Werte (Beeinflussung durch das Extraktionsmittel). Angaben über geeignete C-Extraktion aus der Placenta. Der C-Geh. derselben hängt von der C-Versorgung des mütterlichen Organismus ab. Von der Red.-Wrkg. des Extraktes ist etwa $^1/_4$—$^1/_5$ nicht auf Ascorbinsäure zurückzuführen. Das Vitamin scheint hauptsächlich im Zottensynctium gespeichert zu werden (histolog. Unterss.). Im ganzen ergab sich, daß die Placenta offenbar als Ort der C-Speicherung zur Versorgung des Fötus aufzufassen ist. (Arch. Gynäkol. **162**. 384—96. 23/10. 1936. Bern, Univ., Frauenklinik.) Schwaibold.

Patricia H. O'Hara und **Hazel M. Hauck**, *Die Speicherung von Vitamin C bei normalen Erwachsenen nach einer Periode niedriger Zufuhr.* Verss. an vier Personen ergaben, daß zur Sättigung des Organismus mit Ascorbinsäure nach einen Monat dauernder C-armer Ernährung 2200—2800 mg Ascorbinsäure bei täglicher Zufuhr von 200 mg nötig sind. Bei der Annahme, daß die Differenz zwischen Aufnahme u.

Ausscheidung bis zur Sättigung unter diesen Vers.-Bedingungen der maximalen C-Reserve des Organismus entspricht, errechnet sich diese zu 2500—3000 mg Ascorbinsäure. Die Widerstandsfähigkeit der Capillaren erwies sich nicht in ausreichender Übereinstimmung mit dem Ernährungszustand in bezug auf Vitamin C. (J. Nutrit. **12**. 413—27. 10/10. 1936. Ithaca, Univ., Coll. Home Econom.) Schwaibold.

W. H. Riddell und **C. H. Whitnah**, *Vorzugsmilch als Vitamin-C-Quelle.* Nach Beobachtungen enthält Stallmilch nicht weniger Vitamin C als Weidemilch. (Milk Plant Monthly **25**. Nr. 10. 48—49. Okt. 1936. Kansas City, American Assoc. of Med. Milk Commissions.) Groszfeld.

A. v. Jeney und **E. Törö**, *Die Wirkung der Ascorbinsäure auf die Faserbildung in Fibroblastkulturen.* Verss. an Fibroblastenkulturen aus Herzen von Hühnerembryonen (durch Anpflanzung $1^1/_2$ Monate am Leben erhalten, Überführung in homologes Plasma + Embryoauszug mit u. ohne Ascorbinsäurezusätze von 0,000 625—0,18%). Die Züchtung geschah durch 48 Stdn. bei 37°, dann Fixation in Formalin; Silberimprägnation (Hortega oder Pap). Beste Imprägnationen u. stärkste Faserbldg. wurde bei 0,168% Ascorbinsäure ohne Embryoauszug beobachtet. Bei Fehlen von Ascorbinsäure können demnach die Stützgewebe keinen zwischenzelligen Klebestoff (keine zusammenhaltenden Fasern) bilden. (Virchow's Arch. pathol. Anat. Physiol. klin. Med. **298**. 87—97. 5/11. 1936. Debrecen, Univ., Hyg. Inst.) Schwaibold.

S. I. Malkin, T. A. Makarowa und **W. S. Sarbejewa**, *Über die Dynamik des Gluthations bei Herzgefäßkranken.* Bei der Störung der Oxydo-Red.-Prozesse im Organismus wird eine Verringerung des reduzierten Gluthations u. eine Erhöhung des oxydierten Gluthations im venösen Blute beobachtet. Die gleiche Erscheinung tritt auch bei Herzdekompensationen auf, was für eine scharfe Störung der Oxydo-Red.-Prozesse spricht. (Kasan. med. J. [russ.: Kasanski medizinski Shurnal] **31**. 957—67. 1935. Kasan, Med. Inst.) Klever.

L. I. Wilenski und **M. B. Pessikow**, *Zur Lehre über die Urobilinämie.* Die Urobilinämie kann als ein Symptom der funktionellen Insuffizienz des Herzens u. der Leber aufgefaßt werden, die durch Best. des Urobilingeh. im Blut nach Belastung mit 1 l W. festgestellt werden kann. Bei schweren Infektionen, besonders bei Pneumonie, findet eine starke Anhäufung des Urobilins im Blute statt, während bei leichten Infektionen dasselbe im Blute fehlt. — Während die Galle des gesunden Menschen kein Urobilin enthält, sezerniert eine patholog. veränderte Leber Urobilin in das Blut u. in die Galle. So ist in 75% der Fälle an Cholecystitis Urobilin in der Galle enthalten, ebenso bei akutem Rheumatismus. (Kasan. med. J. [russ.: Kasanski medizinski Shurnal] **31**. 334—42. 1935. Iwanowo, Staatl. Medizin. Inst.) Klever.

Ginkichi Mōri, *Biochemische Untersuchungen an Kreatin und Kreatinin. V. Über die Umwandlung von Kreatin in Kreatinin.* Die Umwandlung von Kreatin in Kreatinin bei längerer Autolyse von Muskulatur u. Leber hat ein Optimum bei $p_H = 5{,}6$. Neben der fermentativen Umwandlung soll auch eine chem. durch $H^·$ stattfinden, da auch die gekochten Organe diese Umwandlung, allerdings langsamer, zeigen. (Sei-i-kai med. J. **54**. Nr. 10. 7—8. 1935. Tokyo, Jikei-Kai Med. Coll., Lab. of the Biol. Chem. [Nach engl. Ausz. ref.]) Lohmann.

Ginkichi Mōri, *Biochemische Untersuchungen an Kreatin und Kreatinin. VI. Über die Einwirkung der Blockade des reticuloendothelialen Systems auf den Kreatinstoffwechsel.* (V. vgl. vorst. Ref.) Nach der Blockade ist die Gesamtkreatininausscheidung, insbesondere die des Kreatins, erhöht, während die Harnsäureausscheidung etwas vermindert ist. (Sei-i-kai med. J. **54**. Nr. 10. 8. 1935. Tokyo, Jikei-Kai Med. Coll., Lab. of the Biol. Chem.) Lohmann.

Ginkichi Mōri, *Biochemische Untersuchungen an Kreatin und Kreatinin. VII. Beitrag zur Frage der Vorstufe der Kreatinverbindungen.* (VI. vgl. vorst. Ref.) *Arginin* wird zwischen $p_H = 6{,}5$—8,0 bei der Autolyse von Muskel- oder Leberbrei nicht in Kreatin bzw. Kreatinin umgewandelt. (Sei-i-kai med. J. **54**. Nr. 10. 8—9. 1935. Tokyo, Jikei-Kai Med. Coll., Lab. of the Biol. Chem. [Nach engl. Ausz. ref.]) Lohmann.

P. W. Braestrup, *Die Wirkung von Glycin (Glykokoll) auf die Muskeldystrophie und andere Krankheiten. Schwankungen der Kreatinausscheidung bei Gesunden und bei Patienten mit Muskelkrankheiten. Der Gehalt an venösem Blutzucker nach der Zufuhr von Glucose bei Muskelkrankheiten.* Unterss. an 13 Patienten. Die Zunahme der Kreatinurie bei Glykokollzufuhr ist nicht spezif. für die progressive Muskeldystrophie, da sie auch bei anderen Muskelkrankheiten u. ebenso bei Gesunden gefunden wird. Vergleichende Unterss. des Blutzuckers im Capillar- u. Venenblut ergaben in einigen

Fällen sowohl bei der Muskeldystrophie wie bei anderen Kranken eine verminderte Fähigkeit zur Glykogenablagerung in der Muskulatur. Die gelegentliche günstige therapeut. Wrkg. des Glykokolls bei der Muskeldystrophie beruht wahrscheinlich auf der Umwandlung in Kreatin u. damit einer Erhöhung der Kreatinphosphorsäurebldg. im Muskel. Die Wrkg. scheint aber nicht spezif. zu sein. (Acta med. scand. **89**. 231—62. 4/8. 1936. Aalborg, The County Hospital, Med. Dep.) LOHMANN.

Ruth Lohmann, *Über das Verhalten des Fermentes der Milchsäuregärung beim Glykogenzerfall.* Muskelbrei von Tieren (Warm- u. Kaltblüter), bei denen durch Adrenalin, Phlorrhizin oder Urethan ein gesteigerter Glykogenzerfall (u. damit nach BRENTANO eine Kreatinurie) hervorgerufen war, bildet ebenso viel u. ebenso rasch Milchsäure wie der Muskelbrei von n. Tieren, u. zwar auch dann, wenn die Glykolyse durch Coffein gesteigert wird. Bei der Stoffwechselstörung des gesteigerten Glykogenzerfalls ist also im Muskelbrei eine Schädigung des milchsäurebildenden Ferments nicht nachzuweisen. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **182**. 239—42. 16/7. 1936. Berlin, II. Med. Klinik der Charité.) LOHMANN.

F. G. Young, *Glykogen und der Kohlenhydratstoffwechsel.* Übersicht über die Entw. der neueren Ansichten über den Kohlenhydratstoffwechsel. (Lancet **231**. 237 bis 242. 1/8. 1936.) MAHN.

Medical Research Council, Special report ser. 217, Relationship of the iodine contents of water, milk and pasture to the occurrence of endemic goitre in two districts of England. London: H. M. S. O. 1936. 6 d.

E_6. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

A. Fairley, E. C. Linton und **A. H. Ford-Moore**, *Mitteilung über die Toxizität einiger Oxydationsprodukte des 1,4-Dioxans für Tiere.* Bei der Endoxydation von *1,4-Dioxan* entstehen *Oxalsäure* u. als Zwischen- oder Nebenprod. *Diglykolsäure.* Die nach intravenöser Na-Oxalatverabreichung auftretenden renalen Schädigungen beim Kaninchen u. die renalen u. hepat. Veränderungen beim Kaninchen u. Meerschweinchen nach cutaner *Äthyloxalat*verabreichung sind den Schädigungen ähnlich, die 1,4-Dioxan verursacht. Cutane Äthyloxalatverabreichung erhöht beim Kaninchen den Blutharnstoffgeh. Intravenös injiziertes diglykolsaures Na schädigt beim Kaninchen die Nieren ähnlich, aber schwächer als Na-Oxalat. (J. of Hyg. **36**. 341—47. Juli 1936. Wiltshire, Government Exp. Establishment at Porton.) MAHN.

Harry Gold und **Walter Modell**, *Untersuchungen über die respiratorischen Wirkungen der Arzneien mittels phrenischer Potentiale. I. Nicotin.* Die Wrkg. des *Nicotins* auf die Atmung wurde durch Aufnahme der phren. Potentiale untersucht. Respirator. Stimulation durch Nicotin ist gekennzeichnet durch den Anstieg der Anzahl von Axonen innerhalb eines Schwarmes, durch die Erhöhung der Länge des respirator. Impulses u. durch die Frequenz des extrins. Rhythmus. Bei Depression des zentralen, respirator. Mechanismus sind die Verhältnisse umgekehrt. Zwischen diesen Funktionen bestehen selbst keine Beziehungen. Die größeren Deflexionen, die den inspirator. Impuls einschließen, bilden einen rhythm. Schwarm mit einer Frequenz von 80/Sek. Die Faktoren, die die Frequenz der Axone u. das Verh. der wichtigeren Komponenten der zentralen respirator. Aktivität bestimmen, üben keinen oder nur einen geringen Einfluß auf den rhythm. Schwarm aus. In der Nicotinapnöe hören die phren. Entladungen völlig auf. Die phren. Entladungen gehen auch nach Aufhören der Bewegung des Diphragmas u. der thorak. Muskeln noch einige Zeit weiter. Demnach ist der Sitz der respirator. Paralyse nach Nicotin peripher. Die progressive Verminderung der respirator. Stimulation durch wiederholte Nicotinverabreichung ist hauptsächlich oder sogar ausschließlich durch eine Abschwächung der Rk.-Fähigkeit der peripheren App. auf die zentralen Impulse zurückzuführen. Nach Atmungsstillstand durch Nicotin tritt oft nach künstlicher Atmung wieder spontanes Atmen ein. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics **57**. 310—23. Juli 1936. New York, Cornell Univ. Med. Coll. Dep. Pharmacol.) MAHN.

B. v. Issekutz, Z. Dirner und **K. Thiel**, *Über die Wirkung des Perparin und Papaverin auf die Magen-Darmmotilität.* Subcutan injiziertes *Perparin* u. *Papaverin* verlangsamen bei urethannarkotisierten Katzen beträchtlich die n. Magenfunktion u. die durch Physostigmin gesteigerte Peristaltik. Perparin wirkt etwa doppelt so stark wie Papaverin. Selbst perorale Verabreichung von Perparin u. Papaverin verhindert die durch Phenolphthalein verursachte Diarrhoe bei Katzen. Perparin ist auch hier

wirksamer als Papaverin. Bei Hunden wirken beide Alkaloide etwa gleich stark. Beide Verbb. verlangsamen sowohl bei peroraler, als auch bei intravenöser Anwendung die Weiterbeförderung der Kontrastmittel im Magen-Darmschlauch um 2—4 Stdn. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **182**. 390—400. 11/8. 1936. Szeged, Kgl. ung. Univ., Pharmak. Inst.) Mahn.

James W. Sachs und **Joseph Mc K. Ivie**, *Die Wirkung von Säure auf den Meerschweinchenileum, der durch Acetylcholin und Histamin kontrahiert wurde.* Zur Relaxation der durch *Histamin* u. *Acetylcholin* verursachten Kontraktion des Darmstreifens ist bei der Acetylcholinkontraktion die zweifache Menge an *Essigsäure* nötig. Während die zur Relaxation notwendige Säuremenge innerhalb bestimmter Grenzen von der verwendeten Histaminmenge abhängig ist, ist sie von der Acetylcholinmenge unabhängig. *Milchsäure* besitzt die gleiche Wrkg. wie Essigsäure. Erhöhung der Ca-Konz. ist ohne Einfluß auf die Säurerelaxation. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics **57**. 253—57. Juli 1936. Durham, North Carolina, Duke Univ. School Med.; Dep. Physiol. and Pharmac.) Mahn.

Fritz Zinnitz, *Acetylcholin und Physostigmin. Physostigmin* verlängert die *Acetylcholin*wrkg. (Verss. am Mäusedarm, Blutdruckverss. an der Katze). Diese „Nachwrkg." wird auf Grund des Potentialwrkg.-Mechanismus als verzögerte Verseifungsgeschwindigkeit des Acetylcholins u. damit als Potentialgefällestauung erklärt. Physostigmin steigert nicht die Wrkg.-Intensität des Acetylcholins. Die Latenzzeit der Acetylcholinwrkg. wird verlängert. Die Verzögerung der Reizauslösung ist dabei von der Höhe des Konz.-Potentials in der Zelle abhängig. Die Geschwindigkeit der Inaktivierung der Esterase geht der Physostigminkonz. proportional. Die Physostigminwrkg. ist reversibel. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **182**. 340—47. 11/8. 1936. München, Univ., Pharmakol. Inst.) Mahn.

G. I. Zobkallo, *Vergleichende Charakteristik der Wirkung von frischer Hefe und von Hefe in Tablettenform auf die Magensekretion.* Die Verss. an Hunden mit isoliertem Magen zeigten, daß Hefetabletten in bezug auf die magensafttreibende Wrkg. der frischen fl. Bierhefe nachstehen. Bei Zusatz von frischer fl. Hefe bei der Fütterung der Hunde wurde eine verstärkte Rk. der Magendrüsen auf Fleisch-, A.- u. Milchgaben beobachtet. (Therap. Arch. [russ.: Terapewtitscheski Archiv] **13**. Nr. 3. 38—40. 1935. Inst. f. experimentelle Medizin.) Klever.

Hans Molitor, *Einige pharmakologische und toxische Eigenschaften des Vinyläthers.* (Vgl. C. **1936**. II. 3324.) An Mäusen wurde bei 3-std. Anästhesie die letale Dose (50) des *Chlf.* zu 0,026 ccm/l, des *Ä.* zu 0,18 ccm/l u. des *Vinyläthers* zu 0,19 ccm/l bestimmt. Während die Mehrzahl der weißen Mäuse, auch wenn sie zunächst die 3-Stdn.-Vinyläthernarkose überlebt hatte, doch noch starb, war dieser Spättod bei Ratten, die unter gleichen Bedingungen anästhesiert waren, nicht zu beobachten. Bei den Mäusen konnten aber weder mkr., noch makroskop. Veränderungen an den Organen festgestellt werden. Kreisen des Vinyläthers durch den Organismus zers. den Äther nicht. Während die Toxizität von reinem u. von Vinyläther, der Zers.-Prodd. enthält, ungefähr gleich ist, zeigt letzterer aber eine geringere anästhet. Wrkg. Der Unterschied in der Wrkg.-Geschwindigkeit von Ä. u. Vinyläther hängt von den Vers.-Bedingungen ab. In höheren Konzz. wirkt Vinyläther rascher als Ä. Der Unterschied in der Induktionszeit von Ä. u. Vinyläther ist stark temperaturabhängig, so nehmen die Differenzen mit steigenden Tempp. ab. Die Erholung nach Vinyläther verläuft rascher als nach Ä. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics **57**. 274—88. Juli 1936. Rahway, New Jersey, Merck Inst. Therap. Res.) Mahn.

Levon M. Saghirian, *Vinyläther (Vinethen)-Inhalationsanästhesie — ihre klinische Anwendung bei Mundchirurgie.* An Hand verschiedener Fälle wird auf Vorteile (einfache Verabreichungsart, schnelle u. glatte Induktion, rasches Überbrücken des Erregungszustandes, sehr seltenes Auftreten von Anoxämie, Nausea u. Erbrechen, gute Relaxation, ergänzende Anwendung des Vinethens bei Avertin- u. Stickoxydanästhesie u. zur Induktion von Ä.-Anästhesie) u. Nachteile (gesteigerte Salivation, chem. Instabilität, Entzündlichkeit, aufdringlicher Geruch, Wrkg. auf Leber, erhöhte Tendenz zu hyster. Symptomen) der *Vinethen*anästhesie eingegangen. (Dental Cosmos **78**. 531—36. 1936. Philadelphia, Univ. Penn.) Mahn.

K. Fuge, *Erfahrungen mit dem intravenösen Narkotikum Eunarcon.* Günstige Erfahrungen als Kurznarkotikum. Kontraindiziert sind Erkrankungen der Leber u. der Nieren. (Med. Welt **10**. 1624—25. 7/11. 1936. Halle a. S., Univ.-Frauenklinik.) Frank.

Edward C. Dobbs, *Procainhydrochlorid als ein Oberflächenanästheticum.* Nach Verss. an Studenten erwies sich eine 20%ig. *Procainhydrochlorid*lsg., alkalisiert mit Na-Dicarbonat, als ein genügend wirksames top. Anästhetikum für die Mundhöhle. Das Anästhetikum muß 5 Min. mit der Mundschleimhaut zur Durchdringung u. Diffusion in die Nervenfasern in Kontakt stehen. (Dental Cosmos **78**. 812—14. Aug. 1936. Baltimore, Univ. of Maryland, Dep. Pharmak. and Therap., Coll. Dental Surgery, Dental School.) Mahn.

Adolf Nemecek, *Das Evipannatrium in der Praxis.* (Wien. med. Wschr. **86**. 1258—59. 7/11. 1936. St. Gallen, Vorarlberg.) Frank.

Philip J. Mc Nelis, *Evipalanästhesie, Bericht über 1000 Fälle.* Die beobachteten Blutdruckänderungen waren nur gering. Die bei Überdosierung auftretende Depression der Atmung kann mit Coramin u. CO_2- u. O_2-Behandlung behoben werden. (Current Res. Anesthesia Analgesia **15**. 199—202. Juli/Aug. 1936. Charleston, W.Va., Kanawha Valley Hosp., Dep. Anästhesie.) Mahn.

Sterling V. Mead und **Cline N. Chipman**, *Avertin-Stickoxyd-Sauerstoffanästhesie bei Zahnchirurgie.* (Current Res. Anesthesia Analgesia **15**. 195—98. Juli/Aug. 1936. Washington, George Washington Univ., School Med.) Mahn.

Arthur Bowler, *Wichtigste Anästhetica bei Zahnoperationen.* Vf. bespricht Sicherheit, Leichtigkeit der Anwendung, Dauer der Anästhesie ohne Reapplikation, Bequemlichkeit der Reapplikation u. Geschwindigkeit der Erholung ohne Komplikationen von verschiedenen Narkotica (*Chlf., Ä., Stickoxyd, Evipan*). (Brit. dental J. **58**. 61—63. 1935.) Mahn.

H. T. Roper-Hall, *Beruhigungsmittel in der Zahnbehandlung.* (Brit. dental J. **59**. 177—86. 1935.) Mahn.

Alexander Lambert, *Therapie der Arzneimittelgewöhnungen.* Allgemeine Übersicht über die durch die Gewöhnung an die verschiedenen Arzneien (*Chloralhydrat, Barbitursäure*verbb., *Carbamid*verbb., *A., Morphin*) ausgel. Symptome u. über deren Therapie. (New England J. Med. **215**. 72—82. 9/7. 1936. Cornell Univ., Med. School.) Mahn.

Eugene J. Stanton, *Sucht und Toleranz gegen Barbiturate? Die Wirkungen täglicher Verabreichung und plötzlicher Entziehung von Phenobarbitalnatrium und Pentobarbitalnatrium bei der weißen Ratte.* Die Abstinenz- (24 Stdn.-) Reizbarkeit von Ratten wurde am 1. Tag, dann wöchentlich während einer 7-Wochenperiode bei täglicher Injektion von *Phenobarbital-Na* u. *Pentobarbital-Na* u. schließlich am 2., 4., 6. u. 9. Tage nach dauerndem Entzug der Präparate bestimmt. In keinem Falle war die Reizbarkeit angestiegen. Besonders bei größeren Dosen war sogar eine progressive Abnahme festzustellen, die sich noch auf die Entzugsperiode erstreckte. Ratten zeigten zwar keine Gewöhnung an Pheno- oder Pentobarbital-Na, bei der eine Reizbarkeitssteigerung nach Arzneientzug auftritt, sondern eher Anzeichen einer Kumulation der depressiven Wrkg. War im Verlauf der Injektion nur ein geringer Grad von Toleranz an die maximalen Wrkgg. des Pentobarbital-Na zu sehen, so war aber eine starke Verkürzung der Schlafdauer am Ende der Injektionsperiode zu beobachten. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics **57**. 245—52. Juli 1936. Cleveland, Ohio, Western Res. Univ., Dep. Pharmac. School Med.) Mahn.

Raymond Cahen, *Das Problem des Kampfes gegen die Morphinmanie.* I. *Tatsachen über die Morphingewöhnung beim Tier.* Zusammenfassende Arbeit über die *Morphin*gewöhnung beim Tier (Definition des Gewöhnungsbegriffes, Realität der Gewöhnung, Mechanismus der Gewöhnung, physiol. u. chem. Vorgänge). (Ann. Hyg. publ., ind. sociale [N. S.] **13**. 613—38. 1935.) Mahn.

S. M. Ryss und **M. A. Tscherkasski**, *Über die Anwendung von Brom in der Klinik bei Erkrankungen der Verdauungsorgane.* I. Mitt. *Über die Wirkung von Natriumbromid auf die Tätigkeit der Magendrüsen.* Durch Wiederherst. des gestörten Nervengleichgewichtes übt Brom (in Form von NaBr) auch eine regulierende Wrkg. auf den Nervenapp. des Magens aus, die sich in der Sekretion u. motor. Tätigkeit des Magens äußert. Dabei wird die Acidität des Magensaftes herabgesetzt. Bei längerer Anwendung beeinflußt das Br die psych. Phase der Magensekretion, wobei sich die Anregungsimpulse der Magendrüsen verstärken. (Therap. Arch. [russ.: Terapewtitscheski Archiv] **13**. Nr. 3. 29—37. 1935. Leningrad, Krankenhaus.) Klever.

E. C. Dodds, *Übersicht über neue Fortschritte der Chemotherapie der Sepsis.* Hinweis auf die günstigen Erfahrungen bei der Sepsisbehandlung mit *Prontosil* u. *Prontosil solubile* nach den Mitteilungen in der Literatur. Kurz wird auch bereits das *Prontosil*

album (p-Aminobenzolsulfonamid) erwähnt. (Practitioner **137**. 719—24. Nov. 1936. Middlesex Hosp.) Schnitzer.

Carroll S. Wright, *Quecksilber als Antiluetikum.* Die Ansichten über die Bedeutung des Hg als Antiluetikum haben sich im Laufe des letzten Jahrhunderts mehrfach gewandelt; obwohl es zur Zeit viel weniger angewandt wird als Bi, wird es seine Bedeutung für die Behandlung bestimmter Formen der Syphilis behalten. (Amer. J. Syphilis Gonorrhea, vener. Dis. **20**. 660—80. Nov. 1936. Philadelphia.) Schnitzer.

George S. Johnson und **Charles W. Barnett**, *Die Wirkung von Jodobismitol auf die Veränderungen der Spinalflüssigkeit bei Frühsyphilis. Jodobismitol*, meist mit *Neoarsphenamin*, gelegentlich auch mit *Mapharsen* kombiniert, bietet keinen Vorteil in der therapeut. Beeinflussung der syphilit. Veränderungen der Hirn-Rückenmarksfl. gegenüber anderen Bi- oder Hg-Verbb. (Amer. J. Syphilis, Gonorrhea, vener. Dis. **20**. 651—53. Nov. 1936. San Francisco, Stanford-Univ.) Schnitzer.

Ellis H. Hudson und **Susan S. Crosley**, *Wismut bei der Behandlung der endemischen Syphilis (Bejel).* Beschreibung der Symptomatologie der Erkrankung u. der Vorteile der Bi-Therapie. Die Behandlung mit Na-Bi-Tartrat u. Bi-Salicylat (Gesamtdosis des Metalles 0,75 g) zeigte in 28% der Fälle Heilung, in 49% Besserung (1000 Fälle). (J. tropical Med. Hyg. **39**. 245—50. 2/11. 1936. Deir-ez-Zor, Syrien.) Abderhalden.

A. Clerc, J. Sterne, Jean Delamare und **R. Paris**, *Über die koagulierenden und hämostatischen Wirkungen von primärem Octylalkohol auf den Verlauf von hämorrhagischen Syndromen.* (Vgl. C. **1935**. II. 3793.) Langsame intravenöse Injektion von 15 ccm einer gesätt. Lsg. von primärem Octylalkohol in Äthylalkohol à 10 zu 100 bewirkte in 9 von 10 Fällen, die an Blutungen litten, schlagartig erhebliche Verkürzung der verlängerten Blutgerinnungs- u. Blutungszeit. Schädliche Nebenwrkgg. wurden nicht beobachtet. Gesätt. wss. Lsg. von Octylalkohol hatte keine Wrkg. (Presse méd. **44**. 1681—82. 28/10. 1936.) Abderhalden.

* **S. C. Dyke**, *Agranulocytose und Amidopyrin.* Amidopyrin u. seine Abkömmlinge können bei älteren Personen das Krankheitsbild der Agranulocytose hervorrufen. Es wird ein Zusammenhang mit Änderungen in der Natur oder dem Gleichgewicht der Sexualhormone als Voraussetzung dafür vermutet. (Brit. med. J. **1936**. II. 911—14. 7/11. Wolverhampton, The Royal Hospital.) Abderhalden.

P. Lande und **P. Dervillée**, *Die Rolle des cutanen Weges bei der Vergiftung durch den Tetrachlorkohlenstoff. Experimentelle Untersuchungen an der weißen Ratte und an dem Meerschweinchen.* Wenn auch nach Verss. an Ratten u. Meerschweinchen die Einw. von CCl_4 auf cutanem Weg im Organismus Schädigungen hervorruft, so tritt der Schädigungsgrad doch vor dem zurück, der durch die Einatmung von CCl_4-Dämpfe verursacht wird. (Ann. Méd. légale Criminol. Police sci. **16**. 104—09. Febr. 1936. Bordeaux.) Mahn.

Henri Desoille und **Georges Antoine**, *Vergiftung durch eine Mischung von Tetrachlorkohlenstoff und einer Petroleumessenz, die zur Haarreinigung dient.* Das Lösungsm.-Gemisch, das bei seiner Verwendung zur Haarreinigung eine vorübergehende Vergiftung verursacht hatte, enthält nach einer Cl-Best. ca. 52% CCl_4. Trotz des hohen CCl_4-Zusatzes besteht die Möglichkeit einer Entflammbarkeit des Gemisches. Die tox. Wrkgg. des Gemisches sind allein auf den CCl_4-Geh. zurückzuführen. (Ann. Méd. légale Criminol. Police sci. **16**. 155—57. März 1936.) Mahn.

Priesack, *Klinische Erfahrungen mit Esmodil.* Bei postoperativen Darmlähmungen erwies sich *Esmodil* (I. G. Farben) als zuverlässiges Mittel. (Münch. med. Wschr. **83**. 1933—34. 20/11. 1936. Bochum, Krankenh. Bergmannsheil.) Frank.

John M. Saunders, *Die Wirkung des Magnesiums bei der Guanidinvergiftung.* Verss. an Hunden, bei denen während des Experimentes laufend die Zucker-, Milchsäure-, CO_2- u. Guanidinmenge im Blut u. die Mg-Menge im Serum verfolgt wurde, zeigten, daß Mg für jene Funktionen, die von Mg u. Ca synergist. beeinflußt werden, einen ähnlichen Schutz gegen die Guanidinvergiftung bietet wie Ca. Bei Störungen der höheren Zentren, auf die Mg u. Ca antagonist. wirken, kann Mg das Ca nicht ersetzen. So wirkt Mg auf die peripheren Nerven beruhigend, hebt den Blutzucker, hemmt jedoch die Atmung zentral. (J. Lab. clin. Med. **21**. 1236—46. Sept. 1936. Vanderbilt Univ. Medical School, Department of Pediatries.) Abderhalden.

Otto Schmidt, *Untersuchungen über die Lichtabsorption des Blutes bei Blausäurevergiftung.* Bei mit *CN* vergifteten Hunden konnte eine nach dem Tode eintretende Bldg. von *Cyanhämoglobulin* im Blute festgestellt werden, bei Eisschranktemp. nach einigen Wochen, bei Zimmertemp. nach einigen Tagen. Durch Fäulnis wird das Cyanhämoglobin zu Hämoglobin reduziert, bei O_2-Zutritt entsteht wieder Cyanhämoglobin.

Bei Ggw. von HCN oder Cyaniden neben Serumeiweiß oder Hydrazin bildet sich das entsprechende *Cyanhämochromogen* bzw. *Cyanhämatin*. Es werden die Extinktionswerte des Cyanhämatins u. Cyanhämochromogens angegeben. Die Darst. von Cyanhämochromogen im Blute vergifteter Tiere ist bei dem reichlichen Überschuß an Serumeiweißkörpern nicht möglich, dagegen gelingt es, die von vergifteten Leichenorganen ausgehende CN-Entw. in einem Tropfen einer 0,2%ig. reinen Häminlsg. als Cyanhämochromogen nachzuweisen. Diese spektroskop. Probe ist spezif. u. sehr empfindlich. Bei tödlich endender HCN-Vergiftung konnte beim Menschen eine extracelluläre Cyanhämoglobinbldg. nachgewiesen werden, die im Serum vorgefundenen HCN-Mengen waren gering. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. **27**. 219—39. 12/11. 1936. Breslau, Univ., Gerichtsärztl. Inst.) Frank.

L. Schwarz, *Tödliche Dinitro-o-kresolvergiftung*. Ein in einer chem. Fabrik bei der Herst. von *dinitroorthokresolhaltigem Nonnenkontaktgift* zur Bekämpfung der Nonnenraupe tätiger 34-jähriger Mann erkrankte plötzlich schwer u. starb am nächsten Tage. Der Patient hatte mit Schutzanzug, Handschuhen u. Staubbinde an der Mühle gearbeitet. *Dinitroorthokresol* wirkt qualitativ gleich wie *Dinitrophenol*, wird wie dieses durch die Atmungs- u. Verdauungswege u. durch die Haut aufgenommen. Die Empfindlichkeit gegen Nitrokörper ist bei verschiedenen Menschen recht verschieden, Zuckerkranke, Leute mit Herz-, Nieren- u. Leberschädigungen sind besonders gefährdet. Erhöht wird die Empfindlichkeit durch Wärme, A., u., wie im vorliegenden Falle, durch ein bei der Sektion zutage getretenes altes Herzleiden. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen **7**. Abt. B. 57—64. Nov. 1936. Hamburg, Hygien. Staatsinst.) Frank.

Konstantin Tschilow, *Drüsenfieber bei Chininvergiftung*. Klin. Bericht über einen Fall von *Drüsenfieber* bei einem 31-jährigen Patienten, der in selbstmörder. Absicht 60 *Chinin*tabletten zu 0,2 g auf einmal zu sich genommen hatte. (Dtsch. med. Wschr. **62**. 1879—80. 13/11. 1936. Sofia, Therapeut. Univ.-Klinik.) Frank.

C. Henze, *Zur Alkalitherapie der Veronalvergiftung*. Auf Grund der Ergebnisse von Tierverss. (Kaninchen) empfiehlt Vf. zur Beschleunigung der Ausscheidung von *Veronal* die intravenöse Injektion von $NaHCO_3$. Es wird ein einfaches Verf. zur Sterilisierung der Lsg. angegeben. (Dtsch. med. Wschr. **62**. 1878. 13/11. 1936. Innsbruck, Univ., Pharmakolog. Inst.) Frank.

A. E. Harbeson, *Ein Fall von Terpentinvergiftung*. Ein 11 Monate altes Kind, dem als Hausmittel gegen Würmer 2 Teelöffel Terpentin verabreicht waren, starb unter heftigen Krampferscheinungen in tiefer Bewußtlosigkeit nach etwa 18 Stdn. Sektion ergab zahlreiche Hämorrhagien der Thymus. (Canad. med. Ass. J. **35**. 549 bis 550. Nov. 1936. Kingston.) Gehrke.

T. Mann, *Über giftige Pilze*. Übersicht über eßbare u. giftige Pilze, Unterscheidungsmerkmale. Giftige Inhaltsstoffe. Vergiftungserscheinungen. Gegenmittel. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. **76**. 673—75. 5/8. 1936. Nürnberg, St.-Leonhards-Apotheke.) Degner.

E. H. **Molesworth**, An Introduction to dermatology. With a chapter on the theory and technique of X-ray and radium therapy. London: Churchill 1936. (538 S.) 25 s.

Medical Research Council, Special report series. 216, Medical uses of radium. Summary of reports from research centres, 1935. London: H. M. S. O. 1936. 1 s.

F. Pharmazie. Desinfektion.

A. Torstensen Dalsgaard, *Das Überziehen von Pillen mit Kakao mit nachfolgender Firnissierung*. Beschreibung der ausgearbeiteten Methode für Sagralinpillen. (Dansk Tidsskr. Farmac. **10**. 264—71. Okt. 1936. Bispebjerg Hospitals Apotheke.) E. Mayer.

G. Issoglio, *Die Konsistenz von gelatinierenden Solen*. Bericht über vergleichende Verss. mit dem Sclerometer von Ludwig mit Hausenblase, Gelatine u. Agar-Agar. Hierbei zeigt Agar die höchste Gelatinierungskraft, während die beiden anderen sich prakt. gleich waren. (G. Farmac. Chim. Sci. affini **85**. 8—10. Jan. 1936. Turin.) Gri.

Lajos Dávid, *Anweisungen zur zweckmäßigen Herstellung des Dekoktums bzw. Infusums der Ipekakuanhawurzel, sowie des Wurzelpulvers mit gleichbleibender Wirkungskraft*. Im Ergebnis ident. mit C. **1936**. II. 1204. (Pharmaz. Ztg. **81**. 806—09. 5/8. 1936.) Degner.

R. Freudweiler, *Über einige galenische Zubereitungen von Aconitum Napellus; ihre Wirksamkeitsänderungen im Verlaufe der Aufbewahrung*. Die physiol. Wirksamkeit des

nach dem Verf. des Vf. (C. **1935**. II. 883) bereiteten Aconittrockenextraktes hält sich mindestens 1 Jahr lang innerhalb der festgesetzten Grenzen. Die Aconittinktur sollte aus ihm bereitet werden durch Lösen in 25%ig. A., der mit HCl auf p_H = 2,5—3,0 gebracht wurde. Die Tinktur, deren Eigg. beschrieben werden, soll nach 1 Jahr erneut physiol. geprüft werden. (Pharmac. Acta Helvetiae **11**. 193—201. 31/7. 1936. Lausanne, Apotheke d. Krankenh.) Degner.

Walter Biel, *Über das Altern von Tinkturen.* Die gelegentlich der Untersss. von Eschenbrenner u. Gärtner (C. **1933**. I. 2430) bereiteten Tinkturen wurden nach > 3-jähriger Lagerung bei 14—18° unter fast völligem Ausschluß direkten Sonnenlichtes untersucht. Tabellen der Einzelbefunde (auch bzgl. Farbe u. Sediment) im Original. Sie beweisen erneut die Überlegenheit der doppelten Maceration. (Dtsch. Apotheker-Ztg. **51**. 1123—25. 25/7. 1936. Gießen. Apotheke d. Univ.-Kliniken.) Degner.

A. Goris und **R. Legroux**, *Unzuträglichkeiten zu saurer Adrenalinlösungen.* Zahlreiche gebräuchliche Vorschriften ergeben Adrenalinlsgg. mit p_H = <3. Diese Eig. ist bedenklich. Vff. u. a. beobachteten nach Injektion so saurer Lsgg. schwere, zum Teil tödliche Infektionen (Gasbrand, Septicaemie). Lsg., Spritze u. Nadel waren steril; die Erreger müssen also aus dem Körper der Patienten stammen u. in der durch die blutbemmende Wrkg. des Adrenalins u. mehr noch durch die nekrotisierende Wrkg. der Acidität veränderten Gewebsfl. günstige Entw.-Möglichkeit finden. Folgende weniger saure u. doch haltbare Lsg. wird vorgeschlagen: 1. subcutan: 1 g Adrenalin, 7,5 g trockenes, reines NaCl, 5 ccm 45%ig. $NaHSO_3$-Lsg., W. ad 1 l, lösen, sofort in ganz oder mit N gefüllte 1-ccm-Ampullen abfüllen, an 3 aufeinanderfolgenden Tagen bei 70° tyndallisieren; 2. für den laufenden Gebrauch: 1 g Adrenalin, 7,5 g NaCl, 10 ccm n. HCl, 0,8 g Na_2SO_3, W. ad 1 l. Werden 20 Tropfen dieser Lsg. zu 20 ccm 0,5%ig. Novocainlsg. gegeben, so zeigt die Mischung nach Sterilisieren p_H = 5,2. (Vgl. Julien, C. **1935**. II. 2081.) (Bull. Acad. Méd. **115** ([3] 100). 864—73. 23/6. 1936.) Degner.

A. M. Berkenheim, **T. W. Fokejewa** und **L. W. Antik**, *Methoden zur Gewinnung von Albichthol.* Die Zerstörung der ungesätt. Verbb., welche dem Thiophenöl den widrigen Geruch verleihen, gelang durch Oxydation mit $KMnO_4$. Das Öl wurde nach Entfernung der Phenole u. Basen oxydiert; der Oxydationsrückstand (Albichthol) ist ein brauchbarer Ersatz für Ichthyol. Verss., das $KMnO_4$ durch MnO_2, CrO_3 u. dgl. zu ersetzen, waren erfolglos, denn bei ihrer Einw. geht der S-Geh. des Thiophenöles ebenfalls stark zurück. Dagegen läßt sich an Stelle von $KMnO_4$ Chlorkalk zur Oxydation verwenden. Der S-Geh. bleibt beinahe unverändert, jedoch nimmt das Prod. eine gewisse Menge Cl auf. Klin. Verss. ergaben aber die Brauchbarkeit solcher „*Chloralbichthole*"; schädliche Wrkgg. wurden bis zu einem Cl-Geh. von 4% nicht beobachtet. Die baktericide Wrkg. des Präparates war größer als beim Albichthol. (Brennschiefer [russ.: Gorjutschije Slanzy] **4**. Nr. 2. 37—40. Sept.) Schönfeld.

Louis Gershenfeld, *Offizinelle biologische Produkte und die offizinellen Zubereitungen für parenterale Anwendung.* Übersicht über Zus., Wrkg. u. Anwendung der Sera, Impfstoffe u. Injektionen der U.S.P. XI u. des N.F. VI. (Amer. J. Pharmac. **108**. 231—36. Juni 1936. Philadelphia, Coll. Pharmac. Sci.) Degner.

E. Nahmmacher, *Leber als Heilmittel.* Besprechung der Darst. u. Anwendungsgebiete von Leberpräparaten gegen Anämieen. (Pharmaz. Ztg. **81**. 854. 19/8. 1936. Hamburg.) Degner.

Schimmel u. Co., *Bericht des Kalenderjahres 1935. Arzneibücher (Pharmakopöen).* Krit. Besprechung des *Ungarischen Arzneibuchs*, IV. Ausgabe, des *Amerikanischen Arzneibuchs*, XI. Ausgabe, des *British Pharmaceutical Codex* 1934, u. des *National Formulary Sixth Edition*, N. F. VI. (Ber. Schimmel Co. aether. Öle. Riechstoffe usw. **1936**. 93—121.) Ellmer.

Julius Grant, *Fluorescenzmikroskopie bei der Drogenuntersuchung.* (Vgl. C. **1932**. II. 98.) Beschreibung der Apparatur u. des Zubehörs. Übersicht über Anwendungsgebiete. (Chemist and Druggist **125**. 80—81. 18/7. 1936.) Degner.

Jul. Aug. Müller, *Bemerkungen zu den Aschenzahlen der Drogen des Ungarischen Arzneibuches.* Inhaltlich ident. mit der C. **1936**. II. 335 ref. Arbeit. (Magyar gyógyszerésztudományi Társaság Ertesitöje [Ber. ung. pharm. Ges.] **12**. 312—17. 1/7. 1936. Halle (Saale), Caesar & Loretz. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsch.]) Degner.

F. Kürschner und **W. Immenkamp**, *Gehaltsbestimmung für Semen Sabadillae und Acetum Sabadillae.* Das Verf. des Kommentars zum D. A.-B. VI ist umständlich u. unzuverlässig. Das Verf. von Saiko-Pittner (C. **1931**. I. 493) ist weder einfach, noch elegant u. gibt bedeutend niedrigere Werte als das Verf. des Schweizer. A.-B.

Für den Essig ist das Verf. von Saxholm (Norsk. Pharm. Tidskr. **38** [1930]. 116) noch einfacher u. schneller. Für D. A.-B. VII werden Verff. vorgeschlagen (vgl. Original). (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **77**. 458—61. 23/7. 1936. Dresden, Apotheke d. Rudolf-Hesz-Krankenh.) Degner.

Ch. Morin, *Die Vitalische Reaktion. — Neue, eine Mikroschätzung der diese Reaktion gebenden Stoffe gestattende Ausführungsweise.* (Vgl. Vitali, C. **1881**. 710.) Die Farbe des bei der Rk. erhaltenen Rückstandes (R.) stört. Folgendes Verf. schaltet sie aus: R. in ca. 10 ccm wasserfreiem Aceton lösen u. 10%ig. methylalkoh. KOH-Lsg. zutropfen. Die entstehende Färbung ist bei Ggw. von 0,5—0,1 mg Alkaloid 10—15 Min. haltbar. Die aceton. Lsg. des R. von Atropin bleibt >6 Monate reaktionsfähig. Anwendung zur colorimetr. Schätzung (z. B. in Granula atropini): RR. von nicht >0,5 mg Alkaloid u. von bekannter Vergleichsmenge in Aceton lösen, in je 1 Cuvette spülen, bis fast zur Marke auffüllen, obige KOH-Lsg. zutropfen, solange noch Farbzunahme, auffüllen, ablesen, vergleichen. Lsgg. der RR. von 0,5 bzw. 0,04 u. 0,01 mg Atropin in je 5 ccm Aceton geben so intensiv purpurveile bzw. tief lila u. deutlich altrosa Farbrkk. (J. Pharmac. Chim. [8] **23** (128). 545—47. 16/5. 1936. Paris, Pharmac. centr. hôpitaux.) Degner.

Harry Brindle und **Jack Marris Rowson**, *Die scheinbare Zähigkeit und Suspensionskraft von Traganthschleim und die Wertbestimmung von Traganthgummi.* An verschiedenen Traganthmustern wurden nach verschiedenen Verff. Zähigkeit u. Suspensionsvermögen der Schleime bestimmt. Beide Eigg. sind in hohem Maße von bestimmten Vers.-Bedingungen abhängig. Wertbest. von Traganth durch Messen der Geschwindigkeit einer im Schleim fallenden Kugel oder durch Messen der Sedimentiergeschwindigkeit von Kaolin in 1 : 8 verd. Schleim gibt gut übereinstimmende Werte. Im Original Einzelheiten über die Berechnung der Zähigkeit usw. Mitteilung eines Standardverf., in dem die oben erwähnten Einflüsse festgelegt oder ausgeschaltet sind. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. **9**. 161—73. April/Juni 1936. Manchester, Univ.) Degner.

Merck & Co. Inc., Rahway, übert. von: **Randolph T. Major**, Mountainside, und **Joseph K. Cline**, Woodbridge, N. J., V. St. A., *Cholinabkömmlinge.* Man setzt α-Alkyl-β-bromalkyläther mit $(CH_3)_3N$ (I) um. Z. B. *α-Methyl-β-bromäthyläthyläther* mit 33%ig. Lsg. von I 12 Stdn. auf 100° heizen, Prod. in A. lösen, Lsg. mit Kohle entfärben, einengen, mit Ä. fällen; F. 130—132°. Durch Schütteln mit AgCl hieraus die Cl-Verb., F. 132—134°. — Aus *α-Propyl-β-bromäthyläthyläther* der *β-Propylcholinbromidäthyläther*, $C_2H_5OCH(C_3H_7)CH_2 \cdot N(CH_3)_3Br$, F. 147—149°, Chloridverb. F. 148—150°. Beschrieben sind ferner folgende Verbb.: $CH_3O \cdot CH \cdot (CH_3)CH_2 \cdot N(CH_3)_3Br$, F. 116—118°, Chlorid F. 135—136°; $CH_3O \cdot CH(C_2H_5)CH_2 \cdot N(CH_3)_3Br$, F. 122—124°, Chlorid F. 101 bis 103° (im Vakuum); $CH_3O \cdot CH(C_3H_7)CH_2 \cdot N(CH_3)_3Br$, F. 101—103°, Chlorid F. 112 bis 114°; $CH_3O \cdot CH(C_4H_9)CH_2 \cdot N(CH_3)_3Br$, F. 98—100°, Chlorid F. 101—103°; $C_2H_5O \cdot CH(C_2H_5)CH_2 \cdot N(CH_3)_3Br$, F. 159—160°, Chlorid F. 160—162°; $C_2H_5O \cdot CH(C_4H_9)CH_2 \cdot N(CH_3)_3Br$, F. 148—149°, Chlorid F. 132—134°; $C_3H_7O \cdot CH(C_2H_5)CH_2 \cdot N(CH_3)_3Br$, F. 147—149°, Chlorid F. 148—150°; $C_4H_9O \cdot CH(CH_3)CH_2 \cdot N(CH_3)_3Br$, F. 101—103°, Chlorid F. 100—102°, Sulfat F. 100—102°; $C_4H_9O \cdot CH(C_2H_5)CH_2 \cdot N(CH_3)_3Br$, F. 128 bis 130°, Chlorid F. 133—134°; $C_4H_9O \cdot CH(C_3H_7)CH_2 \cdot N(CH_3)_3Br$, F. 109—112°, Chlorid F. 95—97°; $C_3H_9O \cdot CH(C_4H_9)CH_2 \cdot N(CH_3)_3Br$, F. 100—102°, Chlorid, Öl; $C_5H_{11}O \cdot CH(C_3H_7)CH_2 \cdot N(CH_3)_3Br$, F. 105—107°, Chlorid F. 101—103°. Die Verbb. sind *Heilmittel.* (**A. P. 2 049 463** vom 12/8. 1932, ausg. 4/8. 1936.) Altpeter.

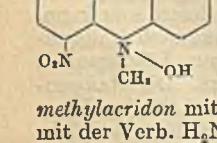
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., und **Stanislaus Deichsel**, Wuppertal-Elberfeld, *Herstellung von Halogenalkenylphenolen.* Man setzt ein polyhalogeniertes Alken, in dem ein Halogenatom sich an einem doppelt gebundenen u. ein anderes sich an einem gesätt. C-Atom befindet, das zu dem doppelt gebundenen in α-Stellung steht, mit einem Phenolat, das auch durch Halogen substituiert sein kann, in organ. Lösungsmm., die keine Dissoziation bewirken, um. Man kann auch Halogenalkenyläther von Phenolen umlagern, indem man sie in hochsd. organ. Lösungsmm., besonders tertiären Aminen, wie Dimethylanilin (I), Chinolin, erhitzt. Die Halogenalkenylgruppe wandert dabei vom O- zum Ring-C-Atom. — Z. B. werden 1 (Mol) p-Chlorphenol (II) u. 1 KOH in der 3-fachen Gewichtsmenge Bzl. erwärmt. Man läßt am Rückflußkühler unter Rühren 1 *1,3-Dichlor-2-buten* (III) zutropfen, erhitzt 1 Stde., säuert an, verdampft das Bzl., löst den Rückstand in 6%ig. wss. NaOH, extrahiert mit PAe.; *p-Chlor-o-chlorbutenphenol*, farbloses Öl, ll. in verd. Alkalien, $Kp._{3,5}$ 142—143°. Der PAe.-Extrakt enthält als Nebenprod. neutralen *3-Chlorbutenylphenoläther*, der auch

durch Einw. von II auf III in Ggw. von K_2CO_3 in Acetonlsg. gewonnen werden kann. 50 g dieses Äthers erhitzt man mit der doppelten Menge I $^1/_2$ Stde. bei 200 mm Druck am Rückfluß. Man extrahiert I mit HCl, gewinnt aus dem Rückstand das durch Wanderung des Chlorbutenylrestes zum Ring-C-Atom entstandene Phenol, bewegliches, hellgelbes Öl, ll. in verd. Alkalien, $Kp._{3,5}$ 134—136°. — Verwendet man an Stelle von II *1-Methyl-2-oxy-5-chlorbenzol* bzw. *1-Propyl-2-oxy-5-chlorbenzol*, so erhält man *1-Methyl-2-oxy-3-chlorbutenyl-5-chlorbenzol*, hellgelbes Öl, $Kp._3$ 153°, bzw. *1-Propyl-2-oxy-3-chlorbutenyl-5-chlorbenzol*, $Kp._3$ 170°. — Aus *m-Chlorphenol*, *KOH* u. *1,2,3-Trichlorisopentan*, aus dem *1,2-Dichlor-2-isopenten* entsteht, erhält man *m-Chlor-o-chlorisopentenphenol*, $Kp._3$ 150—155°. — Aus *Phenol*, *Na* u. *1,3-Dibrombuten o-Brombutenylphenol*, helles Öl, $Kp._8$ 135—140°. — *Geruchlose Prodd. von desinfizierender Wrkg., besonders gegenüber Staphylokokken.* (**E. P. 443 113** vom 20/8. 1934, ausg. 19/3. 1936. **Zus. zu E. P. 389 514; C. 1933. II. 250.**) DONLE.

Boots Pure Drug Co. Ltd., Frank Lee Pyman, Bertram Garforth und Leonard Anderson, Nottingham, *Wasserlösliche Verbindung des 3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzols* (I). Man löst 10 g I in 14 ccm 4-n. NaOH u. 100 ccm 50%ig. Glucoselsg., läßt 16 Stdn. stehen, neutralisiert dann mit HCl auf p_H = 6—7, bestimmt durch Titration mit J_2 den Geh. an gebildetem Glucosid u. setzt auf 2 Mol As-Verb. 1 Mol Na-Formaldehydsulfoxylat zu, rührt bis zur Lsg., läßt 24 Stdn. stehen, filtert, stellt auf p_H = 6—7 ein, gießt in das 10-fache Vol. 99%ig. A. bei 45—53°, wäscht den Nd. mit A. u. wasserfreiem Ä. nach u. trocknet im Vakuum über P_2O_5. — Das Prod. soll, auch als Lsg., lange haltbar sein. (**E. P. 451 960** vom 16/2. 1935, ausg. 10/9. 1936. **Ind. P. 22 488** vom 6/2. 1936, ausg. 1/8. 1936. E. Prior. 16/2. 1935.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Salze heterocyclischer Stickstoffverbindungen* mit Pyrazolonaminomethansulfonsäuren. — 378 *Chinin* (I) mit 330 *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-methylamino-5-pyrazolon-4-methansulfonsäure* (II) in 4 l A. h. lösen. Salz hat F. 163—165°. — Entsprechend 0,38 *Morphin* u. 0,415 II in wenig W. umsetzen. — 7,4 I u. 6,6 *1-Cyclohexyl-2,3-dimethyl-4-methylamino-5-pyrazolon-4-methansulfonsäure* in 40 Aceton. Salz hat F. 151—153°. — 10 I u. 10 *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-cyclohexenylamino-5-pyrazolon-4-methansulfonsäure* in 10 Aceton; Salz hat F. 173 bis 175°. — 20 *3,6-Diamino-10-methylacridiniumchlorid* u. 10 $NaHCO_3$ in 200 h. W. lösen, Lsg. in 300 $NaHCO_3$-Lsg. (8%ig) gießen. Nd. aus h. W. u. $NaHCO_3$ umkrystallisieren, Carbonat hat F. 240°. 50 g dieses sauren Carbonats mit 62 II in 250 A. umsetzen. Salz hat F. 229°. (**E. P. 452 868** vom 4/3. 1935, ausg. 1/10. 1936. D. Prior. 3/3. 1934.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Acridiniumverbindungen.* Vgl. Schwz. P. 181 920; C. **1936**. II. 1578. Nachzutragen: Aus *9-Chlor-10-methylacridiniumchlorid* in Phenol mit *asymm. Diäthylaminoäthylamin* (I) (1 Stde., 100°) das *9-Diäthylaminoäthylamino-10-methylacridiniumchlorid*, zers. bei etwa 200°. — Aus *9-Chlor-10-benzylacridiniumchlorid* (aus *10-Benzylacridon* vom F. 179° mit PCl_5) u. *α-Diäthylamino-δ-aminopentan* (II) die bas. Verb., deren Citrat in W. ll. ist. — Verb. aus *6,9-Dichlor-10-methylacridiniumchlorid* u. II ist als Salz der Methylendisalicylsäure in W. unl. — *2-Methoxy-6-chlor-9-α-diäthylamino-β-oxy-γ-propylamino-10-methylacridiniumchlorid*, zers. bei 220°. — Aus *2-Bromnitrobenzol* u. *N-Methylanthranilsäure* entsteht *N-Methyl-2'-nitrodiphenylamin-6-carbonsäure*, F. 137—138°, hieraus mit PCl_5 das Chlorid (III), zers. bei 105°. Hieraus mit I in Bzl. das substituierte Amid, F. 85—86°, das mit $POCl_3$ *4-Nitro-9-(β-diäthylaminoäthylamino)-10-methylacridiniumchlorid*, das als Salz der *1,1'-Methylendi-(2-oxy-3-naphthoesäure)* (IV) bei 139—141° schm. — Aus *Brompropylphthalimid* u. *β-Mercaptoäthyldiäthylamin*, anschließend Abspaltung der Phthalsäure, *Diäthylaminoäthyl-γ-mercaptopropylamin*, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$, $Kp._{12}$ 135—136°. Hieraus mit III das Amid, gelbes zähes Öl, das mit $POCl_3$ die Acridinverb. nebenst. Zus. liefert, deren Salz mit IV bei etwa 170° schm. — Aus *2-Methoxy-10-methylacridon* mit PCl_5 *2-Methoxy-9-chlor-10-methylacridiniumchlorid*, F. 139—140°, das mit der Verb. $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH)N(C_2H_5)_2$ (Öl, $Kp._2$ 118°) ein Prod. vom F. 100° (zers.) liefert. Die Verbb. sind *Heilmittel.* (**E. P. 450 254** vom 11/1. 1935, ausg. 13/8. 1936. D. Prior. 13/1. 1934.) ALTPETER.



Jean Lucien Regnier, Frankreich, *Salze von Alkaloiden.* Man setzt die Säuren mit den Basen entweder unmittelbar oder über die Salze bei p_H = 4—6 um. Z. B.

3 (Teile) *Morphin* mit $1^1/_2$ *Phenylpropionsäure* in 100 W. oder ohne W. mit 1,64 *Phenylbuttersäure* oder 2,44 *Pilocarpinhydrochlorid* oder 6,94 *Atropinsulfat* mit 5 *isobuttersaurem Mg* in 100 W. umsetzen. (**F. P. 46 773** vom 29/4. 1935, ausg. 11/9. 1936. Zus. zu F. P. 789 156; C. 1936. I. 2773.) Altpeter.

Schering Kahlbaum A.-G., Berlin, *Reinigung von Enzymen des Zellenstoffwechsels*, die die Kohlenhydrate oder deren Phosphorsäureester zu aktivieren vermögen. Aus Saft nach Lebedev oder aus Säften aus anderen Zellen, wie roten Blutkörpern, Milz, Hefe mittels CO_2 oder auf anderem Wege gewonnenes Enzym wird von Eiweißstoffen u. dgl. durch Kataphorese getrennt. Das gereinigte Prod. ist für Heilzwecke wertvoll; es bewirkt z. B. weitgehendes Verschwinden von Unterleibssarkomen bei Ratten. (**Ung. P. 114 834** vom 7/2. 1935, ausg. 15/9. 1936. D. Prior. 10/2. 1934.) Maas.

Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, *Herstellung von Enzymen des Zellenstoffwechsels*, die die Kohlenhydrate oder deren Phosphorsäure Ester zu aktivieren vermögen. Aus reinem bzw. gegebenenfalls verd. Hefepreßsaft bzw. aus Säften aus anderen Zellen wie roten Blutkörpern, insbesondere aus Säften, die nach Lebedev gewonnen sind, werden die Enzyme nach Einstellung des optimalen p_H-Wertes mittels einer Pufferlsg., z. B. eines Wertes von $p_H = 4$, mittels eines Acetatpuffers bei Saft nach Lebedev durch Schleudern ausgeschieden; gegebenenfalls wiederholt man das Schleudern bei demselben p_H-Wert nach Auflösen des Rohferments in Neutralphosphat-Lsg. Die Enzyme dienen zu Heilzwecken. (**Ung. P. 114 835** vom 7/2. 1935, ausg. 15/9. 1936. D. Prior. 10/2. 1934.) Maas.

Etsuo Takamiya, Japan, *Gewinnung von Lipase* aus ölhaltigen Früchten oder deren Preßkuchen durch Behandeln derselben mit 0,6—1,2-n. Lsgg. von H_3PO_4, H_2SO_4, HCl oder HNO_3 oder mit organ. Säure, z. B. $^1/_1$-n. Essigsäure, in Mengen von 5—40%. Z. B. werden 100 g Ricinussamen (zerkleinert) mit 20 ccm $^1/_1$-n. H_3PO_4 30 Min. bei 30° behandelt. Nach dem Filtrieren u. Zentrifugieren wird das sehr wirksame Enzym gewonnen. Die Temp. von 50° soll nicht überschritten werden. (**F. P. 802 772** vom 2/3. 1936, ausg. 15/9. 1936. Jap. Prior. 8/3. 1935.) Schindler.

Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, *Darstellung von neutralen, ungesättigten, CO-Gruppen enthaltenden Oxydationsprodukten aus Sterinen.* Man erhält vielkernige, neutrale, ungesätt. Ketone, die noch den Polycyclopolyhydrophenanthrenkern der Sterine enthalten, wenn man mindestens e i n e Kerndoppelbindung enthaltende Ausgangsstoffe mit Oxydationsmitteln behandelt. (**Belg. P. 411 464** vom 27/9. 1935, ausg. 11/2. 1936. D. Prior. 29/9. 1934.) Donle.

* **Les Laboratoires Français de Chimiothérapie, A. Ginard und G. Sandulesco**, Paris, Frankreich, *Darstellung von Pregnan-3-ol-20-onen* aus perhydrierten Sterolen durch vorsichtige Oxydation der Seitenkette nach vorhergehender Acylierung der OH-Gruppe. (**Belg. P. 407 200** vom 9/1. 1935, ausg. 31/5. 1935.) Donle.

Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, *Darstellung von Androstendion* $C_{19}H_{26}O_2$, indem man ein *Androstenolon*, $C_{19}H_{28}O_2$, oxydiert. (**Belg. P. 411 579** vom 3/10. 1935, ausg. 14/4. 1936. D. Priorr. 4/10. u. 12/12. 1934.) Donle.

Sharp & Dohme, Inc., Philadelphia, Pa., V. St. A., *Darstellung von lyophilen, biologisch aktiven Präparaten aus flüssigen oder halbflüssigen Stoffen, insbesondere Seren.* Die Fl. wird unter der Einw. eines mit ihr nicht in Berührung stehenden Kältemittels in einer Flasche o. dgl. plötzlich zum Frieren gebracht, das sich ausscheidende Eis durch Anlegen eines Hochvakuums u., ohne daß die M. geschmolzen wird, verdampft. Es bleibt ein poröses, schwammartiges Prod. zurück, dessen biolog. Eigg. gegenüber denen des Ausgangsstoffes kaum verändert sind u. das von W. sofort gel. wird. D. ca. 0,13—0,25. — Zeichnung. (**E. P. 450 145** vom 4/1. 1935, ausg. 6/8. 1936. A. Prior. 13/1. 1934.) Donle.

Sharp & Dohme, Inc., Philadelphia, Pa., V. St. A., *Behandlung von lyophilen, biologisch aktiven Substanzen, insbesondere Seren.* Die gemäß E. P. 450 145; vorst. Ref. erhältlichen, festen Prodd. werden durch Zugabe von W. (in geringeren Mengen als ursprünglich in der Fl. vorhanden war) in den fl. Zustand übergeführt, nun gegebenenfalls in Ampullen abgefüllt u. dann erneut dem Verf. obiger Patentschrift unterworfen. (**E. P. 450 146** vom 4/1. 1935, ausg. 6/8. 1936. A. Prior. 31/1. 1934.) Donle.

Sharp & Dohme, Inc., Philadelphia, Pa., V. St. A., *Behandlung von lyophilen, biologisch aktiven Substanzen, besonders Seren.* Die Überführung der Fll. in feste Prodd. gemäß E. P. 450 145; vorvorst. Ref. geschieht unmittelbar in dem zur Aufbewahrung bestimmten Gefäß (Ampulle), das unter Aufrechterhaltung des Vakuums verschlossen wird. Die Gefäße können so angeordnet sein, daß sie außer einer zum Zuschmelzen

geeigneten Ansatzröhre eine zweite, durch einen Gummistopfen verschließbare Öffnung besitzen. Dieser kann solche Ausmaße besitzen, daß er für den Gebrauch in Injektionsspritzen geeignet ist. Der Zugang zu dem Gefäßinhalt wird durch die Einführung einer Hohlnadel in den Stopfen ermöglicht. Wenn die Spritze mit W. gefüllt ist, wird dieses durch die Kanüle in die Ampulle eingesogen u. das darin befindliche feste Prod. aufgelöst. — Zeichnungen. (E. P. **450 147** vom 4/1. 1935, ausg. 6/8. 1936. A. Prior. 31/1. 1934.) Donle.

Roderick Francis Hunwicke, London, *Herstellen von therapeutischen Bakterienlösungen.* Als Lösungsm. dient entweder eine 2%ige Lsg. von stearyl-methylaminoäthylsulfonsaurem Na („Igepon T") u. 3,6% NaOH oder eine 2%ige Lsg. von laurylsulfonsaurem Na („Lorol") u. 3,6% NaOH. Das Auflösen wird bei 42° durchgeführt u. anschließend mit HCl auf ein p_H von 7,4 eingestellt. Geeignet auch zum Auflösen von Pollen oder anderen lebenden Zellen. (E. PP. **452 929** vom 7/3. 1935, ausg. 1/10. 1936 u. **453 159** vom 7/3. 1935, ausg. 1/10. 1936. Zus. zu E. P. **425 216**; C. **1935**. II. 3266.) Schindler.

Parke Davis & Co., übert. von: **Lawrence Twilley Clark**, Detroit, Mich. V. St. A., *Therapeutisches Bakterieneiweißpräparat.* 0,5 g des auf bekannte Weise, gewonnenen Tuberculins werden in 20 ccm sterilem H_2O unter Zusatz von 4,5 bis 5,0 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH gel. Diese Lsg. wird in eine Flasche zu 90 g Milchzucker u. mit sterilem H_2O auf 900 ccm gebracht. Mit $^1/_{10}$-n. NaOH oder HCl wird das p_H auf 6,8—7 eingestellt u. auf 1000 ccm mit H_2O aufgefüllt. Nach dem Filtrieren durch ein Berkefeldfilter wird die Lsg. unter sterilen Bedingungen bei 30—45° eingedampft, die M. mit Milchzucker vermahlen u. unter Zusatz von A. u. Trikresol zu Tabletten geformt. Ebenso können Alkaloid- u. Hormonpräparate hergestellt werden. (E. P. **452 889** vom 8/7. 1935, ausg. 1/10. 1936. A. Prior. 23/7. 1934.) Schindler.

Emilio Trabucchi, Lezioni di tecnica farmaceutica biologica. Parte I: Ipofisi (anteriore-posteriore), segale cornuta, tiroide, paratiroidi, insulina, surrenale (cortina-adrenalina), cardiotonici. Padova: Cedam 1936. (IV, 228 S.) 8°. L. 24.

[russ.] Sammlung von Aufsätzen über Fragen der Pharmazie. Moskau-Leningrad: Biomedgis. 1936. (II, 70 S.) Rbl. 1.70.

Die Vorträge der Hauptversammlung der Gesellschaft für Geschichte der Pharmazie. Stuttgart, 16. bis 18. Juni 1936. Mittenwald: Nemayer 1936. (VI, 54 S.) 4°. M. 3.—.

G. Analyse. Laboratorium.

E. O. Schulz, *Zweck und Form der gebräuchlichsten, allgemeinen Laboratoriumsglasgeräte.* (Glas u. Apparat **17**. 157—59. 167—69. 30/8. 1936. Neuhaus a. Rh.) Eck.

J. L. Ljalikow, *Über Meßgefäße.* Resultate der Eichung von Glasgefäßen (Meßkolben, Büretten u. Pipetten) u. Hinweise auf die großen Fehler u. schlechte Ausführung der einheim. Meßgeräte werden gegeben. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **5**. 793—95. Juni 1936. Kamensk, Metallurg. Inst.) v. Füner.

P. H. Bigg, *Eine genaue automatische Quecksilberpipette.* Es wird eine Pipette beschrieben, mit der es gelang, fortlaufend gleichbleibend 0,3125 ccm ± 0,0003 ccm Hg abzumessen. Die Pipette besteht aus Glas u. kann in einfacher Weise durch Betätigung eines Hahns aus einem Vorratstrichter gefüllt u. durch Betätigung eines zweiten Hahnes entleert werden. Das Fließen des Hg hört selbsttätig auf, wenn die Pipette gefüllt ist u. ebenso, wenn das Ablassen beendet ist. Durch die besondere Ausführung wird ein Hängenbleiben von Luftblasen an den Hahnküken verhindert. Näheres u. Konstruktionszeichnung im Original. (J. sci. Instruments **13**. 156—57. Mai 1936. Teddington, Middlesex, The National Physical Lab., Metrology Dep.) Woeckel.

Willis A. Boughton, *Eine Probe auf die Vakuumdichtheit von Glasschliffen.* Der zu prüfende Schliff (Hahn oder Verb.-Rohr) wird durch Waschen mit Ä. o. dgl. u. Abreiben von anhaftendem Fett befreit, mit mäßigem Druck zusammengesetzt u. mit Zwischenschaltung von Sicherheitsflasche u. Manometer an eine W.-Strahlpumpe angehängt. Man prüft zuerst die Druckänderung nach Evakuieren unter Abschluß unmittelbar an der Pumpe innerhalb 15 Min., dann ebenso mit Abschluß hinter der Sicherheitsflasche u. schließlich mit angehängtem abgeschlossenem Probestück. Bei guten Schliffen soll die Differenz der Druckänderung innerhalb 15 Min. gegenüber den Blindverss. nicht mehr als 2,5 cm betragen. Hähne, bei denen die Differenz weniger oder auch noch bis 5 cm beträgt, sollen nach genügender Schmierung beliebig lange ein Vakuum auf 0,1 mm konstant halten. Bei Schliffverbb. genügt im allgemeinen eine Differenz

von 5 cm oder weniger. (J. chem. Educat. **13**. 436. Sept. 1936. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Chem. Lab.) R. K. Müller.

R. M. Archer, *Bemerkungen über die Herstellung vakuumdichter Verbindungen in Metallapparaturen.* Es werden einige der bekannten Kunstgriffe bei Hochvakuumarbeiten zur Herst. gelöteter oder gekitteter Vakuumverbb. gegeben. Näheres ist aus den Skizzen im Original ersichtlich. (J. sci. Instruments **13**. 161—65. Mai 1936. London, Borough Polytechnic.) Woeckel.

Paul R. Crandall, *Eine Filtrierhilfe.* Bei Filtrationen mit einem Berkefeld-Filter tritt häufig die Schwierigkeit auf, auch das letzte der zu filtrierenden Fl. durch das Filter durchzusaugen. Vf. benutzt zur Vermeidung dieses Übelstandes ein an seinem Ende mit einem Glasrohr, das durch einen Hahn verschließbar ist, versehenes Reagensglas, das er über die Filterkerze stülpt. Nachdem die Fl. in den Mantel eingefüllt ist, wird sie, falls sie nicht vollständig das Filter bedeckt, in dem Reagensglas hochgesaugt u. durch Schließen des Hahnes bei diesem Stand gehalten. Dann kann in üblicher Weise gesaugt werden, wobei das Filter solange mit Fl. bedeckt bleibt, bis Luft unter den Rand des Reagensglases tritt, der auf den Boden des Mantels aufstößt u. dann das Reagensglas allmählich geleert wird. (Chemist-Analyst **25**. 69. Juli 1936. Battle Creek, Mich., Battle Creek Sanitarium.) Woeckel.

Hans Wollenberg, *Eine Vorrichtung zum Mischen von Flüssigkeiten in Flaschen.* Zeichnung u. Beschreibung eines Schüttelapp. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **77**. 660. 22/10. 1936. Berlin.) Groszfeld.

Herman Wachs, *Ein Rührer für Erhitzungen am Rückflußkühler.* Es wird ein einfacher Hg-Verschluß für die Achse des Rührers beschrieben, der aus zwei verschieden weiten, ineinander sitzenden, durch einen Gummistopfen verbundenen Glasrohren besteht. Der Zwischenraum zwischen den beiden Rohren ist mit Hg gefüllt. Sie sind mit Hilfe eines Gummistopfes mit dem Hals des Dest.-Kolbens verbunden. Die Rührerachse ist durch einen Gummistopfen mit einem dritten Glasrohr verbunden, das in das Hg eintaucht, wodurch die Abdichtung zustande kommt. Der Kühler ist auf einen seitlichen Stutzen aufgesetzt. (Chemist-Analyst **25**. 69. Juli 1936. Brooklyn, N. Y.) Woeckel.

James W. Mc Bain und **R. F. Stuewer**, *Anwendungen des einfachen luftgetriebenen Zentrifugenkreisels auf kolloidchemische Probleme.* Ausführliche Wiedergabe der C. **1936**. I. 1460 referierten Arbeit. (Kolloid-Z. **74**. 10—16. Jan. 1936. California [USA.], Stanford Univ., Chem. Dep.) Havemann.

W. E. Haskell, *Eine einfache Anordnung für Oberflächenspannungsmessungen.* Es wird eine einfache Methode für die Messung von Oberflächenspannungen von Fll. beschrieben, die darauf beruht, daß man an einer analyt. Waage das Gewicht (G) feststellt, das notwendig ist, um die Schneide einer entsprechend aufgehängten Rasierklinge gerade wieder aus der zu untersuchenden Fl. herauszuheben. Die Oberflächenspannung beträgt dann ($G \cdot g/2 \cdot L$) in Dyn/cm, wenn g die Erdkonstante u. L die Länge der Rasierklingenschneide ist. (Chemist-Analyst **25**. 70—71. Juli 1936. Oakland, California.) Woeckel.

J. C. Street und **E. C. Stevenson**, *Entwurf und Wirkungsweise der durch Zähler gesteuerten Nebelkammer.* Die Verwendung von Alkoholdampf in Ar, für welches das Expansionsverhältnis geringer ist als 1,10, liefert geringere Überdrucke in der Kammer u. ermöglicht die Benutzung von großen Kammern leichter Konstruktion. Solche Kammern sind besonders für Höhenstrahlenunterss. zweckmäßig. 2 Kammern dieser Art sind konstruiert worden, ihre Arbeitsweise erwies sich als befriedigend. (Rev. sci. Instruments [N. S.] **7**. 347—53; Physic. Rev. [2] **49**. 638. 1936. Harvard Univ.) G. Schmidt.

E. A. Johnson, *Theoretische Analyse der Verstärkung von Ausschlägen einer Ionisationskammer.* Vf. führt eine Fourier-Integralanalyse des Häufigkeitsspektrums eines Ausschlages einer Ionisationskammer durch. Der Verlauf der Ausbeute an Ausschlägen wird als Funktion des Registrierstreifens des Verstärkers berechnet. (Physic. Rev. [2] **49**. 638. 15/4. 1936. Carnegie Inst. of Washington.) G. Schmidt.

J. P. Sselisski, *Kameras zur Röntgenanalyse nach der Methode der Rückstrahlaufnahmen.* Beschreibung einiger russ. Kameratypen. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **5**. 779—82. Juni 1936.) v. Füner.

M. Blochin, *Die Anwendung gebogener Krystalle bei der chemischen Röntgenspektralanalyse.* Überblick über die verschiedenen Methoden (Johann, Cauchois,

von Hamos, Johansson) u. Vergleich ihrer Vor- u. Nachteile. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **5**. 439—47. April 1936.) R. K. Müller.

A. M. Krasnikow, *Ionenröntgenrohr für Strukturanalyse.* Vf. beschreibt einen App., der gegenüber dem Gerät nach Chadding gewisse Vereinfachungen aufweist, jedoch Ergebnisse von vergleichbarer Genauigkeit liefert. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **4**. 1496—99. Dez. 1935.) R. K. Müller.

J. Mika, *Eine Methode zur Berechnung des mittleren Fehlers bei der konduktometrischen Titration.* Ausführliche Beschreibung eines rechner. Verf. zur Best. des Äquivalenzpunktes mit Hilfe der kleinsten Fehlerquadrate. Das Verf. liefert das den Messungsergebnissen am besten entsprechende Resultat, frei von persönlichen Einflüssen. Ferner wird eine Methode beschrieben, mit der man bei konduktometr. Titration den mittleren Fehler des wahrscheinlichsten Resultates berechnen kann. Beispiele: K-Best. mit $NaClO_4$ (vgl. Harms u. Jahr, C. **1935**. I. 2407) u. $HClO_4$-Best. mit $Ba(OH)_2$-Lsg. (vgl. Jander u. Ebert, C. **1936**. I. 1920). Einzelheiten im Original. (Z. analyt. Chem. **106**. 248—61. 1936.) Eckstein.

Carlos Christen und **Guillermo Berraz**, *Die richtige Anwendung der Indicatoren bei der volumetrischen Maßanalyse durch Neutralisation.* Vff. geben eine Zusammenstellung der Regeln für die colorimetr. Neutralisationsanalyse: Einfluß der Temp., der Elektrolyte, der Ggw. von CO_2, Best. von Polysäuren u. -basen, Best. von H_3PO_4 mit KOH, Best. von Alkalicarbonaten. (Rev. Fac. Quím. Ind. Agríc. Santa Fe, Argentina **4**. 206—12. 1936.) R. K. Müller.

J. N. Taran, *Gewichtsanalytische Methode der Einstellung von $AgNO_3$-Titrationslösung (Auswiegen von Ag als Metall).* Zur Einstellung von $AgNO_3$-Lsg. empfiehlt Vf. 50 ccm der ca. 0,1-n. $AgNO_3$-Lsg. mit 2 ccm 15%ig. NH_3-Lsg. zu versetzen, u. darauf unter Umschwenken 1 ccm 33%ig. Formaldehydlsg. in die Mitte (zur Verringerung der Ag-Spiegelbldg.) des Becherglases zuzugeben; die Lsg. wird darauf auf dem W.-Bad 20 Min. erhitzt, durch ein Filter filtriert, das metall. Ag gewaschen, das Filter vorsichtig verascht u. der Nd. innerhalb 40 Min. bei 400—500° geglüht. Die Übereinstimmung mit den nach der gravimetr. AgCl-Methode erhaltenen Resultaten beträgt 0,005%. Die Ausführung ist einfach u. schnell. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **9**. 520—25. 1936. Ssuchum, Allruss. Inst. f. Pflanzenzucht.) v. Füner.

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

W. J. Petraschenj, *Über einen systematischen Gang der Analyse ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff.* Die Probelsg. wird zunächst mit konz. HNO_3 2—3 mal zur Trockne verdampft, der Rückstand mit verd. HNO_3 behandelt: Rückstand Sn u. Sb. Im Filtrat werden Ag u. Pb als Chloride ermittelt. Nach Abscheidung von Sn, Sb, Ag u. Pb gibt man zu dem sauren Filtrat etwas NH_4Cl, einen großen Überschuß von Na_2HPO_4 u. reichlich NH_3, erwärmt auf 70° u. filtriert. Im Nd. bleiben Mg, Al, Ca, Sr, Ba, Fe, Mn, Cr, Bi u. etwas Pb, im Filtrat K, (Na), Ni, Co, Cu, Zn, Cd u. Hg, sowie geringe Mengen Fe, Cr u. Al. Der Rückstand wird in HCl gel., mit Na_2CO_3 u. Br-W. versetzt, Cr u. Mn oxydiert, der Nd. k. mit einem Gemisch gleicher Voll. 2-n. Eg. u. 0,5-n. Na_2HPO_4-Lsg. behandelt. Dabei bleiben Al, Mn, Fe, Pb u. Bi im Nd., in Lsg. gehen die Erdalkalien u. Mg. Der Nd. wird säurefrei ausgewaschen, mit einem Gemisch von 0,5-n. HNO_3 u. 0,5-n. Na_2HPO_4-Lsg. behandelt. Im Rückstand bleiben MnO_2, PbO_2 u. $BiPO_4$. Über die weitere Behandlung der Ndd. u. Lsgg. muß auf das Original verwiesen werden. Tabellar. Übersicht des systemat. Analysenganges im Original. (Z. analyt. Chem. **106**. 330—42. 1936. Nowotscherkassk, U. S. S. R. Industrie-Inst.) Eckstein.

Jean Mocquart, *Schnellbestimmung des Schwefels in Pyriten.* FeS_2 wird mit Fe-Pulver innig gemischt u. unter Luftabschluß (CO_2) in einem besonders beschriebenen App. erhitzt, das entstandene FeS mit HCl behandelt, der H_2S durch ein Lsg.-Gemisch von Cd- u. Zn-Acetat geleitet u. S jodometr. bestimmt. (Documentat. sci. **5**. 168—73. Juni 1936. Rennes, Faculté des Sciences.) Eckstein.

N. S. Poluektow und **W. A. Nasarenko**, *Über die volumetrische Schwefelbestimmung in sulfidischen Erzen.* Zur S-Best. in sulfid. Erzen empfehlen die Vff., das Erz nach der von Vortmann beschriebenen Methode aufzuschließen [Schmelzen mit $Na_2CO_3 + KMnO_4$ (1 : 1)], die Schmelze auszulaugen, im aliquoten Teil der Lsg. das SO_4-Ion nach der von Bruhns (Z. analyt. Chem. **45** [1906]. 573) u. Komarowski (Chemiker-Ztg. **31** [1907]. 498) verbesserten Methode von Andrews zu bestimmen (Umsetzung des SO_4-Ions mit $BaCrO_4$-Aufschlämmung u. jodometr. Titration der freiwerdenden u. mit NH_3

neutralisierten Chromsäure). Auch die von Hawes (C. **1933**. I. 91) beschriebene Methode der Best. von S in Eisenerzen wird geprüft u. zur Anwendung empfohlen. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **5**. 731—33. Juni 1936. Odessa, Ukrain. Chem.-wissenschaftl. Inst.) v. Füner.

R. I. Alexejew, *Acidimetrische Jodbestimmung. (Die Anwendung der Reaktion der Jodhydrolyse zur volumetrischen Analyse.)* Als Gegenstück zu der Methode der Titration von Säure mit Hilfe von jodometr. Lsg. (nach der Gleichung: $5\,J' + JO_3' + 6\,H^{\cdot} = 3\,J_2 + 3\,H_2O$) beschreibt der Vf. folgende Methode der Titration von J_2-Lsg. mit Titrationslsgg. der Acidimetrie. Zu einer bestimmten Menge der zu prüfenden J_2-Lsg. (ca. 25 ccm 0,1-n. J_2-Lsg.) werden 10 ccm $AgNO_3$-Lsg. (ca. 1,3 g) zugegeben, die Lsg. umgeschüttelt, nach 3 Min. der zusammengeballte, gemäß der Gleichung:

$$3\,J_2 + 3\,H_2O + 6\,Ag^{\cdot} + 6\,NO_3' \rightarrow 5\,AgJ + AgJO_3 + 6\,H^{\cdot} + 6\,NO_2'$$

entstandene Nd. filtriert, mit 150 ccm k. W. gewaschen u. das Filtrat mit 0,1-n. NaOH-Lsg. u. Methylrot als Indicator titriert. Dauer 20 Min. $AgNO_3$-Lsg. muß neutral sein. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **9**. 547—51. 1936.) v. Füner.

H. E. Crossley, *Abänderungen der Gutzeitschen Methode der Arsenbestimmung.* Einleitend gibt Vf. einen vollständigen Überblick über die Entw. des Gutzeitschen Verf. Dann beschreibt er einige eigene Verss. Die besten Ergebnisse wurden mit einem Entw.-Gerät nach Hillebrand u. Lundell u. deren Verff. erhalten. Auf das Entw.-Gerät setzte Vf. noch einen Liebig-Kühler, der den mit $HgBr_2$ getränkten Papierstreifen enthielt. Das von Vf. endgültig benutzte Verf. u. die Verss., die zu seiner Ausgestaltung unternommen wurden, sind ausführlich beschrieben worden. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **55**. Trans. 272—76. 18/9. 1936. Dept. scient. ind. Res., Fuel, Res. Stat.) Winkler.

Ch. Cimerman und **C. J. Rzymowska**, *Mikrobestimmung des Kaliums.* Sammelreferat. (Mikrochemie **20** (N. F. 14). 129—43. 1936. Genf, Univ., Lab. f. mikrochem. Analyse.) Woeckel.

P. Wenger, Ch. Cimerman und **C. J. Rzymowska**, *Beitrag zum mikroanalytischen Studium des Kaliums.* A. *Gravimetrische Mikrobestimmung des Kaliums in Gegenwart von Natrium.* B. *Volumetrische Mikrobestimmung des Kaliums im Blutserum und in der Lumbalflüssigkeit.* Die Arbeit befaßt sich 1. mit der gravimetr. Mikrobest. von K als K_2PtCl_6, auch in Ggw. von Na, u. zwar wurde die Größenordnung der Mengen u. das Verhältnis von K zu Na so gewählt, daß die Methode für die K-Best. in biolog. Fll. geeignet ist. Im 2. Teil der Arbeit wird eine volumetr. K-Best. beschrieben, deren Anwendung sich besonders in Laboratorien empfiehlt, die nicht über eine Mikrowaage verfügen. Bei Anwendung der gravimetr. Methode von Emich zeigte es sich, daß sie gute Ergebnisse liefert, wenn K allein oder in Begleitung von höchstens der 4-fachen Menge Na vorhanden ist. Bei geringfügiger Abänderung der Emichschen Methode, u. zwar hauptsächlich durch Benutzung von 90—95%ig. A. an Stelle von absol., gelingt es, 0,5 mg K in Ggw. der 10-fachen Na-Menge zu bestimmen. Die Methode von Smith u. Gring (C. **1933**. II. 3731), bei der das K erst in $KClO_4$ u. dann erst in K_2PtCl_6 überführt wird, wurde von den Vff. als Basis für die Entw. einer Mikrobest. benutzt, die ebenfalls bei einem K-Na-Verhältnis von 1 : 10, ja sogar von 1 : 50 gute Ergebnisse liefert. Der Vers., die Pregelsche Technik für die Filtration des K_2PtCl_6 zu benutzen, mißlang. Für die volumetr. Best. wurde die Methode von Shohl u. Bennett (C. **1928**. II. 1699) benutzt, bei der das K_2PtCl_6 in K_2PtJ_6 (weinrot) überführt wird u. dieses dann gemäß der Gleichung:

$$K_2PtJ_6 + 2\,Na_2S_2O_3 = K_2PtJ_4 + 2\,NaJ + Na_2S_4O_6$$

mit $Na_2S_2O_3$ titriert wird, wobei die weinrote Farbe des K_2PtJ_6 nach grünlichgelb umschlägt. Die Methode wurde von den Vff. in folgenden Punkten abgeändert: 1. Zur Veraschung der organ. Substanz bei biolog. Fll. wird an Stelle von H_2SO_4 u. H_2O_2 nach den Angaben von Guillaumin (C. **1931**. I. 1953) ein Gemisch von 2 Voll. $HClO_4$ (D. 1,67) u. 5 Voll. konz. HNO_3 benutzt. 2. Die Entfernung der Ammoniumsalze erfolgt durch Vers. mit NaOH u. nicht durch Glühen, wobei sich auch leicht K-Salze verflüchtigen. 3. Für die Filtration wird das Mikro-Filterstäbchen aus Glas von Emich angewendet u. nicht die Technik von Lindo-Gladding (vgl. Shohl u. Bennett, l. c.). Die Methode liefert sehr befriedigende Resultate. In einem Anhang werden die für die angegebenen Methoden wichtigen techn. Einzelheiten beschrieben. (Mikrochemie **20** (N. F. 14). 1—28. 1936. Genève, Univ., Lab. d'analyse microchim.) Woeckel.

L. P. Alimarin, *Die Spezialreaktion auf Zirkon von N. A. Tananaeff und Anna W. Tananajewa.* Vf. lehnt das von Tananaeff u. Tananajewa (C. **1936**. II. 512) empfohlene Aufschlußverf. ab. — Der im Analysengang entstehende SiO_2-Nd. muß, weil stets Zr-haltig, mit HF behandelt u. mit Borax oder $K_2S_2O_7$ aufgeschlossen werden. — Zur Zr-Fällung genügt ein 5-facher Phosphatüberschuß nicht. Beim Auswaschen des Zr-Nd. mit H_2SO_4 u. h. NH_4NO_3-Lsg. ist die Möglichkeit der Hydrolyse des Nd. nicht berücksichtigt worden. Auch hätte auf die häufige Ggw. von Ta, Nb u. W Rücksicht genommen werden müssen. (Z. analyt. Chem. **106**. 276—79. 1936. Moskau, Inst. f. Rohmineralien.) Eckstein.

J. A. Guy, *Eine Bemerkung zur Bestimmung von Eisenspuren.* Zur Fe-Best. in Glas (Entladungsröhren u. a.) wird die feingepulverte Probe mit w. verd. H_2SO_4 behandelt, die Lsg. nach dem Abkühlen mit 0,01-n. $KMnO_4$ bis zur schwachen Rosafärbung titriert, der Überschuß mit einigen Tropfen 3%ig. H_2O_2 zerstört, die Lsg. mit NH_4CNS versetzt u. mit einer empir. Lsg., die durch Oxydation von 0,001-n. $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$-Lsg. mit Fe-freier HNO_3 u. $KClO_3$ hergestellt wird, verglichen. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **55**. 641. 14/8. 1936.) Eckstein.

E. Feil, *Beitrag zur potentiometrischen Analyse im Hüttenlaboratorium.* Ausführliche Beschreibung der Apparaturen u. des Analysenganges zur Fe-Best. in säurelöslichen Erzen u. Schlacken, der S-Best. in Na_2S, Roheisen u. Stahl u. in Erzen (Pyrit usw.). Einzelheiten im Original. (Angew. Chem. **49**. 606—11. 8/8. 1936. Amberg, Oberpfalz, Luitpoldhütte.) Eckstein.

J. T. Lukaschewitsch-Duwanowa und **T. W. Paradjan**, *Analysenmethoden für Schlackeneinschlüsse im Stahl.* (Vgl. C. **1936**. II. 3719. **1935**. II. 1769.) Angabe des Analysenganges zur Best. von Silicateinschlüssen sowie einer colorimetr. Best. u. einer Best. mittels Oxychinolin von Al-Einschlüssen in Stählen. Metallograph. u. chem. Unters. von in verschiedenen Stählen (Armcoeisen, Martin- u. Thomasstahl, Elektroofenstahl auftretenden SiO_2- u. Al_2O_3-Einschlüssen. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **4**. 499—505. Mai 1935. Leningrad, Institut für Metalle.) Hochstein.

René Castro und **Albert Portevin**, *Fortschritte bei der Gasbestimmung in Stahl und Ferrolegierungen durch Vakuumschmelzung.* Angabe des heutigen Standes der Gasbestst. in Stahl u. Ferrolegierungen durch das Vakuumextraktionsverf. unter Verwendung eines Kohlespiralofens sowie Beschreibung des Gasbest.-App. u. Gang der Bestst. Erörterung der Fehlermöglichkeiten. Mit einem Ofen, der sich von den früher verwendeten nur durch einen geringeren Gasdurchflußwiderstand unterschied, wurden Absorptionsverss. zur H_2-Best. mit sehr befriedigender Arbeitsgenauigkeit durchgeführt. (Arch. Eisenhüttenwes. **9**. 555—62. Mai 1936.) Hochstein.

G. J. Weinberg und **S. Beninsson**, *Sauerstoff im Stahl* (*Bestimmung nach Herty*). Beitrag zur O_2-Best.-Methode in Stählen nach Herty. Ergebnisse der Vff. bei dieser O_2-Best. u. Angaben über Probenahme, Herst. der Lsg. der Stahlproben, Filtrierung u. Behandlung der Rückstände. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **4**. 623—29. Juni 1935. Zentral-Inst. f. Metalle.) Hochstein.

J. C. Alexander, *Eine Methode für die Manganbestimmung in Guß- und Masseleisen.* Die Methode gestattet, mit der gleichen Standardnatriumarsenitlsg., wie sie zur Mn-Best. im Stahl im Laboratorium schon vorhanden ist, auch die Mn-Best. im Guß- bzw. Massel-Fe durchzuführen. Dazu wird die Analysenprobe in HNO_3 (1,3) gel., filtriert u. verd. Dann wird noch HNO_3 (1,2) u. etwas $AgNO_3$ hinzugefügt, aufgekocht, schließlich Ammonpersulfat zugegeben u. bis zur Rotfärbung gekocht. Nach dem Abkühlen u. Hinzufügen von NaCl-Lsg. (0,2%ig) wird mit der Standardnatriumarsenitlsg. titriert. (Chemist-Analyst **25**. 57. Juli 1936. Portsmouth, Va.) Woeckel.

B. B. Getzow, *Schnellmethode zur Bestimmung von Molybdän im Stahl.* Beschreibung der colorimetr. Schnellbest. von Mo in Stählen. Als Vorteile werden angegeben: die außerordentlich kurze Best.-Dauer von 10 Min., die sehr große Genauigkeit der Rk., der geringe Verbrauch an Reagenzien u. die Einfachheit der Best.-App. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **4**. 583. Mai 1935. Zentral-Inst. f. Metalle.) Hochstein.

Lyman J. Wood und **C. W. Fleetwood**, *Die Verwendung von Natriumparaperjodat zum Nachweis von Mangan im elementaren qualitativen Praktikum.* Das Verf. zum Nachweis von Mn durch Oxydation zu $KMnO_4$ mittels $NaJO_4$ (Willard u. Greathouse, J. Amer. chem. Soc. **39** [1917]. 2366) eignet sich auch für den Anfängerunterricht in qualitativer Analyse. Das Reagens kann mit den in jedem Laboratorium

vorhandenen Mitteln hergestellt werden. Andere Kationen u. Anionen stören den Mn-Nachweis nicht außer größeren Mengen $Co^{\cdot\cdot}$, die durch nochmalige Fällung mit H_2S entfernt werden müssen. (J. chem. Educat. **13**. 443—45. Sept. 1936. St. Louis, Mo., St. Louis Univ., Med. Schule.) R. K. Müller.

M. P. Deshin, *Verbesserte Methode der Manganbestimmung in Erzen.* Vf. empfiehlt zur Best. von Mn in Erzen folgende verbesserte Ausführung der Methode von Smith: 0,1 g des fein zerkleinerten Erzes werden im 250-ccm-Erlenmeyerkolben mit 3 ccm wss. gesätt. $H_2C_2O_4$-Lsg. u. darauf mit 3 ccm konz. H_2SO_4 (D. 1,84) versetzt u. zur vollständigen Zers. innerhalb 3—5 Min. erhitzt; bei Anwesenheit eines großen Nd. wird die Lsg. filtriert, der Nd. mit wenig $KNaCO_3$ im Pt-Tiegel geschmolzen, die Schmelze mit h. Gemisch aus 5%ig. H_2SO_4 u. 0,5%ig. wss. $H_2C_2O_4$-Lsg. ausgelaugt u. ohne Abtrennung von SiO_2 zum Hauptfiltrat zugegeben. Zu der das ganze Mn als Sulfat enthaltenden Lsg. werden 30 ccm verd. H_3PO_4 (1 : 3), 10 ccm gesätt. Ag_2SO_4-Lsg. u. nach dem Erwärmen bis zum Kp. 40 ccm 10%ig. $(NH_4)_2S_2O_8$-Lsg. zugegeben u. in der Wärme stehen gelassen (nicht kochen), bis die Farbe der Lsg. von Rotbraun über Kirschrot in rein Blauviolett umschlägt. Die erhaltene $HMnO_4$-Lsg. wird abgekühlt u. mit 0,1-n. Lsg. von Mohrschem Salz schnell titriert (Entfärbung der Lsg.). (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **5**. 796—97. Juni 1936.) v. Füner.

Shizo Hirano, *Bestimmung kleiner Quecksilbermengen durch photometrische Titration.* Die Titration erfolgt mit 0,01- oder 0,001-n. Na_2S-Lsg. aus brauner Mikrobürette. Die Titrierlsg. wird mit fl. Paraffin überschichtet, sie wird photometr. gegen $BiCl_3$- oder $HgCl_2$-Lsg. eingestellt. Die Probelsg. wird mit 1%ig. Gummi arabicum als Schutzkoll. u. 5—10 ccm 0,2-n. KCN-Lsg. versetzt. Die photometr. Messung erfolgt mit einer Cu_2O-Zelle. Cu u. As stören nicht. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **38**. 646 B—47 B. Nov. 1935. Tokyo, Imp. Univ. [Nach engl. Ausz. ref.]) Eckstein.

Shizo Hirano, *Bestimmung kleiner Bleimengen durch photometrische Titration.* Die Titration erfolgt mit 0,01- oder 0,001-n. Na_2S-Lsg. in gleicher Weise wie die Best. des Hg (vgl. vorst. Ref.). Ggw. von Eg. oder NH_4-Acetat erhöht die Genauigkeit des Verf. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **38**. 648 B—50 B. Nov. 1935. Tokyo, Imp. Univ. [Nach engl. Ausz. ref.]) Eckstein.

Robert E. D. Clark, *Ein schneller Nachweis von Silberhalogenid neben Silbercyanid.* Auf Zusatz eines Überschusses 5%ig. $HgNO_3$-Lsg. zu einem Gemisch von Ag-Halogeniden in Ggw. von HNO_3 u. $AgNO_3$ löst sich der in Ggw. von AgCN zuerst entstehende schwarze Nd. zu einer farblosen klaren Lsg., während die Halogenide ungel. zurückbleiben. (J. chem. Soc. London **1936**. 1050. Juli. Cambridge, Univ.) Eck.

G. A. D. Haslewood, *Eine Reaktion zur volumetrischen Bestimmung des Silberchlorids.* Setzt man 4 ccm Eg. zu einer Lsg. von 2,5 mg AgCl in 1 ccm 0,2-n. $Na_2S_2O_3$-Lsg., so bildet sich ein in feinen Nadeln krystallisierender Nd. von $Na_3Ag_3(S_2O_3)_4 \cdot 2H_2O$. Löst man den Nd. in 0,01-n. J-Lsg. u. titriert mit 0,005-n. $Na_2S_2O_3$-Lsg. zurück, so kann damit der AgCl-Geh., auch in Gemischen, bestimmt werden. (J. chem. Soc. London **1936**. 1049. Juli. London, Brit. Postgraduate Med. School.) Eckstein.

S. Zerfoss und **M. L. Willard**, *Bestimmung von Kupfer(1)-oxyd, Kupfer(2)-oxyd und Kupfer in Mischungen. Eine mikroskopische Methode.* Die Mischungen wurden in geschmolzenes Bakelit eingepreßt, dann wurde ein Anschliff hergestellt, der im reflektierten, polarisierten Licht untersucht wurde. Die Teilchen agglomerierten aber, so daß keine Auszählung möglich war. Vff. behandeln daher 10 mg der gesiebten Pulvermischungen (100 Maschen) in einer Zählkammer mit verd. HCl. Dabei bedeckt sich Cu_2O mit einer weißen Schicht von Cu_2Cl_2. CuO bleibt schwarz, Cu erscheint metall. rot. (Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. **8**. 303. 15/7. 1936. State College, Pa., USA.) Winkler.

b) Organische Verbindungen.

Rafael A. Labriola, *Die organische Elementaranalyse durch Halbmikroverbrennung.* Zusammenfassende Darst. (Chemia **10**. 330—39. Juni 1936.) R. K. Müller.

Hans Kaunitz, *Über die Veraschung von organischem Material mit Salpetersäure.* Vf. beschreibt eine besonders zweckmäßige Form der für die Veraschung von organ. Material mit HNO_3 benutzten Quarztiegel. Der stark verjüngte, obere Teil des Tiegels ist zur Seite gebogen u. an seinem äußersten Ende trichterförmig erweitert. Hierdurch wird bei vorsichtigem Arbeiten ein Herausspritzen von Substanz fast vollständig ver-

mieden, die HNO_3 kann sogar nach vollständiger Trocknung des zu veraschenden Materiales aus einem Tropftrichter automat. zugegeben werden. Die Veraschungsdauer wird dadurch von 8—12 Stdn. auf ca. 3 Stdn. herabgesetzt. (Mikrochemie **20** (N. F. 14). 104—06. 1936. Wien, I. Medizin. Univ.-Klinik.) Woeckel.

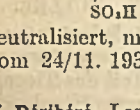
H. Lieb und **A. Soltys**, *Absorptionsapparate nach Pregl zur Mikrobestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.* Die zuweilen gemachte Beobachtung, daß die im Handel befindlichen Absorptionsapp. nach Pregl nicht die erforderliche Konstanz von ±0,01 mg während der ganzen Wägeperiode aufweisen, veranlaßte Vff., die durch Diffusion bedingte W.-Aufnahme an verschieden gebauten Absorptionsapp. quantitativ zu verfolgen u. die günstigsten Dimensionen festzustellen. Die durchgeführten Messungen zeigen, daß die capillaren Verengungen der Absorptionsapp. einen Durchmesser von 0,2—0,3 mm u. eine Länge von 4—6 mm haben müssen, damit auch bei ungünstigen klimat. Verhältnissen die erforderliche Gewichtskonstanz gewährleistet ist. (Mikrochemie **20** (N. F. 14). 59—64. 1936. Graz, Univ., Medizin.-chem. Inst.) Woeckel.

R. Casares-Lopez, *Farbreaktionen einiger organischer Säuren.* In Anlehnung an die Arbeiten von Fürth u. Hermann (C. **1936**. I. 602) gibt Vf. noch folgende Farbrkk. organ. Säuren an: *Agarizinsäure*, $C_{19}H_{36}(OH)(COOH)_3 \cdot 1^1/_2H_2O$, gibt mit Pyridin u. Eg-Anhydrid braunviolette Färbung. Alle *Weinsäuren* liefern smaragdgrüne Färbungen. Keine typ. Rk. erhält man mit *Brenztraubensäure*, mit der inakt. u. der linksdrehenden *Äpfelsäure*. An mehreren Säuren wird gezeigt, daß die freien Carboxylgruppen bei der Farbstoffbldg. unbeteiligt sind. Vf. führt die Farbrkk. darauf zurück, daß zunächst die OH-Gruppen der Oxysäuren alkyliert werden u. dabei die Säure in das Anhydrid übergeführt wird. Dieses alkylierte Anhydrid gibt mit Pyridin die Farbstoffe. — Das Verf. ist besonders geeignet, die Entstehung von Citronensäure in Gärungsgemischen zu verfolgen. Die Ggw. von W. ist hierbei zu vermeiden. Bei einem Verhältnis Eg.-Anhydrid : Pyridin = 0,5 : 2,5 lassen sich noch 0,015 mg Citronensäure auf dem Uhrglas nachweisen. (Biochem. Z. **284**. 365—66. 1936. Dresden, Techn. Hochsch.) Eckstein.

A. Malkow, *Die Zuckerbestimmung nach der Methode von Bertrand in Gegenwart von Phosphaten in alkalischem Medium.* (Vgl. C. **1933**. II. 2016.) Die Ggw. von Na_2HPO_4 ergibt für die invertierte Saccharose einen erniedrigten Wert. Auf die Glucosebest. ist dagegen Ggw. von Phosphat ohne Einfluß. Die Wrkg. ist demnach der Fructose zuzuschreiben. Der Einfluß des Na_2HPO_4 ist weit größer als der von $Na_4P_2O_7$. Die Invertzuckerbest. mit Fehlingscher Lsg. führt in Ggw. von Phosphaten zu unrichtigen Ergebnissen. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **7**. 1254—57.) Schönfeld.

Ed. Justin-Mueller, *Vereinfachte alkalische Kupferlösung.* Das Reagens des Vf. (C. **1919**. II. 677) wurde durch Einführung der gebräuchlichen NaOH-Lsg. vereinfacht, abgeändert u. in der Wrkg. verbessert wie folgt: 1 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (Pulver) in 10 ccm w. W. lösen, 100 ccm 30%ig. NaOH-Lsg. zutropfen. 10 ccm = 0,013 g Glucose; bei genaueren Beststs. Einstellung. (J. Pharmac. Chim. [8] **24** (128). 18. 1/7. 1936.) Deg.

M. Déribéré, *Über die Fluorescenz der Naphthole.* Das *α-Naphthol* läßt sich vom *β-Naphthol* durch die Fluorescenz unterscheiden. In H_2SO_4 gel. u. leicht erwärmt gibt nur das *β-Naphthol* eine blauviolette Fluorescenz. Die techn. Naphthole, *Naphthazole*, *Naphthylole*, *Anthonaphthole* usw. geben in alkal. Lsg. — nicht in saurer oder neutraler — schön gelbgrüne Fluorescenzen, meist auch ihre sulfonierten Derivv. Die Nitroderivv. fluorescieren nicht. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt **14**. 557. Aug. 1936.) Friedemann.



A. M. Wolodarski und **I. M. Kolossowa**, U. S. S. R., *Quantitative Bestimmung der Naphthsulfamdisulfonsäure* (I). 1 Mol I wird mit mindestens 50 Mol 53—60%ig. H_2SO_4 versetzt, auf 130—139° erhitzt u. dann in üblicher Weise mit Na-Nitrit titriert. — 60 g einer Lsg. von I werden bis zum Kp. erwärmt u. nach Zusatz von 300 g 60%ig. H_2SO_4 auf 130° erhitzt. Nach 1 Stde. wird die Rk.-Mischung in 2 l k. W. eingegossen, mit NH_3 neutralisiert, mit HCl versetzt u. bei 35—40° mit Na-Nitrit titriert. (**Russ. P. 47 680** vom 24/11. 1934, ausg. 31/7. 1936.) Richter.

M. Déribéré, Les applications industrielles du rH. Le potentiel d'oxydo-réduction. Paris: Dunod 1936. (VIII, 99 S.) 18 fr.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

F. J. Mc Carthy jr., **O. E. Kiessling** und **H. H. Hughes**, *Überblick über die Industrie der Bodenschätze.* Amerikan. Wirtschaftsbericht (1935). (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook **1936**. 1—39.) Pangritz.

M. B. Clark, *Statistik über die Produktion von Bodenschätzen.* Tabellar. Zusammenstellung über die amerikan. Gesamtproduktion (1935). (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook **1936**. 41—43.) Pangritz.

J. S. Mc Grath, *Weltproduktion an Bodenschätzen und ökonomische Ausblicke auf die internationale Wirtschaftspolitik.* (Mit zahlreichen Wirtschaftsschaubildern.) (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook **1936**. 45—89.) Pangritz.

Edouard Ledoux, *Industrielle Trocknung verdichteter Gase.* Zunächst bespricht Vf. den Einfluß von in verdichtetem O_2 vorhandener Feuchtigkeit auf die Korrosion der Ventile u. der Lagerbehälter, sowie auf die Verwendung des O_2 zum Schweißen. Auch in verdichteter Luft vorhandene Feuchtigkeit gibt bei den verschiedenen Verwendungszwecken zu Beanstandungen Anlaß. Außer der Kondensation der Feuchtigkeit durch Tiefkühlung kommt für die Trocknung verdichteter Gase nur Silicagel in Frage, das die aufgenommene Feuchtigkeit durch bloßes Erhitzen in einem Luftstrom von 200° wieder abgibt. (Ind. chimique **23**. 647—51. Sept. 1936.) Drews.

William T. Taylor, *Wasserdampf-(Vakuum-)Kälteerzeugung.* Die Kälte wird durch wechselweise Abkühlung u. Verdampfung von W. erzeugt. Die Wrkg.-Weise von nach diesem Prinzip eingerichteten Kälteanlagen wird an Hand von formel- u. tabellenmäßigen Darstst. beschrieben. (Engineer **162**. 131—33. 7/8. 1936.) Drews.

Kurt Hiller und **Lothar Meyer**, *Die Entstehung von Kohlendioxyd-Eis aus der Flüssigkeit durch Entspannen derselben.* Die physikal. Vorgänge, welche zur Bldg. von CO_2-Eis unmittelbar aus fl. CO_2 führen, werden untersucht. Auf Grund der Verss. läßt sich sagen, daß das Eis primär in einer Schicht von höchstens 1 mm Stärke an der Grenze Kohlensäureeis-Fl. entsteht. Die sich in der Grenzschicht abspielenden einzelnen Vorgänge sind noch nicht klar erkannt. Die für die Herst. des CO_2-Eises benutzte Versuchsanordnung kann auch zur Gewinnung von festem N_2O u. festem Bzl. benutzt werden. (Z. ges. Kälte-Ind. **43**. 187—93. Sept. 1936.) Drews.

Harry D. Edwards, *Kältemittelgebrauch und Vorschriften.* Vf. gibt im wesentlichen eine Aufstellung u. Besprechung der Eigg. der gebräuchlichen Kältemittel, wie fl. NH_3, SO_2, CO_2 o. dgl., u. bespricht ihre Explosionsfähigkeit, Giftigkeit u. ihre korrodierenden Eigg. Außerdem wird die Einrichtung einiger Kühlanlagen geschildert. (Refrigerating Engng. **31**. 356—61. Juni 1936.) Drews.

Jean Cheymol, *Ein ideales industrielles Kältemittel; Dichlordifluormethan.* Wiedergabe der amerikan. Arbeiten u. Erfahrungen. (J. Pharmac. Chim. [8] **24** (128). 225—32. 1/9. 1936.) Schönfeld.

Paul Meynier, Frankreich, *Filtration.* Eine gleichmäßige Filtration wird erzielt durch Anwendung eines Filtermittels, das aus flächenhaft entwickelten Stoffteilchen besteht, z. B. aus durch Hämmern gewonnenem Al-Pulver oder aus entsprechend kleinstückigen, durch Zerschneiden von Sn- oder Celluloseblättern erhaltenen Prodd. Die Pulver werden in Behältern mit durchlässigen Wänden angewendet. (Zeichnungen.) (F. P. **802 906** vom 12/2. 1936, ausg. 18/9. 1936.) Maas.

Arthur Harold Stevens, London, England, *Diaphragma* für die Herst. von Gasgemischen, das Trennen von Gasen, die Best. der D. von Gasen, bestehend aus fein verteiltem Ni, das durch Verdampfen von Hg aus Ni-Amalgam gewonnen wird. (E. P. **452 764** vom 10/1. 1936, ausg. 24/9. 1936.) E. Wolff.

Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G., Höllriegelskreuth b. München, (Erfinder: **Ernst Karwat**, Großhesselohe b. München, Deutschland. *Ausscheidung von Dämpfen aus Gasen.* Zur Ausscheidung von CO_2 u. anderen tiefsd. Gasen durch Abkühlung u. Wiedererwärmung in period. gewechselten Kältespeichern steht die zur Sublimation der aus einem brennbaren Gas ausgeschiedenen CO_2 dienende Luft in allen Teilen der Zerlegungsanlage unter niedrigerem Druck als das Brenngas. 2 Unteransprüche. (D. R. P. **624 620**, Kl. 12a vom 15/3. 1934, ausg. 24/1. 1936. Zus. zu D. R. P. 554 570; C. 1932. II. 3129.) E. Wolff.

Atmospheric Nitrogen Corp., New York, übert. von: **Frank Porter**, Syracuse, N. Y., V. St. A., *Reinigen von Gasen.* Zum Entfernen von CO aus Gasen mittels ammoniakal. Kupfersalzlsgg. wird stufenweise gearbeitet. Der Geh. an freiem NH_3 in den Kupfersalzlsgg. wird derart eingestellt, daß in den einzelnen Stufen mit abnehmendem CO-Geh. der Gase die Menge des freien NH_3 in den Lsgg. zunimmt. (**A. P. 2 043 263** vom 20/2. 1931, ausg. 9/6. 1936.) Horn.

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, *Gasreinigung, Absorption.* Zur Absorption von Gasen, z. B. zur Gewinnung von H_2S mit Hilfe einer Lsg. von K_3PO_4 u. zur Regenerierung der Absorptionslsg. werden im Gegenstrom arbeitende Absorptions- u. Regenerationskolonnen derart miteinander verbunden, daß die teilweise in der einen Kolonne regenerierte Absorptionslsg. einer Zone der Absorptionskolonne zugeführt wird. Dadurch steht in der Eintrittszone der Absorptionskolonne eine größere Menge an Absorptionsfl. für das zu behandelnde Gas u. in der Regenerationskolonne eine größere Gasmenge pro Vol.-Einheit der Absorptionsfl. zur Verfügung. Das Verf. soll auch für die Behandlung von Gasen mit festen Absorptionsstoffen, z. B. Silicagel, Absorptionskohle u. dgl., durchführbar sein. (**F. P. 789 953** vom 13/5. 1935, ausg. 9/11. 1935. A. Prior. 14/5. 1934.) E. Wolff.

Weiss & Downs, Inc., New York, N. Y., übert. von: **Charles R. Downs**, Old Greenwich, Conn., V. St. A., *Gasreinigung, Trocknen.* Das zu behandelnde Gas oder die Luft wird bei einer Temp., die wesentlich oberhalb des Taupunktes liegt, in einer Reihe von Trockenzonen entfeuchtet, die aus einer Vortrocknungszone, in welcher sich das zerfließliche Salz, z. B. $CaCl_2$, in gel. bzw. fl. Zustand befindet, u. aus einer Mehrzahl von weiteren Trocknungszonen bestehen, in denen das zerfließliche Salz in festem Zustand vorhanden ist. Das Gas wird beim Durchlauf durch die Trockenzonen gekühlt, um die bei der Absorption der Feuchtigkeit durch das zerfließliche Salz entwickelte Wärme abzuführen. Um ein Schäumen der $CaCl_2$-Lsg., welche die Absorptionsfähigkeit in der Vortrockenzone wesentlich vermindert, verursacht durch die Aufnahme fester, in den zu reinigenden Gasen enthaltener Stoffe, zu verhindern, wird die $CaCl_2$-Lsg. im Kreislauf geführt, wodurch die Lsg. in der Vortrocknungszone durch Wiedereinführen erneuert u. die Fließgeschwindigkeit erhöht werden kann. Gegebenenfalls wird die $CaCl_2$-Lsg. vor dem Wiedereintritt in die Vortrocknungszone gekühlt. Etwaige in dieser Zone von dem Gasstrom mitgerissene Tröpfchen der ungesätt. Lsg. werden beim Durchgang durch das feste $CaCl_2$ zurückgehalten. Zur Durchführung des Verf. kann entweder wasserfreies oder zweckmäßig $CaCl_2$ mit etwa 25% Krystallwasser verwendet werden. (**A. PP. 2 026 935** vom 17/8. 1932, **2 026 936** vom 23/5. 1933, **2 027 094** vom 6/4. 1934, alle ausg. 7/1. 1936.) E. Wolff.

Emile Augustin Barbet, Frankreich, *Konzentrieren.* Die Konz. erfolgt nach vorherigem Aufheizen der zu behandelnden Fl. in mehreren Stufen, wobei in der ersten Stufe unter Atmosphärendruck, in den folgenden Stufen unter Vakuum eingedampft wird. Die zum Teil konz. Fl. aus der zweiten Stufe wird zur Ausscheidung von Krystallen gekühlt u. nach indirektem Wärmeaustausch mit den aus der zweiten Stufe abziehenden Dämpfen der letzten Verdampferstufe zugeführt. Bei der Konz. von Fruchtsäften soll durch die Kühlung zwischen der zweiten u. dritten Stufe die Krystallisation des Weinsteinrahmes herbeigeführt werden. (**F. P. 45 939** vom 27/9. 1934, ausg. 8/1. 1936. Zus. zu F. P. 746 750; C. 1933. II. 1941.) E. Wolff.

Aluminium Plant & Vessel Co. Ltd., England, *Konzentrieren* von Fll., insbesondere Fruchtsäften, Leimlsgg., Milch o. dgl. Es erfolgt durch Zerstäuben derselben in einer Unterdruckkammer im Gegenstrom zu den abziehenden Dämpfen, wobei die Fl. im Kreislauf über diese Unterdruckkammer u. einen Wärmeaustauscher geführt wird. Bei der Behandlung einer 5—35%ig. Leimlsg. wird ein Vakuum von 62 cm Hg u. eine Zerstäubungsgeschwindigkeit von 1,25 m pro sec angewendet, so daß bei einmaligem Durchgang 3% der austretenden Fl. verdampft werden können. (**F. P. 792 717** vom 20/7. 1935, ausg. 9/1. 1936. E. Priorr. 26/7. 1934 u. 26/6. 1935.) E. Wolff.

Heinz Siebeneicher, Berlin-Friedenau, *Verfahren zur Wasserdampfdestillation flüchtiger Stoffe*, wie Alkaloide, Riechstoffe u. dgl. bei beliebigem Druck, dad. gek., daß den dem Verdampfungsgefäß entweichenden Dämpfen der Dampf eines mit W. nicht mischbaren Lösungsm. für den flüchtigen Stoff noch vor dem Eintritt in den Kühler zugeführt wird, worauf das Kondensat in an sich bekannter Weise getrennt wird. Als geeignete Lösungsmm. kommen Ä., Bzn., C_6H_6, Petroleum u. dgl. oder CCl_4, Tetrachloräthylen, Trichloräthylen u. dgl. in Betracht. Bei der Behandlung von Nicotinabfällen wird z. B. Trichloräthylen als Lösungsm. verwendet. (**D. R. P.**

624 047 Kl. 12a vom 26/1. 1934, ausg. 10/1. 1936. Tschechoslowak. Prior. 5/4. 1933.) E. Wolff.

Luigi Losana, Lezioni di chimica applicata. Torino: V. Giorgio 1936. (438 S.)

III. Elektrotechnik.

P. H. Brace, *Der Einfluß des elektrischen Ofens auf die Zivilisation.* Zunächst wird die Entw.-Geschichte des elektr. Ofens kurz geschildert. Alsdann beschreibt Vf. den Einfluß elektr. Öfen auf die Gewinnung des Al, Mg, Be, Cr, W, CaC_2, H_3PO_4, Si, Mn u. Ta. Seine Verwendungen für die Formung von Metallen sowie das „Kupferhartlöten" zur Vereinigung von Stahlteilen werden erwähnt. (Trans. electrochem. Soc. **70**. Preprint 10. 8 Seiten. 1936.) Drews.

E. C. Sprague, *Graphitierungsofen.* Vf. beschreibt neuzeitliche Graphitierungsöfen, wie sie bei der Acheson Graphite Co. benutzt werden. Der Kraftbedarf solcher Öfen beläuft sich auf 1500 Kilowatt; die Charge beträgt etwa 13 600 kg. — Der Ofen dient hauptsächlich der Herst. von Graphitelektroden o. dgl. (Trans. electrochem. Soc. **70**. Preprint 17. 10 Seiten. 1936.) Drews.

H. Klumb und **R. Odenwald**, *Über Untersuchungen an einer neuartigen Starklichtlampe.* Vff. beschreiben eine lichtstarke Glühlampe mit hoher Ultravioletteemission. Als Glühkörper dient eine Wolframwendel, die leicht auswechselbar gehaltert ist. Die Lampe ist gasgefüllt u. hat ein wassergekühltes Gehäuse. Als Füllgase wurden H_2 u. N_2 verwendet, wobei sich techn. reiner Wasserstoff am besten bewährte. Die Leistungsaufnahme der Lampen kann bis 10 kW gesteigert werden. Die Lichtausbeute im Sichtbaren ist etwa ebenso hoch wie die von n. gasgefüllten Glühlampen. (Elektrotechn. Z. **57**. 924. 6/8. 1936. Freiburg i. Br.) Büchner.

W. I. Archarow, *Über die Herstellung von Kobaltantikathoden für Röntgenröhren.* Zur Herst. von Kobaltkathoden benutzt Vf. die elektrolyt. Abscheidung von Co auf Cu als Unterlage unter folgenden günstigsten Bedingungen: 200 g $CoSO_4$ in 1 l W. gel.; Anoden aus Pb-Blech; Kathodenquerschnitt 24 qcm; Anodenquerschnitt 50 qcm; Elektrodenabstand 20 cm; Temp. 16—18°; Stromdichte an der Kathode 1,7 Amp./qdm; Elektrodenspannung 3,6—4 V; zur Beibehaltung der konstanten Konz. wird als Bodenkörper $CoCO_3$ zugegeben. Unter diesen Bedingungen werden gleichmäßige, glänzende, gut haftende Überzüge erhalten. Es können auch dünne Co-Bleche mit Sn auf die Cu-Unterlagen aufgelötet werden. Die Co-Bleche werden durch elektrolyt. Abscheidung von Co aus oben angeführten Bädern erhalten (12—16 Stdn.), dann in der Muffel bei 550—600° innerhalb 30 Min. durchgeglüht u. von der Kathode abgezogen; die so erhaltenen Bleche sind sehr elast. u. weich u. können mit einer Schere geschnitten werden. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **5**. 782—83. Juni 1936. Nishnij Nowgorod [Gorki], Physikal. techn.-wissensch. Inst.) v. Füner.

Standard Telephones & Cables, Ltd. und **Archibald Alan New**, London, England, bzw. **Matériel Téléphonique (Soc. An.)**, Frankreich. Seine, *Herstellung von Isolierstoffen.* Tierfasern wie Wolle u./oder Seide werden mit Gerbstoffen, wie HCHO, Tannin, mit einer Naphtholsulfonsäure, mit einem Chlorid einer organ. Säure, mit dem Anhydrid einer aliphat. Carbonsäure, z. B. Eg.-Anhydrid, mit 2—5 C-Atomen, oder mit ähnlichen Stoffen behandelt, danach gründlich gewaschen u. getrocknet. Zweckmäßig werden die Faserstoffe nach Behandlung mit Tannin noch acetyliert. Das Verf. ergibt eine außerordentliche Steigerung des Isolierwertes. (**E. P. 449 955** vom 7/1. 1935, ausg. 6/8. 1936. **F. P. 800 979** vom 31/12. 1935, ausg. 23/7. 1936. E. Priorr. 7/1. u. 28/6. 1935.) H. Westphal.

Allgemeine Elektricitäts-Ges., Berlin, Deutschland, *Herstellung elektrischer Isolierstoffe.* Leim oder Gelatine werden in einem dipolaren oder elektropolaren organ. Lösungsm., wie den aliphat. oder aromat. Alkoholen gel., durch Einw. von Hitze zers. u. zur Rk. mit natürlichen oder Kunstharzen, wie Phenolaldehyd-, Glycerinphthalsäureanhydrid-, Harnstofformaldehydkondensationsprodd. gebracht. Das Verf. ergibt sehr gut haftende, elast. u. nicht alternde isolierende Lacke oder Tränkmittel. (**E. P. 445 839** vom 11/7. 1934, ausg. 21/5. 1936.) H. Westphal.

Standard Oil Co., Chicago, Ill., übert. von: **Sterling H. Diggs, Robert E. Beard** und **James M. Page jr.**, Casper, Wyo., V. St. A., *Herstellung eines an Metall gut haftenden, elektrisch isolierenden Wachses.* Rohpetroleumwachs wird in Naphtha, Äthylen-

dichlorid oder in einer Mischung von Aceton u. Bzn. gel., auf ca. 20° abgekühlt, zentrifugiert u. von dem hierbei abgeschiedenen hochsd., krystallinen Wachs getrennt. Hiernach wird der Rückstand auf ca. — 6 bis + 7° abgekühlt u. wiederum zentrifugiert. Hierbei scheidet sich ein amorphes Wachs mit guter Haftfähigkeit an Metall u. einem F. von ca. 60—70° ab, das von dem etwa noch in ihm enthaltenen Öl durch nochmaliges Zentrifugieren, Auspressen u. dgl. befreit werden kann. (**A. P. 2 050 428** vom 2/11. 1931, ausg. 11/8. 1936.) H. Westphal.

Callender's Cable and Construction Co. Ltd., London, und **George Monty Hamilton**, Twickenham, England, *Isolierung von Kabelmuffen*. In die Muffe werden ein trockener pulverförmiger Körper u. eine Fl. eingeführt, die miteinander ein isolierendes Gel bilden. So können Cellulosestearat u. Mineralöl oder ein polymerisierter u. ein unpolymerisierter Vinylester zusammen verwendet werden. Den genannten Massen können zur Verfestigung u. Ersparnis Füllstoffe, wie SiO_2, beigemengt werden. (**E. P. 450 088** vom 6/12. 1934, ausg. 6/8. 1936.) H. Westphal.

Le Matériel Téléphonique (Soc. An.), Frankreich, Seine, *Imprägnieren von von Fäden oder Gewebe mit Polystyrol*. Gewebe (Papier, Bänder, Seide, Kunstseide, Fasern, Holz) werden nach dem Trocknen zweckmäßig zunächst in ein Vakuum gebracht, darnach in einen Raum, in dem Styroldämpfe auf sie einwirken u. schließlich in einem Bad, das Styrol, eventuell mit größeren Mengen Weichmacher (Diphenyl u. seine Derivv.) oder Lösungsm. enthält, imprägniert. Das Gewebe usw. kann hierbei auch aufgewickelt sein. Nach der Polymerisation muß das Polystyrol nur genügend plast. sein (z. B. durch Erhitzen), so daß das Gewebe abgewickelt werden kann. Überschüssiges Polystyrol wird durch Behandeln mit Lösungsmm. (z. B. Styrol) entfernt u. das Gewebe darauf zwischen Walzen geglättet. Zur Verbesserung der elektr. Eigg. kann dem Styrol Nitrobenzol oder β-Phenyläthylalkohol zugesetzt werden. Verwendung als *Isoliermaterial* für Kondensatoren, Transformatoren, Kabel, Kabelverbb., zu welchem Zweck es auch mit metallisiertem Papier überzogen werden kann. (**F. P. 802 879** vom 14/1. 1936, ausg. 17/9. 1936. E. Prior. 8/3. 1935.) Pankow.

British Driver-Harris Co. Ltd., Manchester, England, *Elektrischer Widerstand*, bestehend aus einer Cr-Ni-Legierung mit 50—90 (%) Ni, 9—30 Cr, 0,01—0,25 Ca u. 0,1—1 Zr. (**Belg P. 407 951** vom 18/2. 1935, ausg. 8/7. 1935. A. Prior. 26/4. 1934.) H. Westphal.

General Electric Co. Ltd., London, England, übert. von: **Patent-Treuhand-Ges. für elektrische Glühlampen m. b. H.**, Berlin, Deutschland, *Herstellung spannungsabhängiger Schutzwiderstände*. Auf einen Leiter wird, vorzugsweise mittels Elektrolyse, ein anderer Leiter aufgetragen, der dann in eine Verb., insbesondere ein Oxyd, umgewandelt wird. Der erste Leiter ist z. B. Ni, auf den eine nachher in CuO umgewandelte Cu-Schicht aufgebracht wird. (**E. P. 447 557** vom 8/2. 1935, ausg. 18/6. 1936.) H. Westphal.

Robert Bosch Akt.-Ges., Stuttgart, Deutschland, *Elektrischer Kondensator*. Um ein Ausfließen des fl. Isolierstoffes an den Durchführungen der Leiter zu verhindern, werden die Zwischenräume zwischen den Leitern u. dem Gehäuse, das zweckmäßig aus Fe-Cr- oder Fe-Ni-Legierungen oder aus Cu besteht, mittels einer Email verschlossen. Diese besteht z. B. aus $1^1/_2$ (Teilen) SiO_2, 9 PbO u. 2 Borax. Es empfiehlt sich, zur Erleichterung des Verschließens zunächst Zwischenstücke aus Glas oder keram. Stoffen vorzusehen u. erst diese mit Email zu umgeben. (**E. P. 450 525** vom 16/10. 1934, ausg. 20/8. 1936.) H. Westphal.

Porzellanfabrik Kahla, Kahla, Deutschland, *Elektrischer Kondensator*. Er besteht aus einem isolierenden Tragkörper aus gesintertem keram. Werkstoff mit mehr als 50% Geh. an TiO_2, der beiderseits durch Aufschmelzen oder auf ähnliche Weise mit Belegungen aus Edelmetall versehen worden ist. Der Kondensator besitzt hohe DE. u. geringe dielektr. Verluste. (**E. P. 449 882** vom 9/1. 1935, ausg. 30/7. 1936. D. Prior. 11/1. 1934.) H. Westphal.

Junius David Edwards, Oakmont, Pa., V. St. A., *Anode für elektrolytische Kondensatoren*, bestehend aus handelsüblichem Al mit einem Zusatz von 0,05—0,4, vorzugsweise 0,2% Ti. Dieser Zusatz verbessert die Eigg. des handelsüblichem Al so, daß sie denen des chem. reinen bzgl. der Eignung für Kondensatoren gleichkommen. (**A. P. 2 043 038** vom 26/1. 1935, ausg. 2/6. 1936.) H. Westphal.

Westinghouse Brake & Signal Co. Ltd., London, England, übert. von: **Philip Herschel Dowling**, Forest Hills, Pa., V. St. A., bzw. **Comp. des Freins Westinghouse**, Frankreich, Seine, *Herstellung von Gleichrichtern*. Auf Cu-Blechen werden durch

Erhitzen in oxydierender Umgebung eine innere Schicht aus Cu_2O u. eine äußere Schicht aus CuO gebildet. Die äußere Schicht wird nach Abkühlung, insbesondere Abschrecken der oxydierten Bleche in W. durch Einw. von stark verd. H_2SO_4 u. HCl, zweckmäßig bei ca. 80—100°, entfernt. Hiernach erfolgt nach Waschen ein Eintauchen in konz. HNO_3 für 2—3 Sek., nochmaliges gründliches Waschen u. evtl. zum Schluß eine Behandlung mit verd. Essigsäure. (E. P. **440 708** vom 7/6. 1935, ausg. 30/1. 1936. F. P. **796 493** vom 18/10. 1935, ausg. 7/4. 1936. Beide A. Prior. 19/10. 1934.) H. Westphal.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhofen, Holland, *Herstellung von Fluorescenzschirmen.* Als Bindemittel für die Leuchtmasse wird *Polystyrol* verwendet. Hierbei kann das Bindemittel zuerst aufgebracht werden u. dann die Leuchtmasse oder man suspendiert letztere in einer Lsg. des *Polystyrols.* (E. P. **452 097** vom 25/2. 1936., ausg. 10/9. 1936. D. Prior. 27/5. 1935.) Fuchs.

Ferranti Ltd. und **Maurice Kenyon Taylor**, Hollinwood (Lancaster), England, *Herstellung feiner Pulver, insbesondere für Leuchtschirme.* Das Leuchtmassenpulver, das aus einer oder insbesondere mehreren Fluorescenzsubstanzen, z. B. *ZnS* u. $CdWO_4$, besteht, wird in einem evakuierten Gefäß heftig geschüttelt u. bewegt. Man erhält dann ein gleichmäßiges, sehr feines Pulver. Die Leuchtmasse kann hierfür in eine enghalsige Glasflasche gebracht werden, die mit durchbohrtem Gummistöpsel u. Glasrohr für die Evakuierung verschlossen ist. (E. P. **451 717** vom 15/5. 1935, ausg. 10/9. 1936.) Fuchs.

P. Hemardinquer, L'oscillographe cathodique. Paris: Dunod 1936. (X, 239 S.) 45 fr.

IV. Wasser. Abwasser.

Panta S. Tutundžić, *Die elektrische Leitfähigkeit natürlicher Mineralwässer.* II. *Die Mineralwässer von Rogaška Slatina.* (I. vgl. C. **1934**. II. 3539.) Von 3 Quellen des untersuchten Mineralwassers (Rohitscher Sauerbrunnen) haben 2 F-Werte 8,93 u. 9,01, ihr ähnlicher Charakter ergibt sich auch aus der chem. Zus., die dritte Quelle hat F = 9,95 u. verschiedene Zus. u. Konz. Auch der Leitfähigkeitsverlust beim Kochen bis zur Konstanz der Leitfähigkeit u. die Änderung von F hierbei ist bei den beiden ersten Quellen anders als bei der dritten. Die Best. von F vor u. nach dem Kochen ermöglicht eine Kontrolle der Änderung von Mineralwässern u. ihrer Beeinflussung durch temporäre oder permanente Bestandteile, sowie eine Identifizierung u. Klassifizierung der Mineralwässer. (Bull. Soc. chim. Royaume Yougoslavie [jugoslaw.: Glassnik chemisskog Druschtwa Kralewine Jugosslawije] **6**. 205—15. 1935. Belgrad, Univ., Techn. Fak., Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie. [Orig.: serb.; Ausz.: dtsch.]) R. K. Müller.

Jindřich Brodil, *Über die Behandlung von Teichwasser mit Aluminiumsulfat.* Über eine W.-Reinigungsstation mittels $Al_2(SO_4)_3$. (Plyn, Voda zdravotní Technika **16**. 176—79. 1936.) Schönfeld.

Georges Brooks, *Reinigung von Abwässern kolloider Natur durch Papainase.* Papainase bewirkt rasche Proteolyse mit optimaler Wrkg. kurz unterhalb ihrer Abtötungstemp. von 90°. 5 kg Papainase von mittlerer Aktivität genügen, um 10 000 cbm kolloide Abwässer zu verflüssigen. Bericht über prakt. Verss. mit Abwässerproben (Tabelle). (Ann. Hyg. publ., ind. sociale [N. S.] **14**. 278—83. Mai 1936.) Groszfeld.

A. R. Tourky und **D. K. Bangham**, *Über kolloide Kieselsäure in natürlichen Wässern und ihre colorimetrische Bestimmung als „Silicomolybdat".* Bisher nahm man an, daß die Farbintensität bei der colorimetr. Best. der Kieselsäure nach Diénert u. Wandenbulcke (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **167** [1923]. 1487) nur der Konz. an molekulardisperser Kieselsäure proportional sei, während kolloide Teilchen keine Farbrk. geben sollten. Vf. stellt durch Ultrafiltrationsverss. fest, daß die von ihm untersuchten Wässer die Kieselsäure hauptsächlich in kolloiddisperser Form enthielten. Durch ein verhältnismäßig grobes Ultrafilter liefen die gelben „Silicomolybdatlsgg." fast farblos durch, sie enthielten also vermutlich größere Adsorptionskomplexe. Ein verd. dialysiertes Kieselsäuresol wird vor u. nach Peptisation mit Alkali durch Ultrafilter von verschiedener Durchlaufzeit filtriert. Die colorimetr. Best. des scheinbaren Kieselsäuregeh. der einzelnen Filtrate zeigt, daß durch die Alkalibehandlung die gesamte Kieselsäure zur Rk. gebracht wird, daß jedoch ein 200-Min.-Ultrafilter nur noch Spuren reaktionsfähiger Kieselsäure durchtreten läßt. Seewasser scheint peptisierend auf

Kieselsäuresole zu wirken. (Nature, London **138**. 587—88. 3/10. 1936. Abbassia, Cairo, Egyptian Univ.) Siehr.

P. W. Iljin, U. S. S. R., *Wasserreinigung*. Das W. wird der Wrkg. der ultrakurzen elektromagnet. Wellen, die z. B. zwischen den Platten eines Kondensators erzeugt werden, ausgesetzt. (**Russ. P. 47 944** vom 7/7. 1934, ausg. 31/7. 1936.) Richter.

Etablissements Phillips, Soc. An., Frankreich, *Ionen- und basenaustauschende Kohle*. C-haltige Stoffe, wie Holz, Lignit, Torf, Kork, Holzkohle, werden mit konz. H_2SO_4 (93—95%), rauchender H_2SO_4 (12—65% SO_3) oder SO_3HCl, unter Steigerung der Temp. bis auf etwa 150° behandelt. Die überschüssige H_2SO_4 wird dann durch Filtration entfernt u. die schwarze M. gewaschen. Diese meist sirupartige M. wird nun von indifferenten Trägern, wie Bimsstein, Porzellan, Chamotte, Ton, Kieselgur, akt. Kohle oder SiO_2-Gel, aufsaugen gelassen. Es können auch Formlinge unter Anwendung von Bindemitteln hergestellt werden. Nach Beladen solcher Massen mit Kationen oder Anionen wirken sie bei Berührung mit entsprechende Ionen enthaltenden Fll., insbesondere W., als Austauscher. So kann z. B. W. enthärtet werden. Weist dieses eine Sulfathärte von 2—3° u. eine Carbonathärte von 7—9 auf, so wird es nach Berührung mit solchen H_2-Ionen enthaltenden Massen bis auf ein $p_H = 3$ enthärtet. Sinngemäß können in dem W. durch Ionenaustausch bestimmte Salze eines Anions gebildet werden. (**F. P. 788 693** vom 12/4. 1935, ausg. 14/10. 1935. D. Priorr. 13/4. u. 8/8. 1934 u. 7/3. 1935.) Holzamer.

K. W. Schtschegolew, U. S. S. R., *Reinigung von sauren Abwässern*. Ausbldg. des Verf. nach Russ. P. 36920, darin bestehend, daß die mit Eisenspänen vorbehandelten Abwässer mit Cl_2 behandelt u. dann mit Flußwasser verd. werden. Das ausgeschiedene $Fe(OH)_3$ wird abfiltriert. (**Russ. P. 47 243** vom 14/7. 1934, ausg. 31/5. 1936. Zus. zu Russ. P. 36 920; C. 1936. II. 3712.) Richter.

V. Anorganische Industrie.

Robert H. Ridgway und **A. W. Mitchell**, *Schwefel und Pyrit*. (Vgl. hierzu C. **1936**. I. 3882.) Bericht 1935. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook **1936**. 895—914.) Pangritz.

N. Ljamin, *Versuche der Karakum- und Darwasin-Autoklavwerke zur Verwendung der Schwefelreste*. Bei der Verarbeitung der S-Erze werden in den genannten Werken nur 40—45% des darin enthaltenen S gewonnen. Vf. schm. die Rückstände mit sd. $CaCl_2$-Lsg. (Kp. ca. 120°), wobei 81—99% des S mit einem Reinheitsgrad von 91—99% gewonnen werden. Die Rückstände enthalten 3—4% S. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **9**. 653—54. 1936.) Bayer.

K. N. Ssamochwalow und **O. S. Koshuchowa**, *Bildung und Zerstörung der dreiphasigen Schwefelemulsionen. Zur physikalischen Chemie des Autoklavenprozesses zum Ausschmelzen von Schwefel*. Im Anschluß an die bereits C. **1936**. II. 948 referierte Arbeit, in der die Benetzbarkeit von Quarz, Gips u. Calcit durch S bestimmt wurde prüfen Vff. das Verh. von S, der unter Zusatz wechselnder Mengen obiger Stoffe von verschiedenem Feinheitsgrad in $MgCl_2$-Lsg. auf ca. 130° erhitzt wird. Mit Vergrößerung der Menge der Zusätze u. mit zunehmender Feinheit nimmt die Menge des regulin. ausgeschiedenen S ab. Weiterhin werden folgende Besonderheiten beobachtet: bei Quarz, der durch S schlecht benetzbar ist, bildet sich neben dem Regulus ein Haufwerk rundlicher Körner, eine „Makroemulsion" von S in W. Der am meisten durch S benetzbare Gips gibt am meisten feines Korn. Sowohl der Regulus als die feinen Körner sind von blasiger Struktur; es liegt also außer der Emulsion von S in W. eine Emulsion von W. in S vor. Calcit nimmt eine Mittelstellung ein. Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit der Theorie von Pickering, Schläpfer u. a. (vgl. J. chem. Soc. **113** [1918]. 522) für Emulsionen von W. u. Öl. Verss. mit Zusatz von Holzkohle (Emulsion W. in S) u. Quarz (S in W.) bekräftigen diese Anschauung. Bei Zusatz von Ba-Oleat wird aber auch bei Quarz u. Calcit eine Emulsion von W. in S erhalten. Zusätze hydrophiler Substanzen (Wasserglas, Eichenrindenextrakt, Tannin) wirken dagegen zerstörend auf die Emulsion von W. in S u. bewirken Abscheidung als Regulus oder Bldg. der technolog. weniger schädlichen Emulsion von S in W.

(Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **9**. 655—64. 1936.) Bayer.

C. W. Seibel und **H. S. Kennedy**, *Helium.* (Vgl. hierzu Kennedy u. Seibel, C. **1936**. I. 3883.) Bericht 1935. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook **1936**. 771—73.) Pangritz.

Bertrand L. Johnson und **B. H. Stoddard**, *Phosphate.* (Vgl. hierzu C. **1936**. I. 4193.) Wirtschaftsbericht 1935. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook **1936**. 931—45.) Pangritz.

—, *Neuere Arbeiten über die Bildung von Phosphatlagern und die chemische Natur der Rohphosphate.* (Vgl. C. **1929**. I. 2348.) Besprechung der Bldg.-Vorgänge der verschiedenen Phosphatlager mineral. Ursprungs u. der organ. (tier.) Ursprungs. Bzgl. der chem. Natur der Rohphosphate haben neuere chem.-physikal. Unters.-Verff. sowie Unterss. mit Röntgenstrahlen gezeigt, daß der wesentliche Bestandteil der Calciumphosphate (Rohphosphate u. Phosphorite) nicht Tricalciumphosphat, sondern Apatit, u. zwar in Form von Hydroxylapatit, ist. (Superphosphate **9**. 41—46. 61—70. 81—83. Mai 1936.) Luther.

Georges Vié, *Steinsalz-, Kali- und Magnasiavorkommen in Südwestfrankreich.* Derartige Vorkk. sind im wesentlichen in der Nähe der Pyrenäen festgestellt, aber anscheinend noch nicht in industriellem Umfang ausgenutzt. (Rev. Produits chim. Actual. sci. réun. **39**. 196—98. 15/4. 1936.) Drews.

Bruno Waeser, *Die chemische Auswertung der Kalisalze.* Vf. berichtet zusammenhängend über die Verarbeitung von Kalisalzen u. die neuen Verff. auf diesem Gebiet u. kommt zu dem Schluß, daß die deutsche Kaliindustrie noch Zukunftsmöglichkeiten besonders auf dem Gebiet der Nutzbarmachung der Mg-Verbb. u. des SO_4''-Geh. ihrer Rohsalze hat. (Chemiker-Ztg. **60**. 93—96. 1936.) Drews.

M. A. Novomeysky, *Chemikalien aus dem Toten Meer.* In metr. Tonnen ausgedrückt, enthält das Tote Meer schätzungsweise 2000 (Millionen t) KCl; 11000 NaCl; 22000 $MgCl_2$; 6000 $CaCl_2$ u. 980 $MgBr_2$. Im Liter W. (aus 175 Fuß Tiefe) wurden ermittelt 14,7 (g) KCl; 84,2 NaCl; 163,7 $MgCl_2$; 47,5 $CaCl_2$; 0,6 $CaSO_4$ u. 5,9 $MgBr_2$. Zur Gewinnung der Salze läßt man das W. in durch Erdwälle gebildeten Pfannen unter dem Einfluß der Sonnenwärme verdampfen. Es scheidet sich zunächst NaCl (Waschen mit W. ergibt ein Prod. von 99% Reinheit) u. danach Carnallit ab. Letzterer wird in Sylvinit oder durch Behandlung mit gekühltem Süßwasser in hochprozentiges KCl übergeführt. — An den Rohrleitungen wurden nennenswerte Korrosionen durch die Salzlauge nicht festgestellt. Auch die aus Speziallegierungen hergestellten Vakuumfilter arbeiten zufriedenstellend. (Chem. Trade J. chem. Engr. **98**. 213—14. 1936.) Drews.

A. D. Jegorow und **W. I. Nikolajew**, *Der Sodasee „Abalach" in Jakutien.* Die Sole des Abalachsees enthält neben NaCl hauptsächlich Na_2CO_3 u. $NaHCO_3$, während Sulfate fast völlig fehlen. Das Verh. verschieden konz. Sole beim Abkühlen wird untersucht u. in Form eines Zustandsdiagrammes wiedergegeben. Bis —4° scheiden sich je nach der Konz. Eis oder $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$ ab, dann bis —11,3° Kryohydrat. Bei —11,3° scheidet sich dann $NaHCO_3$ aus, u. bei —20,9° $NaCl \cdot 2\,H_2O$. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **9**. 665—69. 1936. Akad. der Wissensch. der U. d. S. S. R., Inst. f. allg. u. anorgan. Chemie.) Bayer.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Albert Hloch**, Bitterfeld), *Erzeugung von Sauerstoff durch thermische Zersetzung sauerstoffabgebender, brikettierter Massen.* In Mischungen mit einer Grundmasse aus Chloraten, Persulfaten u. dgl. u. feinverteilten Metallen oder Metallegierungen verwendet man zwecks Erzielung einer gleichmäßigen O_2-Entw. als Zusätze solche Stoffe, die ohne Zustandsänderung die überschüssige Rk.-Wärmemenge unter endotherm verlaufender stofflicher Veränderung verbrauchen; die stoffliche Veränderung des Zusatzes kann in einer H_2O-Abgabe bestehen u. besteht vorteilhaft in einer O_2-Abgabe; das Verhältnis zwischen Grundmasse u. Zusatzstoff wird derart geregelt, daß die zur Ingangsetzung der Rk. erforderliche Temp. während des Rk.-Verlaufs keine Steigerung erfährt. Geeignete Zusatzstoffe sind z. B. $NaBO_3 \cdot 4\,H_2O$, MgO_2, $KClO_4$, $Ca(OH)_2$. Beispiel: Es werden gemischt: $KClO_3$ 58%, Ferrosiliciumpulver 8%; Asbestfaser 7,2%, $CoCO_3$ 0,3%, MgO_2 3,5%, $KClO_4$ 23,0%. (**D. R. P. 636639** Kl. 12 i vom 28/5. 1930, ausg. 12/10. 1936.) (**Tschechosl. P. 51452** vom 24/1. 1929, ausg. 25/5. 1935.) Maas.

P. P. Budnikow und **E. I. Kretsch**, U. S. S. R., *Gewinnung von Schwefligsäureanhydrid aus Sulfaten.* Die Sulfate der Alkali oder Erdalkali werden bei 750—950° unter Zusatz von KCl, NaCl, $MnCl_2$, MnO_2, Na_2SO_4, Fe_2O_3, Eisenerz, $MgSO_4$ u./oder SiO_2 chloriert. Die aus SO_2, Cl_2 u. O_2 gebildeten Gase werden in feuerfesten Türmen mit W. gewaschen, wobei eine Mischung von H_2SO_4 u. HCl entsteht, die durch Dest. getrennt wird. (**Russ. P. 47 681** vom 15/10. 1935, ausg. 31/7. 1936.) Richter.

Shell Development Co., übert. von: **Ludwig Rosenstein**, San Francisco, Cal., V. St. A., *Verwertung von Schwefelsäure in wässerigen Lösungen.* Der H_2SO_4-Geh. wird dazu benutzt, um aus Sulfiden wie BaS H_2S frei zu machen. Der H_2S wird in bekannter Weise zu H_2SO_4 verarbeitet. Die anfallenden wl. Sulfate z. B. $BaSO_4$, werden zu Sulfiden reduziert u. wieder verwendet. (**A. P. 2 055 419** vom 14/10. 1935, ausg. 22/9. 1936.) Nitze.

Directie van de Staatsmijnen in Limburg, Heerlen, Holland, *Ammonsulfat.* Zur Erzielung grober Krystalle leitet man NH_3, gegebenenfalls im Gemisch mit W.-Dampf o. dgl., mit hoher Geschwindigkeit, z. B. 50—500 m) in die H_2SO_4 bzw. die saure Sulfatlsg. ein. Die Temp. des NH_3 bzw. des dieses enthaltenden Gasgemisches ist gleich oder größer als die der Fl. Das Gasgemisch wird mittels kleiner Öffnungen in die Fl. eingepreßt. — Das Verf. eignet sich auch zur Herst. von NH_4-Phosphaten, sowie von Carbonaten oder Dicarbonaten. — Hierzu vgl. z. B. F. P. 767 290; C. **1934**. II. 3159. (**Holl. P. 38 739** vom 18/11. 1933, ausg. 15/8. 1936.) Drews.

Pietro Leone und **Mario Bontà**, Palermo, Italien, *Ammoniumsulfat.* Eine Lsg. von $MgSO_4$ oder dieses enthaltenden Mineralien wird mit NH_3-Gas oder mit einer wss. NH_3-Lsg. behandelt. (**It. P. 322 115** vom 29/3. 1934.) Drews.

L. M. Batuner, U. S. S. R., *Herstellung von Phosphortrichlorid.* In ein geschlossenes Gefäß wird von unten geschmolzener gelber P eingeleitet u. gleichzeitig in einem solchen Abstande von der P-Oberfläche Cl_2 eingeführt, daß das Cl_2 nicht unmittelbar mit dem P, sondern mit dem bereits gebildeten PCl_3 in Berührung kommt. (**Russ. P. 47 291** vom 19/9. 1935, ausg. 30/6. 1936.) Richter.

I. W. Sarapulkin, U. S. S. R., *Herstellung von Wasserglas in fester, zum Beispiel kugeliger Form.* Eine Wasserglaslsg., die Soda enthält, wird durch ein Sieb in eine $CaCl_2$-Lsg. eingeführt. Die gebildeten Kügelchen werden nach einiger Zeit aus der Lsg. entfernt u. bei 60—100° getrocknet. Das Prod. findet bei der Herst. von *Wärmeisoliermassen* Verwendung. (**Russ. P. 47 292** vom 5/8. 1935, ausg. 30/6. 1936.) Richt.

Mathieson Alkali Works, Inc., New York, übert. von: **Robert B. McMullin**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Carbonaten aus Dicarbonaten.* Das feuchte Dicarbonat wird in ein h., inertes strömendes Gas eingeführt u. in dieser Zerstäubung durch weitere Erwärmung sowohl getrocknet, als auch in Carbonat verwandelt. Ein geeigneter Anteil der hierbei entstehenden Abgase wird im Kreislauf im Verf. benutzt. Insbesondere ist das Verf. auf $NaHCO_3$ aus der Ammoniaksodafabrikation anwendbar. Zeichnung hierzu. (**A. P. 2 055 084** vom 1/12. 1933, ausg. 22/9. 1936.) Nitze.

John Wesley Boss, Livingston, Mont., V. St. A., *Zerlegung von Natriumchromat.* Eine konz. Lsg. von Na_2CrO_4 wird dem ungeteilten Unterteil einer elektrolyt. Zelle zugeführt; aus dem Oberteil, der durch eine nichtleitende Querwand in einen Anoden- u. Kathodenraum getrennt ist, werden bei der Elektrolyse einerseits CrO_3, andererseits NaOH in reinem Zustand entnommen, da deren entstehenden Lsgg. speziell leichter sind als die Na_2CrO_4-Lsg. Hierfür wird eine Vorr. beansprucht. (**A. PP. 2 055 961** u. **2 055 962** vom 16/2. 1935, ausg. 29/9. 1936.) Nitze.

W. I. Wolfsson, U. S. S. R., *Herstellung von Soda.* Na-Zeolithe (Permutit) werden mit einer $Ca(HCO_3)_2$-Lsg. u. Meerwasser umgesetzt. Die erhaltene wss. Lsg. wird eingedampft u. die abgeschiedene Soda abgetrennt. (**Russ. P. 47 293** vom 5/10. 1934, ausg. 30/6. 1936.) Richter.

Hughes-Mitchell Processes Inc., übert. von: **Thomas A. Mitchell** und **Royal L. Sessions**, Denver, Colo., V. St. A., *Beeinflussung von Bariumsulfid, das zur Herstellung von Zinksulfid dienen soll.* Da gewöhnliches BaS in wss. Lsg. leicht in $Ba(OH)_2$ u. $Ba(SH)_2$ dissoziiert, u. eine solche Lsg. mit $ZnCl_2$ neben ZnS auch ZnO bildet, soll ein BaS verwendet werden, dem in wss. Lsg. NaCN zugesetzt ist. Auf 1000 Teile BaS soll nicht mehr als 1 Teil NaCN vorhanden sein. (**A. P. 2 050 802** vom 23/8. 1933, ausg. 11/8. 1936.) Horn.

Rumford Chemical Works, Rumford, übert. von: **Augustus H. Fiske**, Warren, und **Charles S. Bryan**, Providence, R. I., V. St. A., *Herstellung von Natriumalaun.* Reines $Al(OH)_3$ u. Na_2SO_4 werden in etwa gleichen Mengen gepulvert u. gemischt. Auf

je 1 Gewichtsteil der Mischung gibt man 3 Teile H_2SO_4 u. setzt das Prod. einer langdauernden Wärmebehandlung bei Tempp. von 640—1418° F aus, bis der Alaun entstanden ist. Das feingemahlene Prod. kann z. B. als Zusatz zu *Backpulvern* verwendet werden. Für die Wärmebehandlung wird eine besondere Vorr. beansprucht. (A. PP. **2 055 283** u. **2 055 284** vom 20/3. 1935, ausg. 22/9. 1936.) Nitze.

M. I. Terechow, U. S. S. R., *Herstellung von Aluminiumchlorid.* Kaolin wird in Mischung mit Kohle in einem Schachtofen unter Einleiten von Cl_2 erhitzt u. gleichzeitig zur Aufrechterhaltung der Rk.-Temp. von 1100—1200° O_2 eingeblasen. (Russ. P. **47 294** vom 3/4. 1935, ausg. 30/6. 1936.) Richter.

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

M. Priehäuszer, *Keramische und glastechnische Rohstoffe in Bayern.* (Z. dtsch. geol. Ges. **88**. 435—38. 30/9. 1936.) Platzmann.

A. Dietzel, *Die wichtigsten natürlichen Rohstoffe der Glas- und Emailindustrie.* Im Gegensatz zur Keramik sind die Hauptanforderungen in der Glas- und Emailindustrie folgende: 1. gleichbleibende Zus., 2. möglichst niedriger Geh. an Fe_2O_3 für farblose Gläser, 3. geeignete Körnung, 4. Kenntnis der chem. Zus. zur Berechnung des Versatzes u. Feststellung etwaiger störender Beimengungen. (Z. dtsch. geol. Ges. **88**. 425—28. 30/9. 1936.) Platzmann.

S. Hallsworth, *Neuzeitliche Tendenzen bei glasiger Emaillierung.* Vf. erörtert die großen Fortschritte auf dem Gebiet der Glasemaillierung im letzten Jahrzehnt unter besonderer Berücksichtigung der auf Mechanisierung des Betriebs abzielenden Tendenzen. Zunächst werden die Emails selbst behandelt u. auf die Bestrebungen, bleifreie, niedrig schm., säurefeste Emails zu erhalten, aufmerksam gemacht. Bei der Aufbereitung des zu emaillierenden Metalls werden insbesondere die Entfettung mit Trichloräthylen u. die chem. Reinigung (Na_2CO_3, NaOH, Na_3PO_4) berücksichtigt. Das Auftragen u. Trocknen des Emails (Sprühtrocknung), die heutigen Öfen u. die verbesserten Verff. der Betriebskontrolle werden ebenfalls erörtert. (Foundry Trade J. **55**. 279—82. 284. 8/10. 1936.) Platzmann.

H. E. Romine, *Eigenschaften und Herstellung von Blechen für Porzellanemaillierung.* (Enamelist **13**. Nr. 7. 16 — 19. 49. 1936. Res. Lab. Amer. Sheet & Tin Plate Co.) Platzmann.

Oskar Kerstan, *Rationelles und zweckmäßiges Trocknen von Emaillegranalien.* Vf. bespricht die Trocknung in Trommeln unter Verwendung der Abhitze. (Glashütte **66**. 711—12. 17/10. 1936.) Platzmann.

K. v. Stoesser, *Glas als deutscher Werkstoff im chemischen Apparatebau.* Glas kann bei entsprechender Berücksichtigung seiner mechan. Eigg. als Ersatz für Metallapparaturen dienen. Seine chem. Indifferenz u. Durchsichtigkeit machen es wertvoll für Rk.-Gefäße u. dgl. Vf. zeigt einige industrielle Anwendungen von gläsernen Rohrleitungen, Rk.-Gefäßen, Dest.-Kolonnen. (Chem. Fabrik **9**. 443—45. 30/9. 1936. Jenaer Glaswerk Schott u. Gen.) Röll.

Eric Preston und **W. E. S. Turner**, *Neue Untersuchungen über die Frage der Existenz von Verbindungen in geschmolzenem Glas.* Vff. diskutieren die Arbeit von Heidtkamp u. Endell (C. **1936**. I. 4345) u. sehen im Wechsel der Kurvenform der Temp.-Viscosität-Zus.-Kurven Anzeichen für die Existenz der Verbb. $Na_2O \cdot 2\,SiO_2$ u. $Na_2O \cdot SiO_2$. Auch die Form der D.-Zus.-Kurve für verschiedene Tempp. deutet auf derartiges hin. (J. Soc. Glass Technol. **20**. 144—51. Juni 1936. Sheffield, Univ. Dept. of Glass Technology.) Röll.

M. G. Tschernjak, **W. W. Erlandz** und **A. A. Gurewitsch**, *Der Einfluß gewisser Faktoren auf die Qualität der Erzeugnisse von Fensterglaswerken.* Vff. untersuchen den Einfluß von Gemengezus., Gleichmäßigkeit der Mischung, Art der Gemengespeicherung u. des Transportes zur Wanne, Wannenführung, Bedienung der Fourcault-Maschine u. Schnittarbeit auf die Ausbeute u. die Qualität des Fensterglases. (Keramik u. Glas [russ.: Keramika i Steklo] **12**. Nr. 6. 22—29. Juni 1936.) Röll.

E. O. Schulz, *Die Eigenschaften der Apparategläser.* Es werden zusammenfassend behandelt: Bearbeitbarkeit u. Bearbeitungstemp., Entglasung, Temp.-Festigkeit, chem. Beständigkeit, Oberflächenkräfte u. Formgebung, Glasspannung u. Glaskühlung, künstlich hervorgerufene Spannungen u. Brüche. (Glas u. Apparat **17**. 101 bis 103. 107—09. 119—20. 7/6. 1936.) Röll.

V. H. Fraenckel, *Verschmelzen von Pyrexglas.* Es wird ein Glas angegeben, welches sich eignet als Zwischenglas beim Verschmelzen verschiedener Glassorten. (Rev. sci. Instruments [N. S.] **7**. 395. Okt. 1936. Emporium, Pennsylvania, Hygrade Sylvania Corp.) Gottfried.

C. J. Koenig, *Verwendung von Syenit bei halbglasartigen Waren. I. a) Physikalische Eigenschaften unglasierten Porzellans und b) eine Syenit enthaltende Glasur.* (Vgl. C. **1936**. II. 2424.) Die untersuchten Nephelinsyenite schmolzen etwa 3 Kegel niedriger als Kalifeldspat. Der direkte Ersatz von Feldspat durch Syenit lieferte gesteigerte Glasbldg. Soweit Vergleiche möglich waren, waren Verwerfungen merklich u. Feuerschwindung etwas niedriger bei Syenit enthaltenden Massen, deren Absorptionsgrad der gleiche war wie der entsprechender feldspathaltiger Massen. Bruch- u. Elastizitätsmodul fallen etwa in den gleichen Bereich. Der Glasbldg.-Bereich der Syenitmassen verhält sich vorteilhaft gegenüber feldspathaltigen Massen. Syenitmassen besitzen größeren Expansionskoeff. Ein für Glasuren verwendeter Syenit lieferte zunächst versprechende Resultate. (J. Amer. ceram. Soc. **19**. 295—98. Okt. 1936. Columbus, Ohio State Univ., Engng. Exper. Stat.) Platzmann.

W. Steger, *Über opake Hartporzellanglasuren.* (Vgl. C. **1936**. II. 1594.) In einer Hartporzellanglasur der chem. Zus. 15% K_2O, 15% Al_2O_3 u. 75% SiO_2 wirken Berylliumoxyd, Zirkonoxyd u. Yttererden roh als Trübungsmittel im Porzellanglattbrand auf SK 14—15. Ausgeschmolzene Glasuren von emailartiger weißer Trübung erhält man durch den Ersatz von 5 u. 2,5% K_2O durch die erwähnten Oxyde. Vermutlich ergeben schon unter 2,5% liegende Mengen befriedigende Opazität. Gleiche %-Zahlen von Thoriumdioxyd machen die Glasur so schwer schmelzbar, daß sie im Glattbrand nicht glatt wird. Titandioxyd liefert mißfarbige graue Glasuren, Cerdioxyd bläht die Glasur blasig oder schaumig auf. Die opake Hartporzellanglasur wird, wenn man nur 6% ungebrannten Kaolin im Versatz verwendet, blanker, wenn man den Rest Kaolin als gebrannten Kaolin einführt, als wenn man Porzellanglattscherben der Glasur zusetzt. Von den getrübten Glasuren besitzt die mit 2,5% Berylliumoxyd die kleinste Wärmeausdehnung bei 600°. Die anderen getrübten Glasuren sind in ihrer Wärmeausdehnung der Glasur, in denen die trübenden Oxyde durch CaO ersetzt sind, größenordnungsmäßig gleich. Sämtliche blanken opaken Glasuren sind erheblich zähflüssiger im Porzellanglattbrand als die Glasur mit dem gleichen Geh. an CaO. Die reine Feldspatglasur ohne CaO ist ebenso zähfl. wie die getrübten Glasuren. Glasuren mit Cerdioxyd u. Yttererden leuchten im ultravioletten Licht mit charakterist. Farben hell auf. (Ber. dtsch. keram. Ges. **17**. 484—95. Okt. 1936. Berlin, Chem.-Techn. Vers.-Anst., Staatl. Porzellanmanuf.) Platzmann.

R. R. Sherrill, *Das Trocknen von Porzellanemails.* Erörterungen der einzelnen Verff. zum Trocknen von Emails. (Enamelist **13**. Nr. 12. 7—11. Sept. 1936.) Platzm.

R. Rieke, *Die Anforderungen der keramischen Industrie an die von ihr verwendeten Kaoline und Tone.* (Z. dtsch. geol. Ges. **88**. 417—24. 30/9. 1936. — C. **1936**. II. 671.) Platzmann.

I. S. Smeljanski, *Krystalline Quarzite als Rohstoff für die Dinasherstellung.* (Vgl. C. **1935**. II. 2422.) Bei der Herst. von Dinassteinen aus Quarzit werden zweckmäßig 2% CaO zugesetzt. Der Geh. an Feingut (unter 0,5 mm) soll etwa 50% betragen. Ein Zusatz von 25% Sand ist nicht nachteilig. Die Anwendung vorgebrannter Quarzite (30—50%) ist nicht zu empfehlen. Ein guter Mineralisator für die Umwandlung Quarz → Tridymit ist Gichtstaub (2%) oder Schweißschlacke (1,5—2%). Günstig wirkt ein Sirupzusatz von etwa 0,25%. Als Red.-Mittel soll man 1,5—2% Koks oder (besser) Holzkohle zusetzen. — Im Anschluß an die wissenschaftliche Unters. durchgeführte techn. Verss. zeigen, daß das Problem der Herst von Dinassteinen aus krystallinen Quarziten im wesentlichen gel. ist. (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wssesojusnogo Mendelejewskogo Ssjesda po teoretitscheskoi i prikladnoi Chimii] **2**. Teil 1. 483—99. 1935.) R. K. Müller.

P. P. Kusmenko, *Die Trockenpressung in der Industrie der feuerfesten Schamotteprodukte.* Durch Trockenpressung lassen sich aus den plast. feuerfesten Tonen des Tschassow-Jargebietes Schamottewaren von hoher D. u. mechan. Festigkeit herstellen; die Hitzebeständigkeit kann durch Erhöhung des Schamottegeh. oder Erniedrigung des Druckes (auf 150 kg/qcm) oder durch geeignete granulometr. Zus. der Schamotte verbessert werden. Der optimale Feuchtigkeitsgeh. der M. beträgt 7—8%, bei Massen mit nur 20—30% Ton kann er bis auf 5% heruntergehen. Für Prodd. von hoher D. verwendet man zweckmäßig eine Schicht von 50% Ton u. 50% Schamotte, u. zwar

letztere in folgender Kornzus.: 4—2 mm 43%, 2—0,5 mm 23%, unter 0,5 mm 34%. (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wsesojusnogo Mendelejewskogo Ssjesda po teoretitscheskoi i prikladnoi Chimii] **2**. Teil 1. 466—72. 1935.) R. K. Müller.

R. H. H. Pierce und **J. B. Austin**, *Ein Vergleich der thermischen Ausdehnung von gebrauchten Silicasteinen aus einer isolierten und einer unisolierten Ofendecke (offener Herd).* Es wurde die lineare therm. Ausdehnung gebrauchter Silicasteine im isolierten u. nicht isolierten Zustande über den Bereich von 20—600° bestimmt. Hinsichtlich der nicht isolierten Steine ergaben sich zwei prägnante Ausdehnungsänderungen zwischen den Zonen. Die erste erfolgt an der Grenze der Eindringtiefe von Fe_2O_3, die an der Stelle liegt, deren vorherrschende Temp. beim Betrieb 1100° betrug; dieses ist die eutekt. Temp. im System CaO-FeO-SiO_2. Die zweite Änderung erfolgte an der Stelle, an der eine Temp. von 1470° — untere Grenze des Stabilitätsbereiches von Cristobalit — vorherrschte. Beide Änderungen fußen auf einer ungleichmäßigen Verteilung von Cristobalit im Stein. Die Temp. des isolierten Steins lag über 1100°, so daß nur eine therm. Ausdehnungsänderung feststellbar war. Die Lage der Ausdehnungsänderungen fällt offenbar mit den oft bei solchen Steinen beobachteten Schwächezonen zusammen. Es besteht keine große Gefahr bedenklicher Aussplitterungen, so lange die Ofendecke heiß bleibt; eine solche tritt erst beim Abkühlen ein, besonders sobald die Temp. unter 300° fällt. Die Temp.-Verteilung in dem im Gebrauch befindlichen Stein ist aus einer Unters. der Zus. u. Struktur des Steins abgeleitet worden. (J. Amer. ceram. Soc. **19**. 276—87. Okt. 1936. Kearny, New Jersey, U. S. Steel Corp., Res. Lab. Lincoln Highway.) Platzmann.

Michel J.-M. Jaspers, *Die Konstitution des Portlandzements und die Entwicklung seiner technischen Eigenschaften.* Der Aufbau u. die Eigg. der Zemente werden unter besonderer Berücksichtigung u. Angabe der mineralog. Eigg. der Klinkermineralien u. der heterogenen Gleichgewichte in den Mehrstoffsystemen dargestellt. (Rev. Matériaux Construct. Trav. publ. **1936**. 127—29. 148—52. 178—82. 201—06.) Gron.

H. F. McMurdie und **Herbert Insley**, *Untersuchungen an dem Vierstoffsystem CaO-MgO-$2\,CaO \cdot SiO_2$-$5\,CaO \cdot 3\,Al_2O_3$.* Vierstoffverbb. treten im System CaO-MgO-C_2S-C_5A_3 nicht auf. Die Grenzen der Felder primärer Ausscheidung im Diagramm von Rankin u. Wright werden durch MgO-Zusatz nur verschoben. Ist MgO in portlandzementähnlichen Mischungen in einer Menge von über 5—10% vorhanden, so wird Periklas als primäres Ausscheidungsprod. gefunden. Das Eutektikum C_3A-C_5A_3-C_2S-MgO liegt bei 1295 ± 5° u. hat die folgende Zus.: 5% MgO, 5% SiO_2, 41,5% Al_2O_3, 48,5% CaO. Die Zus. eisenoxydfreier Portlandzemente liegt im Tetraeder mit den Ecken C_2S, C_3A, MgO, C_3S. Es beginnt daher die Bldg. von Sinterschmelze in diesen Mischungen nicht bei der Temp. des quaternären Eutektikums von 1280°, sondern erst bei 1380 ± 5°. Bei dieser Temp. ist die Sinterschmelze im Gleichgewicht mit C_3S, C_2S, C_3A u. MgO. Die Zus. für dieses Gleichgewicht lautet: 5,5 (5,5)% MgO, 7,5 (7,0)% SiO_2, 34,0 (33,5)% Al_2O_3, 53 (54)% CaO. Die in Klammern beigesetzten Zahlen geben die Zus. des Gleichgewichts der 4 festen Phasen C_3S, CaO, C_3A u. MgO mit der Sinterschmelze bei 1395 ± 5° an. Je höher der Tonerdegeh. der Mischungen ist, um so geringere MgO-Konzz. sind für die primäre Ausscheidung von Periklas notwendig. (J. Res. nat. Bur. Standards **16**. 467—74. Mai 1936.) Elsner v. Gronow.

L. Krüger, *Heißer Zement.* Heißer Zement mit einer Temp. bis zu 72° lieferte Kurzementmörtel mit einer Temp. bis zu 32°. Die Bindezeit u. Portlandzemente wurde durch diese Temp.-Erhöhungen nicht merklich verändert. Die Temp. beim Erhärten hat auch auf das Bestehen der Kochprobe keinen Einfluß. Mörtel- u. Betonfestigkeiten waren für h. Zement im Mittel dieselben wie für Zement von 20°. (Zement **25**. 741—43. 22/10. 1936.) Elsner v. Gronow.

Heß, *Tendenzen in der Herstellung von Portlandzementspezialsorten.* Zur Kennzeichnung der verschiedenen Typen heute handelsüblicher Portlandzemente wird der Quotient $(C_3S + C_2S) : (C_3A + C_4AF)$ benutzt, der bei hochwertigen Zementen den Betrag 3,5 jedenfalls überschreiten soll, bei Straßenbau- u. Wasserbauzementen aber nur ~3,5 ist. Der Quotient $C_3S : C_2S$ soll bei den hochwertigen Zementen ebenfalls >3,5 sein, bei den Straßenbau-, Wasserbau- u. Massivbauzementen aber <3,5, bis herab zu ~0,33. Ein Zement mit 20% C_3S, 20% C_4AF u. 60% C_2S ist z. B. ein typ. Zement für Massenbauwerke (Talsperren). Noch kleinere C_3S-Gehh. ergeben einen hydraul. Modul unter 1,7, diese Zemente entsprechen dann nicht mehr den Anforderungen der deutschen Normen für Portlandzement u. neigen zum Zerrieseln unter

Bldg. von γ-$2\,CaO \cdot SiO_2$, das keine hydraul. Eigg. besitzt. Der durch die deutschen Normen von 1877 festgesetzte kleinste hydraul. Modul von 1,7 bezeichnet auch heute noch zuverlässig die Grenze der Herst.-Möglichkeit von Spezialzementen mit kleiner Abbindewärme. (Zement **25**. 757—60. 29/10. 1936.) Elsner v. Gronow.

M. A. Reschetnikow, *Der kolloidchemische Charakter der gemischten Baumaterialbindemittel und eine Methode zur Bestimmung der optimalen Verhältnisse der sie zusammensetzenden Komponenten.* Zur Prüfung der Festigkeit von zusammengesetzten Bindemitteln der Baumaterialien wurde verschiedentlich versucht, die langwierige direkte Festigkeitsprüfung durch andere Schnellmethoden zu ersetzen. Aus dem krit. Vergleich dieser Methoden u. verschiedenen angegebenen Erklärungen des Erhärtungsvorganges der Bindemittel sowie aus eigenen Beobachtungen über die Beeinflussungen der Festigkeit durch äußeren Druck, Konz. der dispergierten festen Teilchen u. Einführung von verschiedenen Zusätzen läßt sich ableiten, daß die Oberflächeneigg. der einzelnen Komponenten des Bindemittels, die in der konz. Suspension zur Auswirkung kommen, wie folgt charakterisiert sind: 1. die zusammengesetzten Bindemittel bilden immer ein Gemisch grobdisperser Komponenten; 2. besteht eine unbedingte Voraussetzung, daß die Oberflächen einzelner Komponenten nach dem Benetzen mit W. durch Ladungen verschiedenen Vorzeichens belegt werden [durch die Methode der Elektroosmose wurden zwei Reihen der als Komponenten benutzten Stoffe aufgestellt: a) positiv geladene Stoffe: Portlandzement, Kalk, Gips u. hydraul. Kalk; b) negativ geladene Stoffe: Tripel, Tone, geglühte Tone, Kalkmergel u. Schlacke der Moskauer Kohle]; 3. bei der Zubereitung der konz. Suspensionen solcher zusammengesetzter Bindemittel erfolgt eine gegenseitige Koagulation, die die erhaltenen Agglomerate in einen dem isoelektr. Punkt nahen Zustand versetzt; 4. das Verhältnis der Komponenten, bei dem die konz. Suspension dem isoelektr. Punkt sehr nahe kommt, entspricht dem Maximum der Haftfestigkeit der dispergierten Teilchen u. wird unmittelbar nach der Best. des Minimums für den reziproken Wert des Grades der gegenseitigen Verdichtung gemessen. (Die gegenseitige Verdichtung ist das Verhältnis der D. des erhaltenen Baumaterialbindemittels zu der Summe der DD. der einzelnen Komponenten.) Dieses Verhältnis bestimmt auch unabhängig von den physikal. Bedingungen während des Erhärtungsvorganges das Maximum der Festigkeit für das Ende der Erhärtung; 5. der Erhärtungsvorgang u. die Zunahme der Festigkeit sind durch die zeitliche Chemosorption bedingt. Die quantitative Grenze der Chemosorption oder die Bldg. neuer chem. Verbb., die die zeitliche Festigkeitssteigerung hervorrufen, ist durch Oberflächeneigg. der beteiligten Komponenten bestimmt; 6. als Folgeprozeß wird die Bldg. von Mikrokrystallen als wahrscheinlich angenommen. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **1**. 525—39. 1935.) v. Füner.

Oliver Bowles und **R. W. Metcalf**, *Gips.* (Vgl. hierzu Tyler, C. **1936**. I. 4199.) Bericht 1935. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook **1936**. 849—56.) Pangritz.

Oliver Bowles und **A. T. Coons**, *Kalk.* (Vgl. hierzu C. **1936**. I. 4199.) Bericht 1935. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook **1936**. 857—65.) Pangritz.

Rudolf Barta, *Über aus Gips und Kalk bereitete Baustoffe.* Mit *Sadrit* wird ein aus 60% gelöschtem Kalk u. 40% Gips bereiteter Modellierzement bezeichnet. Am geeignetsten sind Gemische aus 30% Gips, 60% gelöschtem Kalkpulver u. 10% weißem Portlandzement. (Stavivo **17**. 281—83. 1936.) Schönfeld.

Hugo Ippach, *Studien zur Frage der Kalksandleichtsteine.* I. Nach Diskutierung der bisherigen Verff. zur Herst. von Kalksandleichtsteinen hat der Vf. Verss. unternommen, ein neues Verf. auszuproben, das in der Bereitung gießförmiger Massen aus Kalk u. aus den feinsten Körnungen hochdruckfester Silicate (Sandmehle, silicatreiche Mineralmehle) besteht. Es kommt also auf eine Mineralmikrokörnung heraus. Diese Massen haben nach dem Erhärten im Gegensatz zu den früheren Verff. den Vorzug, besonders geringes Raumgewicht u. große Festigkeit zu verbinden. (Tonind.-Ztg. **60**. 1049—51. 1062—64. 22/10. 1936.) Platzmann.

Oscar Knapp, *Die Überwachung der beim Glasschmelzen verwendeten Thermoelemente.* Vorschriften zur Eichung neuer u. zur Kontrolle in Gebrauch befindlicher Thermoelemente. (Glashütte **66**. 652—54. 19/9. 1936.) Röll.

M. G. Ammon, *Beschleunigte Prüfungen von Porzellanemail auf Witterungsbeständigkeit.* Die Prüfung erfolgte im Dauervers. mittels Lichteinw. u. Berieselung. Porzellanemails erwiesen sich als sehr gut widerstandsfähig, während Lacke, Asphalt

usw. schnell unter der angewendeten Einw. zers. wurden. (Enamelist **12**. Nr. 9. 8—10. 1935. Ferro Enamel Corp.) PLATZMANN.

A. A. Pirogow, *Zur Frage der Genauigkeit der üblichen Methode der Festigkeitsbestimmung feuerfester Produkte.* Bei Schamotte-, Quarzschamotte- u. Dinassteinen kann man aus der Druckfestigkeit nicht auf die Art der Herst., den Ort der Probenahme u. die Druckrichtung beim Vers. schließen. Feuerfeste Materialien sollen in Würfeln von gleichen, parallelen Oberflächen der mechan. Prüfung unterworfen werden. Als Zwischenlage verwendet man Pappe, muß aber stets die Proben abschleifen. Die Druckfestigkeitsprüfung zeigt keinen Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **4**. 1484—92. Dez. 1935. Charkow, Ukrain. Inst. f. feuer- u. säurefest. Mat.) R. K. MÜLLER.

Gordon R. Pole und **D. G. Moore**, *Prüfung von feuerfesten Stoffen auf die korrodierende Wirkung von Phosphatschlacken im elektrischen Ofen.* Es wurde ein neues Verf. entwickelt, um das Verh. von feuerfesten Stoffen gegen die Einw. geschmolzener Phosphatschlacke bei 1450° zu prüfen. Die Schlacke war im wesentlichen ein Monocalciumsilicat. Die Prüfsteine besaßen folgende Abmessungen: 34,3 × 11,4 × 6,4 cm. Ein ölgefeuerter, kesselartiger Ofen von 61 cm Durchmesser u. 30,5 cm Tiefe gestattete die gleichzeitige Prüfung von 4 Steinen, die von einer SiC-Abdeckung 6,4 cm tief in das geschmolzene Schlackenbad eintauchten. Der Grad der Korrosion wurde gemessen durch Best. der Vol.- u. Gewichtsverluste der feuerfesten Steine. Nach der Prüfung wurden verschiedene Steine auch petrograph. untersucht. Siliciumcarbidsteine bewährten sich am besten, Silicasteine lieferten die größten Schwankungen in den Ergebnissen. Magnesitsteine neigten dazu, infolge Schlackenabsorption u. geringer Zugfestigkeit, an der Schlackenlinie abzubrechen. Sowohl saure wie bas. feuerfeste Stoffe widerstanden dem Angriff geschmolzener Phosphatschlacke recht gut. Die chem. Zus. eines feuerfesten Stoffes ist hinsichtlich des Widerstandsvermögens von Bedeutung, wenn die Porosität groß ist. Dagegen ist die letztere wichtig, wenn die Zus. weniger geeignet ist, um dem Angriff Widerstand zu leisten. Die Vol.-Abnahme ist ein besserer Maßstab für den Grad des Schlackenangriffs als der Gewichtsverlust eines feuerfesten Materials, wenn dieses eine große Schlackenmenge absorbiert. Petrograph. Unterss. der Kontaktzonen zwischen Prüfstein u. Schlacke dienen dazu, zu erklären, warum gewisse Steinarten besser als andere dem Schlackenangriff Widerstand leisten. (J. Amer. ceram. Soc. **19**. 259—70. Okt. 1936. Wilson Dam, Alabama; Fertilizer Works, Tennessee Valley Authority.) PLATZMANN.

Forster dee Snell und **Kurt W. Haeseler**, *Beschleunigtes Verfahren zur Bestimmung der Abschleiffestigkeit.* Es wurde ein App. konstruiert, der geeignet ist, die Verschleißfestigkeit von Travertin u. künstlichem Travertinfußboden vergleichend zu bestimmen. Ein an einem hin- u. herarbeitenden Arm befestigter SiC-Block wurde mit 3000 g belastet u. mit 30 Touren/Min. betrieben. Nach Abschleifen der Oberflächenhaut wird ein stetiges Abnutzungsmaß durch die feinen Staubteilchen des zu prüfenden Steins als tatsächliches Schleifmittel erhalten. Der SiC-Block kommt mit dem Stein nicht in Berührung. In gewissen Abwandlungen ist das gleiche Prinzip auch verwendbar für Glastafeln u. für die Prüfung der Wirksamkeit von Zahnpasten hinsichtlich ihrer Fähigkeit, Zahnschleim zu entfernen. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **8**. 191—94. 15/5. 1936. Brooklyn, N. J., Foster D. Snell Inc.) PLATZMANN.

P. I. Bankowski, U. S. S. R., *Schleifmittel.* Karborundumpulver wird mit einer $CuSO_4$-Lsg. u. gepulverter Kreide vermischt. (**Russ. P. 47 763** vom 21/6. 1935, ausg. 31/7. 1936.) RICHTER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Schleifmittel*, dad. gek., daß sie als Bindemittel Kondensationsprodd. aus Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid u. Verbb. der allgemeinen Formel R^1—CHOH—X—R^2 enthalten, worin X eine der Gruppen —CH_2—CHOH—, —CH·Alkyl—CHOH— oder CH_2—CH=CH—, R^1H oder einen aliphat. KW-stoffrest, R^2H oder einen aliphat. Esterrest darstellen kann u. R^1 u. R^2 gegeneinander ausgetauscht sein können. — Z. B. trägt man eine 40%ig. Lsg. eines Ricinusöl-Maleinsäurekondensationsprod. in Toluol auf eine Papierbahn auf, läßt das Lösungsm. verdunsten, streut SiC-Körner auf, erwärmt die Bahn bis zum Einsinken der Körner u. härtet 15 Stdn. bei 130°. Versetzt man die Lsg. mit 2% Benzoylsuperoxyd oder 1% monomerem Styrol, so kann die Härtezeit verkürzt werden. Auch zur Herst. von Schleifscheiben ist das Bindemittel geeignet. (**F. P. 777 162** vom 13/8. 1934, ausg. 13/2. 1935. D. Prior. 12/8. 1933.) SARRE.

Paavo Kopra, Viipuri, Finnland, *Schleifmasse für Rasiermesser.* Die M. enthält 75—90 (%) Zement, 5—20 Schmirgelpulver u. 5 Wasserfarbe. Zu dem Gemisch gibt man die zum Gießen erforderliche Menge dest. W. (**Finn. P. 17124** vom 5/9. 1934, ausg. 25/9. 1936.) Drews.

Carborundum Co., Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Herstellung poröser Schleifkörper.* Zum Porösmachen der Schleifkörper wird körniger Koks verwendet, welcher herausgebrannt wird. Beispielsweise wird eine Mischung aus 85 (Teilen) Schleifkörnern, 15 eines verglasenden Bindemittels, 15 körnigem Koks u. 2 eines organ. Bindemittels verformt u. bis zur Verglasung des anorgan. Bindemittels gebrannt. (**E. P. 448 454** vom 7/12. 1934, ausg. 9/7. 1936. A. Prior. 8/12. 1933.) Hoffmann.

Vita-Zahnfabrik G. m. b. H., vorm. Dr. Hiltebrandt Zahnfabrik, Essen, *Herstellung von gebrannten Zahnfüllungen* aus schwindungsfreier Porzellanmasse mit hochschmelzbaren Bestandteilen, auf die eine Schicht aus durchscheinendem u. gefärbtem Füllungsporzellan mit einer Pt-Ir-Einlage aufgebrannt ist. (**Schwz. P. 184 418** vom 22/5. 1935, ausg. 17/8. 1936. D. Prior. 25/4. 1935.) Schindler.

Seasholtz and Sons, Inc., übert. von: **John M. Seasholtz**, Reading, Pa., V. St. A., *Krystallmuster auf Porzellan.* Die emaillierte Porzellanfläche wird mit einer Lsg. von Krystallbildnern, wie Naphthalin, Phthalsäureanhydrid u. Acetamid vornehmlich in Amylacetat bestrichen. Als Verdickungsmittel wird Nitrocellulose zugesetzt. Nach dem Trocknen wird die Krystalle enthaltende Schicht gefärbt. (**A. P. 2 043 449** vom 18/10. 1934, ausg. 9/6. 1936.) Brauns.

Chicago District Electric Generating Corp., Hammond, Ind., übert. von: **Charles F. Ramseyer**, Chicago, Ill., V. St. A., *Herstellung temperaturwechselbeständiger keramischer Gegenstände.* Flugasche aus Staubkohlenfeuerungen wird in Ggw. von O_2 zur Verbrennung des in ihr noch enthaltenen C erhitzt, mit W. ausgelaugt u. mit einem keram. Bindemittel (Ton), welches 4—5% Bentonit enthält, vermischt. Die M. wird verformt u. gebrannt. (**A. P. 2 055 706** vom 6/6. 1932, ausg. 29/9. 1936.) Hoffmann.

Magnesital G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung temperaturbeständiger, feuerfester Körper.* Feuerfeste Stoffe, wie Magnesit, von verschiedener Korngröße werden mit 2—6% feingemahlenen anderen feuerfesten Stoffen (Chromerz, Cr_2O_3, Manganerz, Talk o. dgl., Ton jedoch ausgenommen) vermischt, worauf die M. verformt u. gebrannt wird. Die Mengen des Grundstoffes mit Korngrößen über 0,8 mm, 0,1—0,8 mm u. unter 0,1 mm sollen sich wie 5 : 2 : 3 verhalten. Beispielsweise wird Magnesit, von dem 60% eine Korngröße über 1 mm, 25% eine solche unter 0,1 mm u. 15% ein zwischen diesen Grenzen liegendes Mittelkorn enthalten, mit 5% Chromerzpulver vermischt. (**F. P. 802 518** vom 3/3. 1936, ausg. 7/9. 1936. D. Prior. 19/3. 1935.) Hoffmann.

Magnesit-Industrie Akt.-Ges., Tschechoslowakei, *Herstellung temperaturwechselbeständiger, chromerzhaltiger Magnesitsteine.* Der Chromerzzusatz zu der Magnesitmasse soll 10—30%, vorzugsweise 20—30% betragen. Beispielsweise werden 10 (Teile) Chromerzpulver von 0—0,25 mm Korngröße, 25 Magnesitpulver von 0—0,25 mm Korngröße, 10 Chromerz von 0,8—3 mm Korngröße u. 55 Magnesit von 0,8—3 mm Korngröße vermischt, worauf die M. geformt u. gebrannt wird. Das gleiche Ergebnis ist auch zu erhalten, wenn größere Chromerzmengen (50—90%) mit Magnesit vermischt werden, sofern diese im wesentlichen in grober Korngröße angewendet werden. Eine solche M. besteht beispielsweise aus 70% Chromerz von 1—2,6 mm Korngröße, 5% Magnesit von 1—2,6 mm u. 25% Magnesitpulver kleiner als 0,15 mm. (**F. PP. 800 521** u. **800 522** vom 10/1. 1936, ausg. 7/7. 1936. Oe. Prior. 10/1. 1935.) Hoffm.

Lucien Paul Basset, Frankreich, *Reinigen von Zementdrehrohröfen oder ähnlichen Schmelzöfen.* Um eine Verstopfung von Zementdrehrohröfen durch Festbacken von Brenngut an den Ofenwandungen zu verhindern, wird gleichzeitig mit dem in den Ofen zur Heizung eingeblasenen Kohlenstaub feinverteilte SiO_2 oder Ton in Mengen von 10—30% eingeführt. (**F. P. 801 491** vom 1/2. 1936, ausg. 5/8. 1936.) Hoffmann.

Edmonson Spencer, Calcutta, Britisch Indien, *Behandeln von unreinem Kalkstein zur Herstellung eines für die Zementerzeugung geeigneten Ausgangsstoffes.* Unreiner Kalkstein, welcher nicht mehr als 10% SiO_2 enthält, wird gebrannt. Die gröberen Teile des Brenngutes, welche im wesentlichen die SiO_2-haltigen Verunreinigungen enthalten, werden durch Aussieben o. dgl. von den feineren Bestandteilen getrennt. Letztere werden für die Zementherst. benutzt. (**Ind. P. 22 175** vom 10/9. 1935, ausg. 25/7. 1936.) Hoffmann.

Fuller Co. (Erfinder: **Charles Haskins Breerwood**), Pa., V. St. A., *Behandeln von unreinem Kalkstein zur Herstellung eines für die Zementerzeugung geeigneten Rohstoffes.* Unreiner Kalkstein mit wechselndem Kalkgeh. wird zerkleinert. Die gröberen Anteile, welche im wesentlichen die Verunreinigungen enthalten, werden von den feineren getrennt. Diese gröberen Teile werden nunmehr einer Schaumflotation unterworfen, durch welche die stärker verunreinigten Kalkteile von den reineren getrennt werden. Letztere werden mit den eingangs gewonnenen feinen Bestandteilen des Zerkleinerungsgutes wieder vereinigt. (**Ind. P. 22 395** vom 25/11. 1935, ausg. 1/8. 1936, u. **Aust. P. 23 601/1935** vom 19/7. 1935, ausg. 13/8. 1936. A. Prior. 24/7. 1934.) Hoffmann.

Soc. an. John Cockerill, Seraing, *Herstellung von Hüttenzement* durch gemeinsames Vermahlen von Zementklinker, Hochofenschlacke, Gips u. bis zu 12% Erdalkalisulfaten. (**Belg. P. 406 709** vom 8/12. 1934, ausg. 27/4. 1935.) Hoffmann.

George Witty, Long Island City, N. Y., V. St. A., *Schlackenzement*, bestehend aus einem Gemisch aus 100 (Teilen) feingemahlener Hochofenschlacke, 20 CaO, 10 calciniertem Bauxit, 5 Feldspat, 3 $CaCl_2$ u. 2 $MgSO_4$. (**A. P. 2 049 881** vom 26/9. 1935, ausg. 4/8. 1936.) Hoffmann.

Andrew Hartvedt, Kansas City, Mo., V. St. A., *Überzugsmasse für Zementgegenstände*, bestehend aus 100 (Teilen) Portlandzement, 4 Na-Phosphat, 6 $CaCl_2$ u. einer hinreichenden Menge W., um die M. zu verflüssigen. (**A. P. 2 048 932** vom 7/9. 1935, ausg. 28/7. 1936.) Hoffmann.

James Francis Dodd, St. Keyne, England, *Wasserdichtmachen von Zementgegenständen.* Die Oberflächen dieser Gegenstände werden mit einer alkoh. Seifenlsg. behandelt, welche in die Poren eindringt u. mit dem Kalk der Zementkörper unter Bldg. unl. Prodd. in Rk. tritt. (**E. P. 453 289** vom 16/4. 1935, ausg. 8/10. 1936.) Hoffmann.

Peter Mc Cue, Bridgnorth, England, *Mörtelmischung*, bestehend aus 1 (Teil) Sand, 2 Zement u. 4—56 Asche aus Haushaltungen. (**E. P. 449 961** vom 10/1. 1935, ausg. 6/8. 1936.) Hoffmann.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **Sydney Kerr Smith**, Liverpool, England, *Gipsmörtel*, bestehend aus gebräuchlichen Baugipsarten, die einen Zusatz von chloriertem Naphthalin, vorzugsweise in Form einer wss. Dispersion, enthalten. Dieser Zusatz soll den Gips widerstandsfähig gegen Ungeziefer machen. (**E. P. 447 753** vom 23/10. 1935, ausg. 25/6. 1936.) Hoffmann.

Alberto Godi di Godio, Rom, *Herstellung einer Mörtelmischung für Straßenbauzwecke* unter Verwendung von gepulvertem Glas als Füllstoff für gebräuchliche Zementmischungen. (**It. P. 290 888** vom 16/5. 1930.) Hoffmann.

Lars R. Jorgensen, Berkeley, Cal., V. St. A., *Masse zum Ausfüllen von in natürlichem oder künstlichem Gestein entstandenen Kontraktionsfugen.* Die Fugen werden zuerst mit einer Wasserglaslsg. behandelt u. hierauf mit einem aus Gips u. Portlandzement bestehenden plast. Mörtel ausgefüllt. (**A. P. 2 053 562** vom 27/4. 1935, ausg. 8/9. 1936.) Hoffmann.

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

A. I. Schereschewski und **B. S. Rosenberg**, *Fragen der Herstellung von konzentrierten Phosphordüngemitteln auf der Basis von thermischer Phosphorsäure.* Die Gewinnung von H_3PO_4 nach dem Hochofenverf. als Grundlage der Herst. von P-haltigen Düngemitteln wird kurz besprochen. (Z. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] **13**. 893—97. Aug. 1936.) Bayer.

H. H. Zimmerley, *Neuerungen in der Düngerverwendung.* Sammelbericht über Al-Giftigkeit, Bodenneutralisation, Verwendung von Spurenelementen u. Schnellverff. zur Boden- u. Pflanzenanalyse. (Amer. Fertilizer **85**. Nr. 4. 5—7. 24—26. 22/8. 1936. Norfolk [Virg.].) Grimme.

R. M. Smock, *Physiologische Untersuchungen mit Calciumcyanamid und seinen Zersetzungsprodukten.* Bericht über Düngungsverss. bei Tomatenpflanzen, Pfirsich- u. Apfelbäumen. Vom 2.—5. Tage nach einer Düngung mit Calciumcyanamid bemerkt man einen Anstieg des NH_3-Geh. der Wurzeln, welcher um so größer ist, je höher der Geh. des Bodens an kolloidaler oder organ. Substanz ist. Gleichzeitig beobachtet man ein Ansteigen des Nitratgeh. Harnstoff wird als direkte N-Quelle ausgenutzt. Im Original in Tabellen Bericht über die Wrkg. steigender Gaben von Kalkstickstoff, Dicyandiamid, Guanidin u. Guanylharnstoff u. die Grenzen der auftretenden Schädigungen. Cyanamidschäden werden durch Beigabe von Nitrat erhöht. Ca-Bentonit

begünstigt die schnelle Umwandlung von Cyanamid in Harnstoff. Einzelheiten im Original. (Ohio agric. Exp. Stat. Bull. **555**. 42 Seiten. 1935.) Grimme.

F. A. Wyatt und **A. Leahey**, *Aktive Kohle als Düngemittel.* Düngungsverss. mit „Phoska-Elsyn", einem akt. Kohle enthaltenden Phosphatdünger (7% organ. Substanz, 15% in 5%ig. Citronensäurelsg. l. P_2O_5, 1,5% MgO, 0,5% N, 18% CaO) ergaben die Minderwertigkeit des Prod. gegenüber Düngermischungen mit gleichem Nährstoffgeh. (Sci. Agric. **17**. 1—10. Sept. 1936. Edmonton [Alberta].) Grimme.

Robert Pawlik, *Zweijährige Düngungsversuche zu Hafer.* Bei Anbau von Hafer nach 4-jähriger Wechselwiese erbrachte Superphosphat + Jauche den höchsten Mehrertrag, dann folgten mit erheblichem Abstand Superphosphat + 40%ig. K, Stallmist als Kopfdünger, sowie Nitrophoska (alle fast gleich) u. weitaus als letzter untergebrachter Stallmist. In einem weiteren Vers. wirkte Superphosphat + K günstiger als Thomasmehl + K. Die bedeutend bessere Wrkg. des Stallmistes als Kopfdünger gegenüber dem untergepflügten wird darauf zurückgeführt, daß 1. durch Ndd. u. W.-Senkungen die gel. Bestandteile des Mistes bei letzterem Verf. von den Wurzeln in den Untergrund weggeschwemmt, bei ersterem diesen aber gerade zugeführt werden, N-Verluste also nicht zu befürchten sind, 2. darauf, daß die freiwerdende CO_2 bei letzterem Verf. der Assimilation verloren geht, bei ersterem aber über dem Erdboden hinstreicht u. unmittelbar zu dieser verwertet wird. (Superphosphate **9**. 181—85. Okt. 1936. Goldbrunnhof [Kärnten], Landw. Schule.) Luther.

Ednard von Boguslawski, *Untersuchungen über das Bodenkali sowie seine Aufnahme und Verwertung durch Hafer.* Besprochen werden: Best. des umtauschbaren K im Boden, Übertragung der Umtauschzahlen u. W.-Werte auf den Vegetationsvers., K-Aufnahme aus ungedüngten Böden u. Boden-Sandgemischen, K-Bilanz zwischen Boden u. Pflanze, sowie der Einfluß der Verdünnung des Bodens mit Sand, sowie der von Kalk, Na u. der Pflanzenanzahl auf Aufnahme u. Verwertung des Boden-K. Einzelheiten im Original. (Landwirtsch. Jb. **83**. 711—73. 1936. Königsberg i. Pr., Univ., Inst. f. Pflanzenbau.) Luther.

A. F. Tjulin, *Assimilierbarkeit von absorbierter Phosphorsäure durch die Pflanze.* P_2O_5 wird durch Lehm aus dem Gemisch nach Knop gut adsorbiert; in Ggw. eines oberflächenakt. Stoffes (Isoamylalkohol) findet aber keine Adsorption statt, so daß also keine Chemosorption vorliegt. Der Haferertrag betrug auf dem Gemisch nach Knop 5,6 g, in Ggw. von $C_5H_{11}OH$ aber nur 3,48 g Trockensubstanz. Die P_2O_5-Konz. der Nährlsg. war beim Wachstum der Pflanze in Ggw. des Lehms stark reduziert. Der kolloide Teil des Bodens adsorbierte also P_2O_5 u. senkt die P_2O_5-Zugänglichkeit für die Pflanze. Die Verss. wurden mit Fe-Hydratgel wiederholt. Das Fe-Gel wurde in NaH_2PO_4-Lsgg. der Konzz. 0,001, 0,1, 0,25 Mol eingetragen u. so Gele bereitet, welche auf 1 g 3,238, 16,726 u. 21,212 mg P_2O_5 enthielten. Das schwach gesätt. Gel änderte nicht sein Ladungszeichen, das zweite war bereits negativ geladen, das hochgesätt. war isoelektr. Die Zugänglichkeit des adsorbierten P_2O_5 für Hafer war eine Funktion der P_2O_5-Sättigung des Gels. Bei schwacher Sättigung, bei der die Gelladung positiv bleibt, liegt wahrscheinlich Chemosorption vor, d. h. es bilden sich auf der Geloberfläche bas. Fe-Phosphat, u. es findet P-Hunger der Pflanze statt. Bei höherer Sättigung des Gels sind die überschüssigen Phosphationen lockerer gebunden, so daß die organ. Säuren der Pflanzenwurzeln einen Teil der P_2O_5 verdrängen können. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **1**. 465—72. 1935.) Schönfeld.

Valeriano C. Calma und **Alfredo V. Andam**, *Vorläufiger Bericht über vergleichenden Einfluß der Düngung mit Ammonsulfat und Gründüngung auf den Zuckerrohrertrag.* Vergleichende Düngungsverss. mit $(NH_4)_2SO_4$ bzw. Leguminosengründung bei Zuckerrohr. $(NH_4)_2SO_4$ wirkt direkt günstig auf Ertrag an Rohr u. Zucker, hat aber keinerlei Nachwrkg., während Gründüngung sich vor allem durch die hohe Nachwrkg. auszeichnet. (Philippine Agriculturist **25**. 145—60. Juli 1936.) Grimme.

P. L. Gainey, *Gesamtstickstoff als ein die Nitratspeicherung im Boden beeinflussender Faktor.* Die Verss. ergaben eine Parallelität zwischen Gesamt-N-Geh. u. Nitratspeicherung im Boden, jedoch ohne bestimmte Gesetzmäßigkeit. (Soil Sci. **42**. 157 bis 163. Aug. 1936.) Grimme.

W. P. Kelley, **Hans Jenny** und **S. M. Brown**, *Hydration von Mineralien und Bodenkolloiden in Beziehung zur Krystallstruktur.* Die Verss. u. Unterss. erbrachten den Nachweis, daß die Bodenkoll. Krystallwasser oder besser gesagt, OH-Ionen als Teil ihrer Krystallgitterstruktur enthalten. Im Gegensatz zu Mineralien bekannter Struktur geben sie ihr Gitterwasser schon bei niedrigeren Tempp. ab. Ob dies durch die Eigen-

form oder durch Struktureigenheiten bedingt ist, steht noch nicht fest. Die Bodenkoll. lassen sich in 2 große Klassen einteilen, die Kaolinite u. die Halloysite. (Soil Sci. **41**. 259—74. April 1936. Riverside [Cal.].) Grimme.

J. H. Dennett, *Abnahme von Phosphaten und Ammoniak in Reisböden im Laboratorium unter anaerobischen Bedingungen.* Die Verss. erstreckten sich über 9 Monate u. wurden mit Böden unter W. ausgeführt. Es zeigte sich, das die NH_3-Abnahme ansteigt mit wachsenden NH_3-Gaben. Der Grad der Abnahme ist bei den verschiedenen Böden verschieden. Die Festlegung von P_2O_5 ist beträchtlich. Näheres durch die Tabellen des Originals. (Malayan agric. J. **24**. 366—73. Aug. 1936.) Grimme.

I. N. Antipow-Karatajew und **B. K. Brunowski**, *Chemische und röntgenographische Untersuchung der Kolloidfraktionen einiger Böden.* (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **2**. 351—74. 1936. — C. **1936**. II. 3345.) Schönfeld.

R. Kawashima, *Über den Vorgang der Bodenbildung in Kyushu.* Vf. zieht aus seinen Unterss. folgende Schlüsse: Je höher die mittlere Jahrestemp. u. Feuchtigkeit, desto höher ist die Auswaschung von SiO_2 gegenüber der von Sesquioxyden. In Gegenden mit ausgeglichenem Klima werden stets Böden gleicher chem. Zus. gebildet. Einzelheiten (Tabellen) im Original. (J. agric. chem. Soc. Japan **12**. 18—19. Febr. 1936. [Nach engl. Ausz. ref.]) Grimme.

Paul Reckendorfer, *Über den Zerfall des Kupferkalkbrühekomplexes.* Das auf den Pflanzenteilen haftende, lufttrockene Brühensediment ist den Einflüssen der Atmosphäre ausgesetzt, so daß ein chem. Abbau eintreten muß. Nach Verss. des Vf. scheint sich der Abbau wie folgt abzuspielen: 1. Lufttrockenes Sediment: $CuSO_4 \cdot 4\ Cu(OH)_2 \cdot 1\ Ca(OH)_2 \cdot (x\ H_2O)$. 2. Einw. der Luft-$CO_2$ auf die $Ca(OH)_2$-Komponente:

$$Ca(OH)_2 + H_2O + CO_2 = CaCO_3 + 2\ H_2O.$$

3. Sediment nach der CO_2-Einw.: $CuSO_4 \cdot 4\ Cu(OH)_2 \cdot 1\ CaCO_3$. 4. Einw. der Luft-$CO_2$ auf die $Cu(OH)_2$-Komponente: $4\ Cu(OH)_2 + 4\ H_2O + 4\ CO_2 = 4\ CuCO_3 + H_2O$. 5. Sediment nach der CO_2-Einw.: $CuSO_4 \cdot 4\ CuCO_3 \cdot 1\ CaCO_3$. 6. Umwandlung der in W. unl. Komponenten (Carbonate) in in W. l. Anteile:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca(HCO_3)_2 \qquad CuCO_3 + H_2O + CO_2 = Cu(HCO_3)_2$$

7. Endzustand nach Umwandlung u. Zerfall: $CuSO_4 + 4\ Cu(HCO_3)_2 + Ca(HCO_3)_2$. Es folgt hieraus, daß für die Umwandlung u. den Zerfall W. u. CO_2 integrierende Bestandteile sind, daß also die Verwendung der Kupferkalkbrühe so frühzeitig einsetzen muß, daß bei dem ersten Auftreten des Schadenpilzes die Umwandlung zu in W. l. Verbb. schon erfolgt ist. Bzgl. der zum Beweis der Theorie ausgeführten analyt. Verss. muß auf das Original verwiesen werden. (Z. Pflanzenkrankh. [Pflanzenpathol.] Pflanzenschutz **46**. 418—38. 1936. Wien.) Grimme.

J. Žák, *Neues Mittel gegen Kornkäfer.* Bericht über Verss. mit dem von der Firma Oderberger Chem. Werke in den Handel gebrachten BCZ 1650, ein mit W. mischbares Teerprod., welches ausschließlich zur Reinigung der Getreideschuppen u. -lager v o r der Einlagerung des Getreides verwendet werden soll. Die Wrkg. war prompt u. vollständig. (Böhm. Bierbrauer **63**. 428—29. 30/9. 1936.) Grimme.

H. Müller-Böhme, *Ist die Anwendung arsenhaltiger Insektenmittel für Wild und Geflügel gefährlich?* Bericht über französ. Verss., aus denen hervorgeht, daß die Gefahr der Schädigung von Wild u. Geflügel durch As-haltige Insektenmittel sehr übertrieben wird, so daß gegen ihre Verwendung nichts einzuwenden ist. (Z. Pflanzenkrankh. [Pflanzenpathol.] Pflanzenschutz **46**. 439—42. 1936.) Grimme.

P. A. Paltschik, *Der Einfluß von Chlorpikrin auf Elatridae und Machorka.* Elatridae (der häufigste Schädling der Tabakpflanze) u. die oberird. Teile verschiedenen Unkrauts wurden durch 600 kg Chlorpikrin pro ha gänzlich vernichtet. In den ersten 20—25 Tagen hatte die Zerstäubung der genannten Mengen CCl_3NO_2 auch eine hemmende Wrkg. auf das Wachstum der Machorka, infolge starken Rückganges des Nitratgeh. des Bodens. Im weiteren entwickelt sich aber die Pflanze lebhaft, bei gleichzeitiger Zunahme der Nitrate; die Ernte war durch Chlorpikrin um 30—40% gesteigert. (Tabak-Ind. USSR. [russ.: Tabatschnaja Promyschlennost SSSR.] **1936**. Nr. 4. 14—15. April.) Schönfeld.

Ctibor Blattný, *Über die Verwendung von Handelsdüngern zur Bekämpfung von Engerlingen.* Besprechung zweier Verss. zur Bekämpfung der Larven des Mai- u. Gartenlaubkäfers durch Kainit, $CaCN_2$, Hederichkainit u. gebrannten Kalk. (Ernährg. d. Pflanze **32**. 333. 15/10. 1936. Prag-Dejvice, Staatl. Landw. Forsch.-Anstalten, Phytopatholog. Inst.) Luther.

Oldřich Tykač, *Über die analytische Bewertung der Phosphorsäure in Düngemitteln.* Es wird darauf hingewiesen, daß zwischen den analyt. Ergebnissen u. dem Verh. der P-Dünger gegenüber den Pflanzen keine direkte Beziehung besteht. Von der Citrat- u. Citronensäuremethode hat letztere größeren Unterscheidungswert. (Chem. Obzor **11**. 117—22. Juni 1936.) Schönfeld.

Arao Itano und **Yasuhiko Tsuji**, *Direkte p_H-Bestimmung im Boden unter natürlichen Verhältnissen nach dem Chinhydronverfahren. II. Beschreibung einer neuen Elektrode und ihrer Anwendung.* (Bull. agric. chem. Soc. Japan **12**. 51—52. Mai 1936. [Nach engl. Ausz. ref.] — C. **1936**. II. 2602.) Grimme.

A. J. Marin, Rhode St.-Genèse, *Düngemittel.* Krystallisiertes Harnstoffnitrat wird mit Di- oder Tricalciumphosphat oder $CaCN_2$ vermischt. (**Belg. P. 407 086** vom 31/12. 1934, ausg. 27/4. 1935.) Karst.

Joost Hudig, Wageningen, *Humusdüngemittel.* Ein Gemisch aus Torf, Silicakalk u. geringen Mengen MnO_2 u. dgl. wird mit größeren Mengen W. angefeuchtet u. im Silo auf 70° erwärmt. Der p_H-Wert der M. wird darauf durch Einleiten von NH_3-Gas auf 6—7 eingestellt u. Luft u. W.-Dampf durchgeleitet. Nach Beendigung der Oxydation u. Hydrolysierung des Silicakalkes sättigt man die M. mit NH_3 u. vertreibt durch Einleiten von Luft das überschüssige NH_3, worauf von neuem oxydiert u. nochmals mit NH_3 gesätt. wird. Die M. kann bei Tempp. von 70° u. einem p_H-Wert von 6—7 auch längere Zeit sich selbst überlassen werden. Man gewinnt unl. komplexe Humusverbb., die als Bodenverbesserungsmittel besonders geeignet sind. (**Holl. P. 38 776** vom 27/3. 1934, ausg. 15/8. 1936. Zus. zu Holl. P. 35 466; C. 1935. II. 4479.) Karst.

Otto Spinzig und **Gutehoffnungshütte Oberhausen Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von Düngemitteln aus Müll.* Dem zu verbrennenden u. zu schmelzenden Müll werden Stoffe zugesetzt, welche Heizwert besitzen u. gleichzeitig eine erhebliche Menge Schlacke liefern. Besonders geeignet sind Torf, Grudekoks, geringwertige, sandhaltige Lignite oder die Zwischenprodd. der Steinkohlewaschung. Gleichzeitig können noch Rohphosphate u. Kalisalze vor oder nach der Schmelzung zugeschlagen werden. Man erreicht eine Beschleunigung u. Verbilligung des Schmelzprozesses. (**F. P. 797 389** vom 7/11. 1935, ausg. 25/4. 1936.) Karst.

Arthur Boniface, Scarsdale, N. Y., V. St. A., *Vergärung von Müll.* Müll wird in lockerer Schichtung in Zellen gefüllt u. dort etwa 3—7 Tage unter Luftabschluß u. Ableitung der Fl. einer anaeroben Vergärung unterzogen. Nachdem die M. die Höchsttemp. erreicht hat, wird ein starker Luftstrom um u. durch die M. geleitet, wodurch eine beschleunigte aerobe Vergärung eintritt. Man erhält nach insgesamt etwa 30—35 Tagen ein trockenes *Düngemittel*, welches, gegebenenfalls nach Zerkleinerung u. Aussortierung von Papier o. dgl., unmittelbar gebrauchsfertig ist. (**A. P. 2049 889** vom 8/6. 1928, ausg. 4/8. 1936.) Karst.

Ervin W. McCullough, Indianapolis, Ind., V. St. A., *Behandlung von Müll.* Müll wird von seinem Geh. an freiem W. befreit, nach Zusatz von klarem W. unter Druck gekocht, die gekochte M. zum Absitzen gebracht u. die überstehende Fl. abgezogen. Die Fl. wird nach der Entfettung bis auf unter 10% W.-Geh. eingedampft, gemahlen u. als *Futtermittel* für Haustiere u. Geflügel verwendet. Die festen Bestandteile werden nach Dekantierung u. Entwässerung unter Druck im Vakuum unter Bewegung getrocknet. Die getrocknete, abgekühlte M. wird sortiert. Die gröberen Anteile werden gemahlen u. dienen als *Düngemittel*. Die feineren Anteile sortiert man auf mechan. u. pneumat. Wege nochmals. Das auf pneumat. Wege gewonnene Prod. eignet sich als Futtermittel, während der Rest als Düngemittel Verwendung findet. (**A. P. 2 042 429** vom 10/3. 1924, ausg. 26/5. 1936.) Karst.

Kenneth R. Kerns, Wahiawa, Territory of Hawaii, V. St. A., *Förderung des Pflanzenwachstums, des Blühens und des Fruchtansatzes.* Die Pflanzen, besonders Ananas u. solche der Pflanzenart Bilbergia, werden mit ungesätt. KW-stoffen, besonders mit *Acetylen* in wss. Lsg. oder in Gasform (0,5—2,0%ig) behandelt. (**A. P. 2 047 874** vom 18/6. 1935, ausg. 14/7. 1936.) Gräger.

Cecil Godfrey, England, *Frischhalten von Schnittblumen u. dgl.* Man verwendet ein Mittel, bestehend aus Acetylsalicylsäure (15,25 Teile), $KMnO_4$ (I) (0,25), $(NH_4)_3PO_4$ (1,5) u. Laktose (83), z. B. in Pillen- oder Tablettenform. An Stelle von I können auch andere Oxyde, Peroxyde oder Persalze verwendet werden. Ebenso können tier. oder pflanzliche Hormone zugesetzt werden. (**F. P. 776 366** vom 23/7. 1934, ausg. 24/1. 1935. E. Prior. 12/4. 1934.) Gräger.

Wingfoot Corp., Wilmington, Del., übert. von: **Claude H. Smith**, Tallmadge, O., V. St. A., *Baumbehandlungsmittel*, bestehend aus einem Gemisch von Asphalt, dem Dest.-Rückstand von rohem oder vulkanisiertem Gummi, einem weich oder plast. machenden Mittel, wie Tung- oder Leinöl, einem Füllmittel, wie Asbestpulver, Kiesel- oder Holzmehl, u. einem flüchtigen Lösungsm., wie Naphtha oder Terpentin, das streichbar oder mit der Kelle auftragbar ist. Das Mittel fließt bei Einw. der Sonnenwärme nicht ab u. wird bei Wintertempp. nicht spröde. (**A. P. 2 033 869** vom 10/5. 1934, ausg. 10/3. 1936.) Gräger.

Wingfoot Corp., Wilmington, Del., übert. von: **Claude H. Smith**, Tallmadge, O., V. St. A., *Füllmittel für Hohlräume in Bäumen*, bestehend aus einem Gemisch von Asphalt, dem Dest.-Rückstand von rohem oder vulkanisiertem Gummi u. einer großen Menge Füllmittel, wie Sägespäne, dem gegebenenfalls Desinfektionsmittel, Fungicide, Insekticide usw., weich- oder plastischmachende Mittel, wie Mineral-, Tung-, Baumwollsamen- oder Maisöl, u. ein flüchtiges Lösungsm., wie Naphtha, zugemischt werden, um das Mittel streichbar oder mit der Kelle auftragbar zu machen. Zweckmäßig sind mehr oder weniger flüchtige Desinfektionsmittel zu verwenden, wie p-Dichlorbenzol oder Kreosot. (**A. P. 2 033 870** vom 10/5. 1934, ausg. 10/3. 1936.) Gräger.

Arnold V. Dahlberg, Denver, Colo., V. St. A., *Behandlung von Bäumen* mit Pflanzennährlsgg., die durch Bohrlöcher in die saftführende Cambiumschicht eingeführt werden. Nach Analysen vom Saft gesunder u. kräftiger Pflanzen werden den Pflanzen der gleichen Art, die Mangelerscheinungen aufweisen, entsprechend der Analyse ihres Saftes die fehlenden Stoffe in einer der des Pflanzensaftes gleichen Konz. zugeführt. Die fehlenden Stoffe sind zweckmäßig in citronen- oder phosphorsaurer Lsg. der Pflanze zuzuführen. Eine geeignete Vorr. ist beschrieben. (**A. P. 2 044 063** vom 3/2. 1936, ausg. 16/6. 1936.) Gräger.

Alois Yates, Lenoir, N. C., V. St. A., *Mittel zur Behandlung kranker Bäume*, besonders Obstbäume, zur Einführung in die Saftbahn durch ein Bohrloch im Stamm, bestehend aus einem Gemisch von Terpentin (16 Teile) mit Kiefernteeröl (1 Teil), dem geringe Mengen eines inerten Stoffes, z. B. eines Farbstoffes, zugesetzt werden können. (**A. P. 2 017 269** vom 20/3. 1935, ausg. 15/10. 1935.) Gräger.

Standard Oil Co., Chicago, Ill., übert. von: **Howard L. Gerhard**, Whiting, Ind., V. St. A., *Baumwachs*, bestehend aus den Polymerisationsprodd. von Mono- oder Diolefinen, wie Isobutylen, Isohexen, Cyclohexen, Trimethyläthylen, Isoamylen, Isopropyläthylen oder Butadien, u. einem Wachs, wie Erd- oder Bienenwachs, Paraffin oder Talg, dem noch nach Bedarf ein Lösungsm., wie Mineralöl oder Naphtha, Insekticide u. Fungicide, wie Pyrethrum-, Derris- oder Cubeextrakt, kolloidaler S, Kupfercarbonat, Kresol oder CH_2O zugesetzt sein können. Zur Herst. der harzartigen Polymerisationsprodd. werden die Olefine zweckmäßig mittels $AlCl_3$ oder BF_3 bei niedriger Temp. vorteilhaft in Ggw. eines Lösungsm., wie Naphtha, Hexan, Pentan, Butan oder Propan, polymerisiert. (**A. P. 2 051 840** vom 31/10. 1935, ausg. 25/8. 1936.) Gräger.

Standard Oil Development Co., übert. von: **Carl Winning**, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Wachs*, besonders zum Behandeln von Pflanzen oder Bäumen, die z. B. gelagert oder umgepflanzt werden sollen, beschnitten oder veredelt worden sind, bestehend aus einem Gemisch von 70—90% Paraffinwachs u. 10—30% Rohpetroleum mit geringen Mengen darin gel. Asphalt, dem gegebenenfalls noch 10% Verdickungsmittel, wie Harz, Bienenwachs, Schweröl, Asphalt, Al-Stearat, polymerisierte ungesätt. KW-stoffe, Gummi oder Cellulosetrilaurat, zugesetzt werden können. Die Mengenverhältnisse sind so einzuhalten, daß das Mischprod. einen F. von etwa 46° hat. (**A. P. 2 015 739** vom 29/8. 1933, ausg. 1/10. 1935.) Gräger.

Grasselli Chemical Co., Cleveland, O., V. St. A., *Schädlingsbekämpfungsmittel*. Durch Erhitzen eines hydratisierten komplexen Magnesium-Aluminium-Eisensilicats erhält man ein als Trägerstoff geeignetes feines Pulver, „exfoliated vermiculite" genannt. Zusammen mit den wirksamen Mitteln, wie Jod, CH_2O, Nicotin, Thiazolen, Metallcyaniden ($Cu(CN)_2$), Ca-, Mg- oder Pb-Arsenat, Kryolith, $BaSiF_6$, NaF oder Na_2SiF_6, kann es staubförmig oder in Form von Suspensionen oder Dispersionen in W. oder einer anderen geeigneten Fl. angewandt werden. (**E. P. 439 874** vom 14/3. 1934, ausg. 16/1. 1936.) Gräger.

Peter Spence & Sons Ltd., **Howard Spence** und **Alfred Louis Hock**, Manchester, England, *Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln für Garten- und Landwirtschaft*. Um wirksames feinverteiltes komplexes Kupfersilicat zu erhalten, wird frisch gefällte Kieselsäure, wie sie z. B. nach den Angaben in den E. PP. 357 993, 294 681 u. 299 483

(vgl. C. **1932**. I. 116; vgl. auch C. **1928**. II. 2181. **1929**. I. 936) hergestellt ist, in wss. Suspension mit unl. bas. Cu-Verbb., wie Kupferhydroxyd, bas. Cu-Carbonat oder -Sulfat, oder mit wasserlöslichen Cu-Salzen, wie $CuCl_2$ oder $CuSO_4$, u. einem Alkalihydroxyd oder -carbonat gemischt u. erhitzt. In gleicher Weise kann man auch von einem Alkali- oder Erdalkalisilicat ausgehen. Die Reihenfolge des Mischens der Rk.-Komponenten kann beliebig eingehalten werden. (**E. P. 442 664** vom 28/4. 1934, ausg. 12/3. 1936.) Gräger.

George Boyd Barnhill, Oakland, Cal., V. St. A., *Schädlingsbekämpfungsmittel.* Die bei der Reinigung von Mineral-, tier. u. pflanzlichen Ölen entstehenden Abfallprodd., die durch den Verbrauch der beim Filtrieren usw. der Öle notwendigen adsorptionsfähigen Stoffe, wie Fullererde, Ton, Bentonit, akt. Kohle, gefällte Kieselsäure, Mg- oder andere Silicate, anfallen, werden mit wirksamen Mitteln, wie S, Nicotin, $CuSO_4$, $Ca(CN)_2$, Pariser Grün, Kupferarsenit oder auch Chlorpikrin, gegebenenfalls unter Zusatz weiterer indifferenter Mittel in ein verstäubbares trockenes Pulver übergeführt, das auf W. leicht schwimmt u. an den Pflanzen haften bleibt. Die in den Abfallprodd. noch enthaltenen Öle u. Fette können auch chloriert, bromiert u. auch oxydiert werden, z. B. durch Zusatz von Peroxyden oder Metallpermanganaten. (**A. P. 2 014 609** vom 1/2. 1932, ausg. 17/9. 1935.) Gräger.

Andrea Enea, **Alessandro Basilici**, **Costantino Bigotti** und **Annibale Moreschi**, Rom, *Herstellung eines Schädlingsbekämpfungsmittels.* Schwefeleisenerz (75 Teile), frei von l. Salzen, wird mit geröstetem Alaun (20) fein vermahlen u. mit Halogen- bzw. Cl-Derivv. von beim Crackprozeß erhaltenen Dest.-Prodd. (4) u. Nitrobenzol (1) gemischt. Enthält das Erz jedoch l. Salze, so werden diese ausgelaugt; der aus dieser Lauge durch Eindampfen u. Krystallisierenlassen gewonnene Kalialaun wird geröstet. (**It. P. 289 494** vom 17/5. 1930.) Gräger.

Rubber Service Laboratories Co., Akron, O., übert. von: **Robert L. Sibley**, Nitro, W. Va., V. St. A., *Desinfektionsmittel und Insekticid.* Den wirksamen Mitteln, wie Nicotin-, Bordeaux-, Schwefelkalk- oder Sublimatbrühen, Fluorid- oder Silicofluoridlsgg., werden als Netz- u. Emulgierungsmittel geringe Mengen Alkali- oder Erdalkalisalz eines H_2SO_4-Deriv. des Rk.-Prod. eines aliphat. Alkohols mit mehr als 2 u. weniger als 17 C-Atomen, wie n-Butyl-, Isobutyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Amyl-, Isoamyl-, Octyl-, Cetyl-, Benzylalkohol oder Cyclohexanol, mit einem oxysubstituierten Diaryl mit mehr als 11 u. weniger als 21 C-Atomen, wie Oxydiphenyl bzw. einem Gemisch von o-Oxydiphenyl (95%) u. p-Oxydiphenyl (5%), α- oder β-Dinaphthol, α- oder β-Naphthylphenol. Diese Prodd. können auch zu Öl- (Petroleum-) W.-Emulsionen zugesetzt werden. (**A. P. 2 010 443** vom 6/5. 1933, ausg. 6/8. 1935.) Gräger.

Clarence P. Byrnes, Sewickley, Pa., übert. von: **Marcus T. Inman**, West Nyack, N. Y., V. St. A., *Insekticid und Fungicid.* Nicotin oder Nicotinverbb., wie Nicotinsulfat, werden zusammen mit „Penetrol" in Emulsions- oder Pulverform verwendet. Penetrol ist das Sulfonierungsprod. von teilweise oxydierten aliphat. KW-stoffen, z. B. Petroleum. (**A. P. 2 011 765** vom 5/12. 1929, ausg. 20/8. 1935.) Gräger.

E. W. Colledge, General Sales Agents, Inc., Jacksonville, Fla., übert. von: **Elmer R. de Ong**, Berkeley, Cal., und **Eugene B. Smith**, Jacksonville, Fla., V. St. A., *Insekticid und Fungicid.* Zur Herst. einer für grüne Pflanzen unschädlichen Öl-W.-Emulsion werden Öle, wie sie bei der trockenen oder Dampfdest. von Holz, besonders Nadelholz, oder durch Extraktion mit einem Lösungsm. gewonnen werden, die an sich an der Luft durch Oxydation Säuren bilden, u. dadurch die Pflanzen schädigen können, mit einem oxydierenden Mittel, wie O, behandelt u. die entstandenen Säuren z. B. mit Alkali- oder Erdalkalicarbonat oder -hydroxyd neutralisiert. Die so behandelten Öle sind ebenfalls in Petroleum l., u. diese Lsg. ist in W. emulgierbar. Den Emulsionen können noch andere wirksame Mittel, wie Nicotin oder Cu-Resinat, zugesetzt werden. (**A. P. 1 996 100** vom 28/12. 1929, ausg. 2/4. 1935.) Gräger.

General Chemical Co., New York, N. Y., übert. von: **Charles Smith Benjamin**, East Orange, N. J., V. St. A., *Färben von insekticiden Salzen*, die in W. unl. sind. Die Salze, wie NaF, $Pb_3(AsO_4)_2$, $Ca_3(AsO_4)_2$, $Zn_3(AsO_4)_2$ oder Na_2SiF_6, werden aus einer wss. Lsg. niedergeschlagen, von der Mutterlauge z. B. durch Zentrifugieren getrennt in feuchtem Zustande mit einer Farblsg. gemischt u. getrocknet. (**A. P. 2 015 062** vom 30/7. 1931, ausg. 24/9. 1935.) Gräger.

Ciro Ravenna, Chimica agraria. Torino: Utet 1936. (XII, 326 S.) 8°. L. 30.

Francesco Scurti, L'analisi fisiologica delle terre ed i nuovi metodi per la elevazione della loro fertilità. Torino: G. Loggia e C. 1936. (18 S.) 8°.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

Ch. Berthelot, *Reagenzien für die Mineralflotation.* Nach allgemeinen Ausführungen über die Grundzüge der Flotationstechnik u. ihre wissenschaftliche Grundlage werden einzelne Reagentien sowie ihre Eignung für die verschiedenen Stadien der Flotation besprochen. (Rev. Chim. ind. Monit. sci. Quesneville **45**. 247—56. Sept. 1936.) DREWS.

H. G. S. Anderson, *Reduktion von Metalloxyden bei niedrigen Temperaturen.* Nachdem auf die prakt. Erfolge u. Mißerfolge bei der Herst. von Metallen unter Ausschluß des Schmelzweges in den letzten 19 Jahren eingegangen ist, wird das Arbeiten in bestimmten Ofentypen (Destillationskoksofen, Drehofen, Rohrofen aus Stahl mit innerer Transportschnecke, elektr. Ofen, Muffelofen mit sich drehendem Herd u. zwar a) mit kreisrundem Herd u. Heizröhren aus Si-Carbid, b) mit ringförmigem Herd u. der gleichen Beheizungsart, c) mit kreisrundem Herd u. Beheizung durch das Gewölbe aus Siliciumcarbidsteinen) näher beschrieben. Die Öfen sind hauptsächlich für die Herst. von Fe-Schwamm gedacht, doch eignen sie sich auch für die Red. von Nichteisenmetallverbb. Anschließend werden Angaben über Red.-Tempp., Rk.-Geschwindigkeiten, das Ausmaß der Red. u. das Verh. der sonstigen Bestandteile im Erz gemacht (P-, Mn-, Si-, Ti-, S-, Cr- u. V-Verbb.). Die Bedingungen bei der Red. von Ni-, Co-, W-, Pb-, Zn- u. Cu-Oxyden, sowie der Umsetzung von komplexen Pb-Zn-Erzen mit Fe-Schwamm werden kurz gestreift. Unter den Anwendungsgebieten für Fe-Schwamm, die im einzelnen aufgeführt sind, ist die wichtigste die Ausfällung des Cu aus seinen Lsgg. Eine Cu-Laugerei der CHINO COPPER CO. wird ausführlicher beschrieben. Auf die Herst. von Halbkoks als Red.-Mittel für die Metalloxyde wird näher eingegangen. (Min. Mag. **54**. 9—26. 88—92. 1936.) GEISZLER.

Francis Meunier, *Die Schnelligkeit der Kohlenoxyddissoziation in Gegenwart von Eisen und dessen Oxyden.* Unters. der katalyt. Wrkg. von Fe, FeO, Fe_2O_3 u. Fe_3O_4 auf die temperaturabhängige Gleichung: $2\,CO \rightleftharpoons CO_2 + C$. Schaubildliche Darst. der C-Abscheidung in Abhängigkeit von der Temp. unter Angabe des CO-Dissoziationsgrades in Ggw. der verschiedenen Katalysatoren. Anwendung der durch die Unters.-Ergebnisse gewonnenen Erkenntnisse auf die Gasverhältnisse im Hochofen. Der Vf. glaubt, daß im Hochofen bei 400—500° die größte C-Abscheidung in Ggw. von reduziertem Fe stattfindet. (Rev. Métallurgie **33**. 258—64. April 1936.) HOCHSTEIN.

H. A. Schwartz, **H. H. Johnson** und **C. H. Junge**, *Einige Umwandlungs-Phasenänderungen während der Graphitisierungsreaktion.* Es wird die Änderung der Zus. u. des spezif. Vol. während des Graphitisierungsprozesses verfolgt. Daraus geht hervor, daß ein Material, das zum Teil bei 925° graphitisiert wurde, durch eine Abkühlung u. ein Halten unterhalb A_1 in Graphit + Fe_3C + körnigem Perlit von annähernd metastabiler eutektoider Zus. umgewandelt wird. Bei höheren Tempp. nimmt die Zementitphase an C-Geh. ab u. an D. zu, wobei letztere Größe linear von der ersten Größe abhängt. Die stabile, bei 925° gesätt. feste Lsg. weist eine geringere D. auf als die gesätt. metastabile Lsg. mit rund 1% C. (Trans. Amer. Soc. Metals **24**. 551—66. Sept. 1936. Cleveland, National Malleable Steel Castings Co.) EDENS.

M. G. Fontana und **John Chipman**, *Über das Gleichgewicht zwischen Wasserstoff und Eisenoxydul in flüssigem Eisen bei 1600°.* Es wird über Gleichgewichtsunterss. an der Rk. zwischen H_2 u. FeO in fl. Eisen bei 1600° berichtet. Es zeigt sich, daß die Gleichgewichtskonstante unabhängig vom O_2-Geh. u. daß somit die Wrkg. des im fl. Eisen gel. FeO proportional dem Geh. in Gewichts-% ist. Die Gleichgewichtskonstante beträgt 3,95 u. nicht wie früher einmal bestimmt wurde, 4,75. Die freie Energie der Bldg. von FeO wird bei einer 1%ig. Lsg. von FeO im fl. Eisen zu —34,740 cal bei 1600° ermittelt. Die Gleichgewichtskonstante für das C-FeO-Gleichgewicht in fl. Eisen wird bei 1600° zu 0,006 bestimmt. Diese Zahl stimmt recht gut mit den Vers.-Ergebnissen von VACHER (C. **1934**. I. 3108) überein. (Trans. Amer. Soc. Metals **24**. 313—36. Juni 1936. Michigan, Univ.) EDENS.

D. Seferian, *Untersuchungen über das System Eisen-Stickstoff.* Es wird über dilatometr., magnet. Unterss., sowie über Gefügeunterss. an Fe-N_2-Legierungen berichtet, wobei auch der Einfluß verschiedener Wärmebehandlungen verfolgt wird. Im geglühten Zustand wird festgestellt, daß die Legierungen aus Fe_4N neben dem Eutektoid α-Mischkrystall + Fe_4N bestehen, wobei der α-Mischkrystall in Abhängigkeit von der Temp. verschiedene Mengen N_2 gel. enthält. Diese N_2-haltige feste Lsg. wird mit „Nitroferrit" bezeichnet. Durch den N_2-Geh. — genau so wie durch den C-Geh. — erhalten die Stähle besondere Eigg. im gehärteten Zustand; die beim Härten von N_2-

haltigen Stählen auftretenden Gefügebestandteile werden im Gegensatz zu den reinen C-Stählen mit „Nitromartensit" bzw. „Nitroaustenit" bezeichnet. Unterss. über die mechan. Eigg. ergeben, daß die Festigkeitseigg. u. Härte mit dem N_2-Geh. zunehmen, während die Zähigkeitseigg. erheblich abnehmen. (Rev. Ind. minérale **376**. 901—14. 1936.) EDENS.

William E. Brewster, *Kohlenstoff im Roheisen.* Unterss. an einem Hochofen ergeben einen höheren C-Geh. des Roheisens gegenüber sonstigen Erfahrungen. Es wird nachgewiesen, daß eine Erhöhung der Heißwindtemp. von 590° auf 800° allein nicht den Einfluß auf den C-Geh. des Roheisens ausübte. Daraus wird gefolgert, daß bei dem betreffenden Hochofen an den Windformen weniger C vergast wird als für die indirekte Red. von Fe aus Fe_2O_3 erforderlich ist, daß somit direkte Red. erforderlich ist, um den Anteil an Fe aus Fe_2O_3 zu reduzieren, der nicht durch indirekte Red. gewonnen wird. Die zu der direkten Red. erforderliche Wärmemenge wird aus dem erhöhten Wärmeinhalt des Heißwindes entnommen, wodurch im Herd des Hochofens größere Wärmemengen auftreten u. der C-Geh. des Metalls, d. h. des Roheisens, ansteigt. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. **120**. 134—54. Metals Technol. **3**. Nr. 4. Techn. Publ. Nr. **716**. 13 Seiten. 1936.) EDENS.

W. L. Allen, *Gußeisen.* Überblick über die neuzeitliche Entw. in der Herst. u. Warmbehandlung von legiertem Gußeisen für Sonderzwecke. (Commonwealth Engr. **24**. 57—62. 1/9. 1936.) HOCHSTEIN.

Charles O. Herb, *Herstellung von Graugußteilen aus Spritzguß.* Herst., Vorr. u. Gegenstände aus Grauguß nach dem Spritzgußverf. (Machinery **42**. 569—74. Mai 1936.) HOCHSTEIN.

Marcel Ballay und **Raymond Chavy**, *Die Anwendung von Wärmebehandlungen bei Gußeisen in Frankreich.* Überblick über Härten u. Anlassen von gewöhnlichem u. martensit. Gußeisen, wobei unter Angabe diesbezüglicher Zuss. vor allem auf die Wärmebehandlung von Automobil- u. Flugmotorenzylindern, Zahnrädern, Laufrädern für Webstühle, Lehren u. Kolben für Druckpumpen näher eingegangen wird. (Bull. Ass. techn. Fonderie **10**. 338—43. Sept. 1936.) FRANKE.

O. W. Ellis, **J. R. Gordon** und **G. S. Farnham**, *Die Verschleißfestigkeit von weißem Gußeisen.* Auf Grund von Kugelmühlenverss. wird bei Verwendung eines zweckmäßigen Schmirgelmittels die Verschleißfestigkeit von weißem Gußeisen bestimmt. Es zeigte sich, daß, je höher der C-Geh., bzw. je geringer der Geh. an primär ausgeschiedenem Austenit, um so ungleichmäßiger die Ergebnisse ausfallen. Die Verschleißfestigkeit nimmt mit zunehmendem C-Geh. des weißen Gußeisens ab, während ein Mn-Geh. bis ungefähr 1% keinen merklichen Einfluß auf die Verschleißfestigkeit ausübt. Selbst Zusätze an Mn bis zu 6% zu ledeburithaltigem weißen Gußeisen haben keinen Einfluß. Zunahme des Si-Geh. von $^3/_4$% auf $1^1/_2$% bei weißem Gußeisen hat keinen Einfluß auf die Verschleißfestigkeit, bedingt aber bei meliertem Gefüge eine Erhöhung der Verschleißfestigkeit. Diese Erscheinung wird darauf zurückgeführt, daß Si bei dem Vorhandensein des stabilen Eutektikums im Austenit gel. ist, während es beim Vorhandensein des metastabilen Eutektikums mit dem Zementit des Eutektikums eine feste Lsg. bildet. Schließlich wird festgestellt, daß S die Verschleißfestigkeit von weißem Gußeisen verschlechtert. (Trans. Amer. Foundrymen's Ass. **7**. 511—30. Juni 1936. Toronto, Can.) EDENS.

George R. Delbart, *Eine Untersuchung über die industrielle Anwendung der martensitischen Umwandlung von austenitischem Gußeisen.* Es wird über Unterss. an einem austenit. Gußeisen mit 3,75% Mn u. 6,50% Ni neben 2,65% Gesamt-C berichtet, wobei durch eine Glühbehandlung erreicht wurde, daß das ursprünglich austenit. Gußeisen martensit. wurde. Der Einfluß dieser Behandlung auf die Härte u. verschiedenen Festigkeitseigg. wurde untersucht. Es wurden mit dem Material leichte Gußstücke, wie Ventile für Dampfmaschinen, hergestellt, wobei sich aber zeigte, daß die Schlagfestigkeit dieses martensit. Gußeisens geringer war als eines perlit. Gußeisens. Daraus folgt, daß diese Art des austenit. bzw. martensit. Gußeisens, das einen Mn-Geh. zwischen 3 u. 4% u. einen Ni-Geh. von rund 6,5% haben muß, sich besser für schwere Gußstücke eignet. (Trans. Amer. Foundrymen's Ass. **7**. 573—80. Juni 1936. Denain, Frankreich.) EDENS.

Bo Kalling, *Über den Einfluß des Stahlherstellungsprozesses auf die Stahlqualität.* Zusammenfassender Vortrag über das Verh. des O_2 bei den verschiedenen Frischprozessen: saurer Martinprozeß, Bessemerprozeß, bas. Martinprozeß, bas. Elektrostahl,

Einfluß der Beschickung auf den O_2-Geh., Verh. des H_2. (Tekn. Tidskr. **66**. Nr. 37. Bergsvetenskap 77—84. 12/9. 1936.) R. K. Müller.

—, *Einige bei der Stahlherstellung verwendete Metalle und Legierungen.* Behandelt werden Ni, Cr, W, V u. Mo, deren Entdeckung, Vork. u. Gewinnung. (Metallurgia **14**. 63—66. Juli 1936.) Habbel.

Heinz Siegel, *Die Entphosphorung von Stahl im kernlosen Induktionsofen durch alkalische Schlacken.* Abhängigkeit der Wrkg. bestimmter Schlackenzuss. von der Temp. Vers.-Ergebnisse bei Verwendung verschiedener Schlacken: Fe_2O_3- u. Fe_2O_3-CaO-Schlacken, die infolge ihres geringen Fl.-Grades einen unregelmäßigen Rk.-Verlauf zeigen, erhalten durch Alkalioxydzusatz (Na_2CO_3) einen besseren Fl.-Grad u. gleichmäßigen Rk.-Verlauf. Ferner steigt die in die Schlacke übergeführte P-Menge um ein Mehrfaches. (Stahl u. Eisen **56**. 1179—84. 24/9. 1936. Düsseldorf.) Habbel.

F. T. Hague und **P. H. Brace**, *Ausglühen und Normalisieren von Stahlblechen für Autokarosserien in Elektroöfen.* Herst. u. Zus. von Karosserieblechen mit 0,03 bis 0,06% C, 0,3—0,4% Mn, 0,005—0,014% P, 0,012—0,03% S, 0,001—0,005% Si, 0,03 bis 0,06% Ni, 0,02—0,05% Cu u. 0,02—0,05% Cr. Warm- u. Kaltverformung der Bleche. Ausscheidungshärtung der niedriggekohlten Stähle. Bauart u. Betriebsweise von elektr. beheizten Haubenöfen zum Blankglühen von bandförmig aufgewickelten Tiefziehblechen unter einem Glühbehälter, der mit einem elektr. Innenheizer ausgerüstet ist. Bauart u. Betriebsweise von einem elektr. beheizten Normalisierdurchziehofen für breite Bänder. Einfluß der Warmbehandlung auf die physikal. u. metallurg. Eigg. der Bänder. Beschreibung eines Blankglühblechnormalisierungsofens mit elektr. Beheizung u. 2335 kW-Anschlußwert für eine stündliche Leistung von 7,5 t Blechen. (Iron Steel Engr. **13**. No. 9. 47—58. Sept. 1936.) Hochstein.

G. Elssner, *Isolierung nicht aufzukohlender Flächen beim Einsatzhärten durch galvanische Niederschläge.* Für das stellenweise Weichhalten von zu zementierenden Gegenständen im Salzbad empfiehlt der Vf. die Anwendung von galvan. aufgebrachten, kombinierten Ni-Cu-Schutzschichten. Es wird die Herst. dieser Überzüge sowie die Vor- u. Nachbehandlung der nach diesem Verf. behandelten Werkstücke beschrieben. (Durferrit-Mitt. **5**. 69—96. Okt. 1936.) Hochstein.

W. Leyensetter, *Einfluß der Wärmebehandlung auf die Verarbeitungseigenschaften von Stählen.* Einfluß einer Vergütungswarmbehandlung auf die Zerspanungseigg. von 3 Stählen mit 0,13—0,38% C, 0,45—0,61% Mn, 0,015—0,02% P, 0,018—0,03% S, 0—1,2% Cr u. 0—4,48% Ni. Durch verschiedenartige Warmbehandlung wurde den 3 Stählen bei verschiedener Gefügeausbldg. etwa die gleichen Festigkeitseigg. gegeben. Die Zerspanungsunterss. zeigten, daß bei der Verschiedenheit des Gefügeaufbaues u. der chem. Zus. der 3 Stähle diese trotz gleicher Festigkeitseigg. Unterschiede in den Zerspanungseigg. aufwiesen. (Z. Ver. dtsch. Ing. **80**. 1299—1300. 24/10. 1936.) Hochstein.

G. I. Pogodin-Alexejew, *Der Einfluß der Warmbehandlung auf die mechanischen Eigenschaften von Schnelldrehstahl.* Überblick über die bei Schnelldrehstählen durch Anlassen bei Tempp. von 150—650° erreichbare Gefügeausbldg., Härte u. Festigkeit. (Metal Ind. Herald [russ.: Westnik Metallopromyschlennosti] **15**. Nr. 9. 31—50. 1935.) Hochstein.

Hans Schrader, *Beeinflussung der Zähigkeit von Einsatzstählen durch Herstellungsart und Wärmebehandlung.* Die Zähigkeit der Kernzone einsatzgehärteter unlegierter Stähle wird durch geringe Verunreinigungen gegenüber sehr reinen Stählen verbessert. Durch Anormalität bedingte Ungleichmäßigkeiten in der Zementationsschicht lassen sich durch Beruhigung beheben, allerdings auf Kosten der Bearbeitbarkeit. Die Kernfestigkeit unlegierter Einsatzstähle ist in hohem Maße vom Werkstoffquerschnitt, sowie von geringen Veränderungen des C- u. Mn-Geh. abhängig. Durch erhöhte Härtetempp. ist beim unlegierten Einsatzstahl das Bruchaussehen des Kernes zu verbessern. Die sparstoffarmen Cr-Mo-Einsatzstähle sind bei kleineren u. mittleren Querschnitten dem Cr-Ni-Stahl nahezu gleichwertig; bei Querschnitten von >60 mm Vierkant ist ihr Bruchaussehen etwas ungünstiger. Die Härtetemp. der Cr-Mo-Einsatzstähle ist in etwas engeren Grenzen zu halten, da bei Unterhärtung Ferritausscheidung die Kernzähigkeit beeinträchtigt u. bei Überschreitung eine versprödende Überhitzung der Einsatzschicht entsteht. Die erhöhte Neigung des Cr-Mo-Stahles zur Randcarbidbldg. bei der Zementation kann durch geeignete mildwirkende Zementationsmittel ausgeglichen werden. Geringe Mengen zusammengeballter Randcarbide bewirken keine

Schädigung der Zähigkeit der Randschicht u. somit der Haltbarkeit einsatzgehärteter Teile. (Stahl u. Eisen **56**. 1201—10. 1/10. 1936. Essen.) HABBEL.

Otto Leihener, *Die Bedeutung der Korngröße beim Stahl.* Vf. gibt einen Überblick über das amerikan. Schrifttum, das sich mit der Bedeutung der Korngröße für die Beurteilung des Stahles befaßt u. dabei folgende Fragen behandelt: Ermittlung u. Kennzeichnung der gewöhnlichen u. arteigenen (Mc QUAID-EHN)-Korngröße, Einfluß von Verformung u. Wärmebehandlung auf die eigentliche Korngröße, Beeinflussung der eigentlichen Korngröße durch die Desoxydationsbedingungen u. Einfluß der eigentlichen Korngröße auf das Verh. bei der Wärmebehandlung, die mechan. u. physikal. Eigg. (Stahl u. Eisen **56**. 1273—78. 22/10. 1936. Bochum. Bericht Nr. 354 des Werkstoffausschusses des Vereins deutscher Eisenhüttenleute.) FRANKE.

Charles Y. Clayton, *Schnellverfahren zur Entwicklung der Austenitkorngröße.* Best. der Austenitkorngröße durch Abschrecken der auf ca. 930° erhitzten Stahlproben in salzhaltigem W. oder durch Eintauchen in ein 700° w. Salzbad mit nachfolgender W.-Abkühlung. Die Wiedergabe der Gefügeausbldg. läßt die Austenitkorngröße deutlich erkennen. (Metal Progr. **30**. Nr. 3. 70. Sept. 1936.) HOCHSTEIN.

P. Herasymenko, *Kennzeichnung der Austenitkorngröße durch Oxydation.* Unters. u. Best. der Austenitkorngröße durch Glühen der Stahlproben für eine gewisse Zeit oberhalb des A_3-Punktes in einem elektr. Ofen mit freiem Luftzutritt, Abschrecken in W. oder Öl, Schleifen u. Polieren sowie Ätzen mit 2%ig. alkoh. HNO_3. (Metal Progr. **30**. Nr. 3. 69—70. Sept. 1936.) HOCHSTEIN.

J. N. Spiridonow, *Die mechanische Bearbeitbarkeit von Kohlenstoffstahl in Abhängigkeit von der Perlitausbildung und der Korngröße.* Best. der Bearbeitbarkeit durch Schneidwerkzeuge von drei C-Stählen folgender Zus.: 0,29—0,35% C, 0,6—0,7% Mn, 0,2—0,3% Si, bis 0,05% P, bis 0,04% S, bzw. 0,48—0,55% C, 0,5—0,7% Mn, 0,2 bis 0,3% Si, bis 0,05% P, bis 0,04% S u. 1,05—1,19% C, 0,2—0,3% Mn, 0,15—0,3% Si, bis 0,035% P, bis 0,03% S in Abhängigkeit von der Perlitausbldg. u. der Korngröße. Der Vf. kommt zur Feststellung, daß die Bearbeitbarkeit mit der Ausbldg. des Perlits u. dessen mengenmäßiger Beziehung zu dem durch die vorangegangene Warmbehandlung besonders ausgebildeten Ferrit eng verbunden ist. Die Bearbeitbarkeit hängt von der Größe der Krystalle nicht allein ab. Die beste Warmbehandlung für untereutektoide Stähle besteht in der Normalisierung bei Tempp., die um so höher sein müssen, je geringer der C-Geh. der Stähle ist. Übereutektoide lassen sich bei körniger Perlitausbldg. am besten bearbeiten, daher wird für diese Stähle ein Glühen mit nachfolgender Abkühlung im Ofen vorgeschlagen. Eine Normalisierung ist bei übereutektoiden u. eutektoiden Stählen hinsichtlich der Bearbeitbarkeit nutzlos. (Metal Ind. Herald [russ.: Westnik Metallopromyschlennosti] **15**. Nr. 9. 20—31. 1935.) HOCHST.

I. N. Golikow und **M. I. Winograd**, *Die Korngröße in legierten und unlegierten Stählen.* Unters. über den Einfluß der Korngröße von legierten (Cr-Ni, Cr-Ni-W, Cr-Ni-Mo) u. unlegierten Werkzeug- u. Baustählen mit 0,15—1,4% C auf die Festigkeitseigg. Angabe verschiedener Behandlungsverff. zur Herst. eines mehr oder weniger groben Gefüges. (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] **4**. Nr. 4. 7—19. 1936. Moskau, Werk Elektrostal.) HOCHSTEIN.

F. Rinagi, *Über die Fließgrenzen bei Zug- und Biegebeanspruchung.* Nach einem Überblick über die bisherigen Erklärungsverss. der Fließgrenzenerhöhung bei Biegebeanspruchung u. kurzen Betrachtungen über die Veränderlichkeit der Fließgrenze u. über die theoret. Unmöglichkeit einer wesentlichen Erhöhung durch behinderte Formänderung wird über eigene Verss. des Vf. mit großen Augenstäben aus St 55 berichtet, durch welche die bisherigen Widersprüche von Theorie u. Vers. über die Fließgrenze bei ungleichmäßiger Spannungsverteilung geklärt werden. An theoret. abgeleiteten Biegekennlinien für verschiedene Querschnittsformen wird die Formänderung im federnd-bildsamen Bereich überprüft u. eine etwa vorhandene obere Streckgrenze des Stahles festgestellt. Diese ist eine wirkliche Werkstoffeig., die bisher beim Zugvers. nur äußerst unsicher bestimmt werden konnte. (Bau-Ing. **17**. 431—41. 16/10. 1936. Wien, Mitteilungen aus der Techn. Versuchsanstalt der Techn. Hochschule.) FRANKE.

Clement Blazey, *Verwendung von Nichteisenmetallen und deren Legierungen.* Herst. u. Eigg. verschiedener Metalle u. deren Legierungen, wie z. B. verschiedener Arten von Bronzen, Muntz-, Delta-, Monelmetallen, Lagermetallen, Leichtmetallegierungen, hoch hitze- u. korrosionsbeständige Legierungen zwecks Verwendung zu Gegenständen, die gegen Verschleiß u. Abnutzung, Ermüdung, Korrosion bei Raumtemp. u. bei hohen

Tempp., Oxydation u. Verzunderung sowie gegen Kombinationen der vorgenannten Beanspruchungen beständig bzw. widerstandsfähig sein müssen. (Commonwealth Engr. **24**. 63—66. 1/9. 1936.) Hochstein.

C. H. Lorig und **R. W. Dayton**, *Modifikation und ihre Beziehung zu den Eigenschaften der Nichteisenlegierungen.* Die Theorie der Silicatschlacken, die zur Erklärung der Graphitbldg. in Gußeisen entwickelt wurde, wird auf Probleme der Nichteisenlegierungen angewendet. Der Einfluß der Schlacken auf die Krystallisation u. Überhitzungs- u. Desoxydationserscheinungen werden behandelt. (Metal Ind., London **48**. 278—80. 28/2. 1936.) Barnick.

S. Tonakanow, *Die Beseitigung von Ansätzen während der Betriebszeit des Ofens für Pyritschmelzung.* Zur Beseitigung von Ansätzen in Pyritschmelzöfen von Kupferfabriken, die hauptsächlich eine Anreicherung von staubförmigen, teilweise zusammengebackenen, mit ZnO durchsetzten Bestandteilen der Beschickung darstellen u. durch besondere Zementierung im Ofen entstanden sind, schlägt der Vf. vor, den Ansatz ohne den Ofen abzustellen, anzubohren u. mit Ammonal zu sprengen. Die Verss. ergaben keine Schädigung des Ofens. (Non-ferrous Metals [russ.: Zwetnyje Metally] **11**. Nr. 2. 66—67. Febr./März 1936.) v. Füner.

J. G. Titowa, *Untersuchung der Bedingungen einer elektrolytischen Abscheidung von Kupfer aus dem Naukaterz.* Die Gewinnung von Konzentraten aus dem Naukat-Cu-Erz für die Elektrolyse durch Auszug des Cu mittels H_2SO_4 erforderte um 20 bis 25% mehr Säure im Vergleich zu den Angaben amerikan. Fabriken. Es ist jedoch zu erwarten, daß bei Anwendung des Gegenstromprinzips eine Verringerung des Säureverbrauches möglich sein wird. Nach diesem Verf. werden 83% des Cu aus dem Erz extrahiert. Bei der Elektrolyse des Konzentrates ist der Energieverbrauch pro Tonne Cu bei einer Spannung von 2,0—2,2 V verhältnismäßig gering (1400—1600 kWh). Ohne vorhergehende Behandlung des Konzentrates wird das Cu jedoch nicht rein erhalten. Als Hauptursache dafür ist die Ggw. von bedeutenden Chloridmengen im Konzentrat anzusehen. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **8**. 546—54. 1935. Usbekistan, Univ.) Klever.

A. Chaplet, *Patinieren von Kupfer und seinen Legierungen auf chemischem Wege.* Nach kurzen Hinweisen auf die chem. Zus. der gefärbten Oberfläche (Oxyde, Carbonate, Chloride, Elemente, z. B. Sb oder Pt) u. die chem. Mittel zu ihrer Erzeugung wird auf die Herst. von bestimmten Färbungen näher eingegangen. (Cuivre et Laiton **9**. 391—403. 15/9. 1936.) Geiszler.

A. Ricard, *Kupfer-Bleilegierungen mit guten Gleiteigenschaften.* Nachdem die Änderungen der mechan. Eigg. der Cu-Pb-, bzw. Cu-Pb-Sn-Legierungen in Abhängigkeit ihrer Zus. kurz gestreift wurden, wird auf die Erfordernisse bei der Verarbeitung der Legierungen eingegangen. Es wird über Verss. an Lagern von Dieselmotoren berichtet. (Cuivre et Laiton **9**. 127—30. 1936.) Geiszler.

J. L. Rodda, *Ätzung und mikroskopische Gefügeuntersuchung von Kupfer-Zink-Legierungen.* α- u. β-Krystalle lassen sich leicht durch ihre verschiedene Färbung unterscheiden. Der Unterschied zwischen γ- u. η-Krystallen ist nach anod. Ätzung in einem 17% Cr_2O_3 enthaltenden Elektrolyten feststellbar. Bei Stromdichten über 0,232 Amp. je qcm werden γ-Mischkrystalle angegriffen, nicht dagegen die ε-Krystalle. Bei niedrigeren Stromdichten tritt das Umgekehrte ein. η-Krystalle werden unter beiden Bedingungen angegriffen. Auf Grund dieser Unterschiede lassen sich alle 5 Krystallarten erkennen. (Metals Technol. **3**. Nr. 6. Techn. Publ. Nr. 746. 5 Seiten. Sept. 1936.) Geiszler.

—, *Die Legierung Arcap.* Die hauptsächlichen Bestandteile der ohne eine Wärmebehandlung in Gebrauch zu nehmenden Legierung sind Cu, Ni u. Zn. Die physikal. (Farbe, D., Schwindmaß, Ausdehnungskoeff., spezif. Wärme, Lichtreflexion), mechan. u. elektr. Eigg. der Legierung werden mitgeteilt. Unter den letzteren sind besonders wichtig ihre Unmagnetisierbarkeit, ihr hoher Widerstand u. geringer Temp.-Koeff. Unter den chem. Eigg. ist ihr hoher Widerstand gegen den korrodierenden Einfluß von Salzlsgg. (Meerwasser), hartem u. weichem W. u. zahlreichen Säuren erwähnenswert. Die Hauptanwendungsgebiete sind: sanitäre u. kunstgewerbliche Gegenstände, Präzisionsapp., besonders für Navigationszwecke, elektr. App. u. wegen ihrer hohen Korrosionsbeständigkeit die verschiedensten Geräte in der chem. u. Nahrungsmittelindustrie. (Cuivre et Laiton **9**. 277—78. 30/6. 1936.) Geiszler.

—, *Korrosionsbeständige kupferhaltige Legierungen.* Die Arbeit enthält allgemeine Hinweise über die Be- u. Verarbeitbarkeit von Monelmetall, Monel K (eine Cu-Ni-Legierung mit 3—5% Al) u. kupferhaltige Stähle. (Cuivre et Laiton **9**. 175—77. 30/4. 1936.) GEISZLER.

B. G. Titow, *Anreicherung von Molybdänerz.* Vf. berichtet über die im Laboratorium ausgeführten Verss. zur Anreicherung von 2 Mo-Erzproben durch Flotation u. kommt zu folgenden Ergebnissen: die Anreicherung des sulfid. Molybdänits führt mit guter Ausbeute zu hochwertigen Molybdänkonzentraten (Körnung 1—0 mm) unter Benutzung von Kerosin, Fichtenöl u. ähnlichen Reagenzien. Bei stark oxydierten Erzen gelingt durch nachträgliche Flotation das sonst in den Abgängen verbleibende Molybdit (Molybdänocker, MoO_3) besonders durch Anwendung von speziellen Reagenzien (Isoamylxantat, Sulfooleinsäure, Torfteer) neben den hochwertigen sulfid. Molybdänitkonzentraten, ärmere Molybditkonzentrate mit 60% Ausbeute an oxyd. Mo zu gewinnen. (Seltene Metalle [russ.: Redkie Metally] **4**. Nr. 5. 15—28. 1935.) v. FÜNER.

Fr. Knoops, *Vergüten und Veredeln der Leichtmetalle.* Inhaltlich ident. mit der C. **1936**. I. 2819 referierten Arbeit. (Elektrizitätswirtsch. **35**. 750—52. 15/10. 1936. Freiberg i. S.) FRANKE.

—, *Oberflächenveredlung von Aluminium und seinen Legierungen.* I. Die Vorbehandlung der Werkstoffe, die eine Oberflächenveredlung erfahren sollen, wird besprochen, worauf die prakt. Erfordernisse, die bei der mechan. Vorbehandlung (Vorschleifen, Feinschleifen, Polieren, Glänzen, Mattieren mit Bürste oder Sandstrahlen) u. der chem. Vorbereitung (Reinigung mit chem. Mitteln, Beizen) einzuhalten sind, mitgeteilt werden. (Leichtmetall **1936**. 5—7. 15/9.) GEISZLER.

Albert Portevin und **Paul G. Bastien**, *Die Schmiedbarkeit der Leichtmetalle.* (Metal Ind., London **49**. 296—300. 18/9. 1936. — C. **1936**. II. 1608.) GOLDBACH.

A. J. Taitz, *Über die Leistungsverbesserung von Magnesiumbädern.* (Vgl. C. **1935**. II. 3971.) Vf. bespricht die Möglichkeit der Leistungsverbesserung von Mg-Bädern, indem nach dem Weglassen der Membran durch Verringerung des Elektrodenabstandes, Vergrößerung der Stromdichte u. Mechanisierung der Elektrolyseurbedingung die Produktionsleistung der Mg-Bäder gesteigert wird. (Light Metals [russ.: Legkije Metally] **5**. 19—21. April 1936.) v. FÜNER.

I. Feldman, *Das Rekrystallisationsdiagramm des Magnesiums.* Das mit Zylindern von techn. Mg (0,10% Na, 0,08% Fe, 0,04% Mn) aufgenommene Rekrystallisationsdiagramm unterscheidet sich nicht wesentlich von den bekannten. Die Höhenabnahme der Proben beim Stauchen beträgt 3, 6, 9 u. 12% der ursprünglichen Höhe (10 mm), bei größerer Höhenabnahme tritt Bruch ein. Die Proben werden bei 200—600° je $^1/_2$ Stde. geglüht. Bei Proben aus chem. reinem gewalztem Mg lassen sich auch nach Glühen bei 500° im Verh. beim Stauchen noch Unterschiede in den verschiedenen Achsenrichtungen erkennen, die wahrscheinlich auf die durch das Walzen bedingte Faserstruktur zurückzuführen sind. — Die verwendeten Proben werden zuerst mit einem mit Petroleum getränkten Tuch, dann mit einem wassergetränkten Tuch poliert, mit einem scharfen W.-Strahl behandelt u. rasch getrocknet, als Ätzmittel wird eine Lsg. von 2,5 ccm HNO_3 (D. 1,40) in 100 ccm Methylalkohol verwendet, mit einer Einw.-Dauer von 2—3 Min. (Wiadomosci Inst. Metalurg. Metaloznawstwa **1**. Nr. 1. 21—25. 1934. Warschau, Techn. Hochsch., Inst. f. Metallurgie u. Metallkunde.) R. K. MÜ

John A. Gann und **Manley E. Brooks**, *Das Gießen von Magnesiumlegierungen.* (Vgl. C. **1936**. I. 4066.) Deckt sich mit dem zweiten Teil der C. **1936**. II. 3180 ref. Arbeit. (Foundry **64**. Nr. 3. 28—29. 84—86. März 1936.) GOLDBACH.

M. Bardot, *Die Ultraleichtlegierungen auf Magnesiumbasis.* Eigg. u. Verarbeitung der Mg-Legierungen werden kurz beschrieben. (Technique mod. **28**. 687—88. 1/10. 1936.) BARNICK.

J. P. Kim, *Anreicherung des Lopariterzes.* In Laboratoriumsverss. wird gezeigt, daß durch Kombinieren von mehreren Erzaufbereitungsverff. (nasse Konzentrierung, magnet. Separation, Flotation) gute Anreicherung des Erzes $(Nb + Ta)_2O_5$ erzielt werden kann. Die günstigsten Bedingungen lassen sich nur von Fall zu Fall durch Vorverss. ermitteln. (Rare Metals [russ.: Redkije Metally] **5**. Nr. 1. 26—41. Jan./Febr. 1936.) v. FÜNER.

C. C. Downie, *Gewinnung von Silber aus zinnhaltigen Rückständen.* Rückstände, die z. B. bei der Herst. von Kupfervitriol oder der Cu-Elektrolyse anfallen, u. die im allgemeinen 5—10% Ag, 7—20% Sn, 8—21% Cu, 4—16% Sb, 1—2% Zn, 3—9% Fe, bis zu 3% Pb u. bis zu 4% Bi enthalten, werden mit der gleichen Menge Kokslösche u.

der 3-fachen Menge Na_2SO_4 im Flammofen geschmolzen, wobei ein Teil des Sn, Sb u. As verflüchtigt wird. Die erstarrte Schmelze, welche die Schwermetalle als Sulfide enthält, wird grob zerkleinert u. mit h. W. ausgelaugt. Sn u. Sb gehen in eine Sulfosalzlsg. über, aus der sie durch Einleiten von SO_2 als Sulfide gefällt werden. Die dabei verbleibende Lsg. kann zur Rückgewinnung von Na_2SO_4 eingedampft werden. Der Rückstand von der Sulfosalzlsg., der alles Ag enthält, wird mit Cu oder Fe oder einem anderen S-bindenden Mittel u. Pb zur Verbleiung der Edelmetalle geschmolzen. (Min. Mag. **54**. 345—48. Juni 1936.) Geiszler.

Grove Johnson, *Gewinnung von Gold aus dem Meer.* Vf. gibt einen Überblick über die bisherigen Unterss. verschiedener Autoren u. weist darauf hin, daß der kürzlich verstorbene George Duncan in eingehenden Forschungen zu dem Schluß gekommen ist, daß es in wirtschaftlicher Weise möglich ist, aus 1 t Meerwasser $^1/_{10}$ grain Au zu gewinnen. (Chem. Age **35**. 232. 12/9. 1936.) R. K. Müller.

I. N. Plakssin und **W. W. Ssusslowa**, *Die Lösungsgeschwindigkeit des Goldes bei der Cyanidlaugerei von Golderzen und ihre Beeinflussung durch den Kontakt von Mineralien und Metallen mit der Oberfläche.* Die für die Au-Auslaugung bei der Cyanidbehandlung erforderliche O_2-Sättigung des Schlamms kann bei Laboratoriumsverss. durch period. Arbeiten oder durch O_2-Anreicherung des Schlammes erreicht werden. Als Rührer verwendet man zweckmäßig einen pneumomechan. Rührer vom Typ Denver-Wallace. Vff. untersuchen den Einfluß der zur Zerkleinerung benutzten Mühlenart auf das Ausbringen. In Berührung mit Gußeisen wird die höchste Menge an gel. Au beobachtet, von Mineralien zeigt Pyrit den günstigsten Einfluß, während bei Ggw. von Quarz oder Kupferkies erheblich geringere Mengen Au in Lsg. gehen. Die Lösungsgeschwindigkeit ist bei naß gemahlenen Erzen größer als bei trocken gemahlenen Erzen. (Soviet Gold Min. Ind. [russ.: Ssowjetskaja Solotopromyschlennost] **1936**. Nr. 7. 41—47. Juli.) R. K. Müller.

Tracy C. Jarrett, *Silber-Indiumlegierungen.* Barren aus Legierungen mit 1, 2 u. 4% In, Rest Ag wurden k. zu Drähten gezogen, die geglüht u. abgeschreckt werden. Es zeigte sich, daß Glühzeit u. Temp. wenig Einfluß auf die Härte der Legierungen hatten. Bei den nach der Kaltverarbeitung bei Raumtemp. gealterten Legierungen konnten ebenfalls keine Änderungen der Härtewerte beobachtet werden, dagegen trat bei den bei 300° gealterten Legierungen eine Erweichung ein. Eine Steigerung der elektr. Leitfähigkeit konnte erst bei den bei 400° gealterten Legierungen festgestellt werden. Das In hat einen wesentlichen Einfluß auf die Gefügeausbldg. (Korngröße, Zwillingsbldg.) der Legierung. (Metals and Alloys **7**. 229—31. Sept. 1936.) Geiszler.

E. Meier, *Neue Lagermetalle, ihre Verarbeitung und Anwendung.* (Vgl. C. **1936**. II. 852.) Es wird auf einige wichtige Gesichtspunkte hingewiesen, die beim Gießen von Lagern im Hand-, Schleuder- oder Spritzguß aus zinnarmen oder -freien Weißmetallen zu beachten sind. (Maschinenbau. Der Betrieb **15**. 543—45. Okt. 1936. Braunschweig.) Geiszler.

F. K. von Göler und **G. Sachs**, *Lagermetalle.* (Vgl. C. **1936**. I. 4972. II. 1425.) Die gebräuchlichen Lagermetalle, wie Sn- u. Pb-reiche Weißmetalle, gehärtete Pb-Lagermetalle, Pb-Bronzen u. Lagermetalle auf Cd-, Zn- u. Al-Basis, werden bzgl. ihrer Eigg. sowie ihres Gefüges beschrieben. (Gießereipraxis **57**. 76—79. 121—24. 16/2. 1936. Frankfurt a. M., Metallges. A.-G., Metall-Lab.) Barnick.

S. L. Zinberg, *Über die Untersuchung des chemischen Aufbaues von Hartstoffen.* Auf Grund der chem. Zus. sowie der Bldg.-Möglichkeit der beiden Carbide WC u. W_2C errechnet der Vf. den chem. Aufbau des Hartmetalles Widia zu ca. 45% WC u. zu 46,65% W_2C. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **4**. 578. Mai 1935. Zentral-Labor. des Kirov-Werkes.) Hochstein.

I. S. Brochin, *Härtebestimmung der Strukturbestandteile von gegossenen Hartmetallen.* (Vgl. C. **1936**. II. 171.) Die zu untersuchenden Legierungen wurden zur Verlangsamung der Carbidkrystallisation in Formen aus trockener Erde zu Barren mit 20 × 20-Querschnitt gegossen. Auf der Schlifffläche wurden dann die einzelnen Strukturbestandteile (Carbid, Eutektikum) bei 1 kg Belastung (bei höherer Belastung erfolgt öfters das störende Platzen der Carbidkörner) mit dem Diamantprisma eingedrückt u. die Eindrücke ausgemessen. Untersucht wurden Proben von verschiedenen Hartmetallegierungen. Die ermittelte Härte (nach Vickers) beträgt bei verschiedenen Legierungen für Carbide 1150—1420, für Eutektikum 290—638 Einheiten. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **4**. 1480—83. 1935. Leningrad, Zentralinst. f. Metalle.) v. Füner.

J. B. Fridmann, *Einige neue Anwendungen der dilatometrischen Methode zur Untersuchung von Legierungen.* Vorl. Mitt. Unter Verwendung eines Dilatometers nach CHEVENARD wurde eine Pb-Bronze mit 30—40% Pb, Rest Cu untersucht. Bei 325—330° zeigen die dilatometr. Kurven entsprechend neueren Röntgenunters.-Ergebnissen für die bei Raumtemp. vollständig heterogene Legierung (reines Pb u. reines Cu) einen scharfen Sprung. Best. des „Wachsens" von hochlegierten CrNi-Stählen mit 0,32—0,4% C, 2,3—2,9% Si, 16—20% Cr u. 23—27% Ni sowie mit 0,29% C, 1,8% Si, 16,52% Cr, 24,2% Ni bei mehrmaligem Erwärmen bis 1000° bzw. 900° durch Aufnahme von dilatometr. Kurven. Verwendung des Dilatometers bei der Stahlhärtung von Stählen mit 0,35% C, 2,8% Si, 13,33% Cr, 8% Ni u. mit 0,4% C, 1,25% Mn, 0,5% Cu, 0,25% Si, je 0,02% S u. P sowie bei Kaltverformung von austenit. CrNi-Stählen mit 0,14% C, 19,9% Cr u. 8,9% Ni bei 29% Verformung u. Erhitzen u. Abkühlen bis bzw. von 800° mit einer Geschwindigkeit von 150°/Stde. Bei 650 bis 700° zeigen die dilatometr. Kurven bei letzter Unters. einen deutlichen, auf die Ausfällung bzw. Lsg. von Carbiden deutenden Knick. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **4**. 545—47. Mai 1935. Labor. für Metallphysik, WIAM.) HOCHSTEIN.

W. Kuntze, *Richtlinien für einheitliche Härteprüfungen.* Die mit der Härteprüfung in Verb. stehenden stofflichen Zusammenhänge werden unter Berücksichtigung neuerer Erkenntnisse wieder aufgerollt. Dabei wird die Wrkg. verschieden geformter Eindruckkörper besprochen, ferner werden die Beztst. der Kegeldruckhärte sowie die Vorlastverff. ausführlich erörtert. Es werden folgende Richtlinien aufgestellt: Das Vorlastverf. kann für alle Werkstoffe eingeführt werden. Der Diamantkegel sollte durch eine Diamantpyramide nach VICKERS oder durch eine Hartmetallpyramide bei der Prüfung weicherer Werkstoffe ersetzt werden. Die Härteangabe ergibt sich aus der Belastung pro Flächeneinheit, wobei die Fläche sich durch Rechnung aus der Tiefenmessung ergibt u. mithin die Härte tabellar. aus der Tiefe in Abhängigkeit von der Belastung abgelesen werden kann. Das Kegelhärtegesetz erlaubt eine willkürliche Wahl der Last. Die bei der Härteprüfung auftretende Wulstbldg. ist als Inbegriff des Eindruckwiderstandes anzusehen u. beeinträchtigt nicht das Ergebnis der Härteprüfung. Es wird zum Schluß noch darauf hingewiesen, daß die dynam. Härteprüfer sehr stark streuende Werte ergeben u. mithin ihre Brauchbarkeit als anerkanntes Prüfgerät noch nicht erwiesen haben. (TZ prakt. Metallbearbeitg. **46**. 575—76. 659—62. Aug. 1936. Berlin-Dahlem, Mitt. Staatl. Materialprüfungsamt.) EDENS.

S. R. Williams, *Die Härtemessung.* Bei einem Eindruck-Härteprüfverf. hängt der Widerstand gegen Eindringen ab von dem Winkel des eindringenden Körpers, ferner von dem Reibungswiderstand zwischen diesem Körper u. dem zu prüfenden Werkstoff (beides Eigg. des Prüfinstruments), weiterhin von der Kohäsion u. der inneren Reibung des Werkstoffs. Es wird die Ansicht vertreten, daß Unterss. über die elektr. Leitfähigkeit, über die Änderung derselben in verschiedenen Magnetfeldern, schließlich über ähnliche Eigg., die abhängig sind von den inneren Kräften, durch die ein Stoff zusammengehalten wird, einen größeren Einblick in das Wesen der Härte ermöglichen. (Instruments **9**. 221—23. Aug. 1936. Amherst, Mass., Amherst Coll.) EDENS.

Hans Schulze-Manitius, *Über Härteprüfgeräte.* Beschreibung verschiedener Härteprüfgeräte unter Berücksichtigung der neuesten Entww. (Meßtechn. **12**. 183—87. 201—04. 1936.) EDENS.

W. J. Conley, W. E. Conley, H. J. King und **L. E. Unger**, *Der „Microcharacter" als Prüfinstrument.* Unter „Microcharacter" wird ein Instrument zur Best. der relativen Härte der mkr. Bestandteile von Legierungen verstanden, das hinsichtlich seiner Handhabung u. der Auswertung der Ergebnisse besprochen wird. Es handelt sich hierbei um eine Ritzhärte, wobei als Ritzkörper eine Würfelecke dient. Die Grenzen der Härtebeztst. mit diesem Instrument werden aufgezeigt. Ferner werden Tabellen gebracht, mit deren Hilfe die Umrechnung der Ritzbreite in Mikrohärteziffern durchgeführt werden kann. Weiterhin werden die Ergebnisse von Härtebeztst. an verschiedenen Metallen u. an den Bestandteilen verschiedener Legierungen mitgeteilt. Schließlich wird die Anwendung des Instruments zur Unterscheidung von Gefügebestandteilen, zur Best. der Bearbeitbarkeit von Stahl u. zur Unters. der einsatzgehärteten Schicht einiger Stähle beschrieben. (Trans. Amer. Soc. Metals **24**. 721—34. Sept. 1936. Rochester, N. Y., Univ. Rochester.) EDENS.

G. Tammann und **W. Müller**, *Zur Bestimmung der Eindruckelastizitätsgrenze im Anschluß an die Härtebestimmung.* Es wird gezeigt, wie die Härtebest. durch Kegel- oder Kugeleindrücke leicht mit der Best. der Eindruckelastizitätsgrenze verbunden

werden kann. Es entsteht bei der erwähnten Art der Härtebest. um das Druckloch ein Wall u. zwar beginnt die Ebene des Probestückes in einem gewissen Abstand a_0 von der Achse des Druckloches anzusteigen; außerhalb dieses Abstandes tritt bei manchen Metallen (z. B. Cu) Gleitlinienbldg. auf. Es wird im übrigen der Einfluß der Korngröße auf die Form des Walles, ferner die Höhe des Walles in Abhängigkeit von der Entfernung von der Achse des Druckloches untersucht, weiterhin wurde die Best. des Volumens des Walles, sowie die Ermittlung des Inhaltes der Wallbasis durch Abschleifen sowie durch das Interferenzverf., das Ätzverf., das Rekrystallisationsverf. u. das Abdruckverf. besprochen. Schließlich wird noch die Berechnung der Eindruckelastizitätsgrenzen aus den a_0-Werten u. die Abhängigkeit dieses Kennwertes, sowie der Härte von Aluminium, Eisen u. Kupfer vom Walzgrad erörtert. (Z. Metallkunde **28**. 49—54. März 1936. Göttingen.) EDENS.

Georg Welter, *Elastizitätsgrenze und Mikroverformungen bei dynamischen Biegebeanspruchungen von Baustoffen bei hohen Temperaturen.* Teilweise Wiederholung der C. **1936**. II. 3181 referierten Arbeit. Die Unterss. mit Cr-Ni-Stahl u. einem weichen C-Stahl (0,07% C) werden ergänzt durch Unterss. an einer gehärteten Al-Cu-Mg-Legierung (ca. 4% Cu, 0,5% Mg), die in ihrem Verh. gegenüber dynam.-elast. Beanspruchungen dem weichen C-Stahl nahesteht. Die Unters.-Ergebnisse werden mit den Kerbzähigkeitswerten nach CHARPY verglichen, wobei sich die Überlegenheit der angewandten Methode hinsichtlich der Unterscheidungsmöglichkeit ergibt. (Z. Metallkunde **28**. 257—61. Sept. 1936. Warschau.) R. K. MÜLLER.

Rochette de Lempdes, *Einige neue Anwendungsgebiete der Sauerstoffacetylenflamme und des Sauerstoffs in der Eisenhüttenkunde.* Es wird über neue Brenner für die Ausbesserung von Rissen an großen Formstücken bzw. für die Ebnung ungleichmäßiger Werkstücke sowie für die Oberflächenbehandlung u. für die Härtung von Gußstücken berichtet, die auf Grund der Erfahrungen mit Schneidbrennern entwickelt wurden. (Rev. Métallurgie **33**. 556—59. Sept. 1936.) FRANKE.

M. Mercier, *Auftragswerkstoffe bei der Gasschmelzschweißung.* Vf. gibt eine Übersicht über die verschiedenen Klassen von Schweißdrähten, die durch die Entw. zahlreicher Metalle u. Legierungen bedingt sind. Allein zum Schweißen von unlegierten Stählen sind 4 Klassen von Schweißdrähten mit Zugfestigkeiten von 35, 45, 55 u. 60 kg/qmm u. Dehnungen von 10, 8, 6 u. 4% vorgesehen. Ebenso wurden 4 weitere Klassen zum Schweißen von nichtrostenden Stählen festgelegt. Vf. weist darauf hin, daß neben der chem. Zus. der Flüssigkeitsgrad des Schweißdrahtes von ausschlaggebender Bedeutung ist, da das Bad an der Schweißstelle weder zu dünnfl. noch zu zähfl. sein darf. (Rev. Métallurgie **33**. 553—55. Sept. 1936.) FRANKE.

M. Frenkel, *Über die Herstellung von Eisenrohren nach dem Elektroschweißverfahren.* Herst.-Verf. von Eisenröhren durch Elektroschweißung. Angabe der Größe u. Leistung der elektr. Schweißvorr. Güte der hergestellten Eisenrohre. (Metal Ind. Herald [russ.: Westnik Metallopromyschlennosti] **15**. Nr. 9. 68—73. 1935.) HOCHSTEIN.

A. Boutté, *Betrachtungen über das Schweißen von Aluminiumbronzen.* (Vgl. C. **1936**. II. 1793.) Es wird das Gasschmelzschweißen von Aluminiumbronzen (85—90% Cu, 9—10% Al, Rest Fe u. Mn) beschrieben, wobei besonders auf die Anwendung eines neuen, Kryolith (AlF_6Na_3) enthaltenden Flußmittels, dem zur Erniedrigung seines F. noch NaF zugesetzt wird, sowie auf die richtige Einstellung der Schweißflamme eingegangen wird. (Cuivre et Laiton **9**. 375. 30/8. 1936.) FRANKE.

G. Wesley Austin, *Der Einfluß von geschmolzenem Lot auf einige beanspruchte Werkstoffe.* Vf. berichtet über das Vork. von Armcoeisen, Nickel, Kupfer, Silber, Aluminium, Zink, sowie von 10 Nichteisenmetallegierungen u. 16 Stählen der verschiedensten Zuss. bei Zugbelastung in Ggw. von geschmolzenem Sn-Pb-Lot (3 : 2). Während sich Nickel, Monelmetall, sowie Cu-Ni-Legierungen als fast unempfindlich erwiesen, wurden C-Stähle mit niedrigem C-Geh., sowie niedriggekohlte perlit. u. austenit. hitze- u. korrosionsbeständige Stähle von dem Lot zwar angegriffen, jedoch nicht in dem Maße, wie ähnliche Stähle mit hohem C-Geh., u. zwar nahm der Angriff mit steigender Härte u. Anzahl der Korngrenzen zu. Die Zerreißkurven, die im allgemeinen einen n. Verlauf zeigen, weisen Störungen auf, die, abhängig vom Werkstoff u. Vers.-Bedingungen, eine große Ähnlichkeit mit denen von einem bestimmten Korrosionsgriff ausgesetzten Proben haben, woraus Vf. folgert, daß die Erscheinung gewisse Beziehungen zur interkrystallinen Korrosion hat. (J. Inst. Metals **58**. 173—85. 1936. Greenock, R. N. Torpedo Factory.) FRANKE.

J. Benoltel, *Chemie und Mechanik der Metallentfettung.* Vf behandelt das Entfetten von Metallwaren durch Lösen, chem. Umsetzung (Seifenbldg.), physikal. Emulsierung, mechan. Bearbeitung u. Vereinigung mehrerer der genannten Möglichkeiten. (Emaillwaren-Ind. **13**. 5—6. 27/8. 1936.) HABBEL.

M. Marean, *Grundzüge der Entfettung mit Lösungsmitteln.* (Vgl. C. **1935**. I. 3472.) Eingehende Erörterung der einschlägigen Metallreinigungsverff. (Metal Clean. Finish. **8**. 553—58. 590. Sept. 1936.) KUTZELNIGG.

Charles A. Mann, Byron E. Lauer und **Clifford T. Hultin**, *Organische Inhibitoren.* (Vgl. C. **1936**. II. 540.) Vff. untersuchen den Einfluß von organ. Inhibitoren auf die Korrosion von niedriggekohltem Stahl durch H_2SO_4 von 25°. Die Verss. ergaben, daß aromat. Amine mit den korrodierenden Säuren Salze bilden, die ionisieren u. dabei positive Ionen ergeben, welche durch ihre Absorption auf dem kathod. Bereich der Metalloberfläche eine Schutzschicht bilden. Je größer der Querschnitt des Ions parallel zur Metalloberfläche ist, um so besser ist die Schutzwrkg. Jede Gruppe, die eine Neigung des bzw. der Ringe dieser aromat. Verbb. aus der Senkrechten zu der Metalloberfläche bewirkt, verbessert die schützende Wrkg. Symm. Dimethylaniline sind weniger wirksam als unsymm. Von den symm. Dialkylanilinen zeigt Dimethylanilin, das beide CH_3-Gruppen an N enthält, die beste korrosionsverzögernde Wrkg. Aus der Struktur des Inhibitorions ergibt sich die Geschlossenheit der Ionenpackung auf der Oberfläche u. die Beschaffenheit des Filmes für die Durchlässigkeit der H-Ionen. Geringere Porosität des Filmes bedeutet größere Schutzwrkg. (Ind. Engng. Chem. **28**. 1048—51. Sept. 1936. Minneapolis, Minn., Univ. of Minnesota.) FRANKE.

C. W. Meyers, *Wie die übliche Ausführung der Drahtverzinkung Duktilität und andere Eigenschaften beeinflußt.* Bei der elektrolyt. Verzinkung werden Stromdichten von 1500—2000 Amp./Quadratfuß angewendet. Die infolgedessen häufig auftretenden Poren können durch Polieren verdeckt sein. — Si u. P im Fe sind auf das Haften des Zn von günstigem Einfluß. — Nach Verss. des Vf. ist ein Vorteil der empfohlenen Wärmebehandlung feuerverzinkter Drähte, die eine Verstärkung der Legierungsschichte bewirkt, nicht erwiesen. — Querschnittsbilder, Makroaufnahmen. (Steel **99**. Nr. 15. 78—80. 107. Nr. 16. 50—52. 19/10. 1936. Chicago, American Steel & Wire Co.) KUTZELNIGG.

G. Tammann und **W. Boehme**, *Zur Korrosionsgeschwindigkeit des Duraluminiums.* Vff. verfolgen die Auflsg. einer Al-Cu-Legierung mit 4% Cu in HCl (0,9-n., 17°) nach verschiedener therm. Behandlung durch Best. der entwickelten Menge H_2. Die Auflsg.-Geschwindigkeiten von Proben, die von 500° abgeschreckt waren, u. von solchen, die nach dem Abschrecken bis zu 5 Tagen bei Zimmertemp. gelagert hatten, unterschieden sich nicht wesentlich. Durch Anlassen auf höhere Tempp. tritt hingegen eine außerordentlich starke Beschleunigung der Auflsg. ein, die bei etwa 300° einen Maximalwert erreicht u. dann wieder abnimmt. Bei Auftragung der Auflsg.-Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Erhitzungstemp. erhält man je nach der Anlaßdauer die Maxima der Lsg.-Geschwindigkeit bei verschiedener Temp., u. zwar bei um so niedrigerer, je länger angelassen wurde. Das Anwachsen der Lsg.-Geschwindigkeit wird auf die Bldg. von Lokalelementen infolge der Ausscheidung von $CuAl_2$ zurückgeführt, u. der ganze Vorgang mit der Änderung des Gitterparameters während der gleichen therm. Behandlung in Parallele gesetzt. (Z. anorg. allg. Chem. **226**. 82—86. 31/12. 1935. Göttingen, Univ., Inst. f. physikal. Chemie.) WEIBKE.

Erik Larson, *Korrosion von Rohren und deren Schutz.* I. Nach allgemeinen wirtschaftlichen Betrachtungen über die durch Korrosion verursachten Schäden wird ein kurzer geschichtlicher Überblick über die Entw. der Korrosionsforschung u. -schutzes gegeben u. auf die Ursachen der Zerstörung von Rohrleitungen eingegangen. (Amer. Gas J. **145**. Nr. 1. 7—9. 50. Juli 1936.) FRANKE.

Erik Larson, *Korrosion von Rohren und deren Schutz.* II. (I. vgl. vorst. Ref.) Es wird eine Übersicht über die verschiedenen Theorien der Korrosion gegeben u. der Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit sowie der Feuchtigkeit auf die Korrosion von Rohrleitungen behandelt. (Amer. Gas J. **145**. Nr. 2. 13—16. 50. Aug. 1936.) FKE.

François Louis Salles, Frankreich, *Vorbehandlung von Erzen vor ihrer Aufarbeitung auf chemischem Wege.* Auf die Erze läßt man gleichzeitig radioakt. Emanationen u. Strahlen einwirken, deren Wellenlängen zwischen infrarot u. ultraviolett liegen. Die anschließende Gewinnung des Metalls aus dem Erz wird erleichtert. Außerdem lassen sich im behandelten Gut Metalle feststellen, die vorher unter Anwendung der feinsten

analyt. Methoden nicht ermittelt werden konnten. (**F. P. 800 845** vom 18/4. 1935, ausg. 20/7. 1936.) Geiszler.

General Chemical Co., New York, übert. von: **Henry John Cordy**, Sulphide, und **William John Burgoyne**, Belleville, Ontario, Canada, *Abrösten von Erzen* in der Schwebe. Die Erze werden in einem Teil der Röstluft suspendiert u. geröstet, während die Restmenge dazu dient, das Gut von einer Berührung mit der Ofenwand abzuhalten, um ein Festbacken zu verhüten. (**A. P. 2 047 995** vom 19/2. 1930, ausg. 21/7. 1936. Can. Prior. 4/2. 1931.) Geiszler.

Fried. Krupp Grusonwerk Akt.-Ges., Deutschland, *Direkte Herstellung von schwefelarmem Eisen.* Im Möller des Red.-Ofens wird das Verhältnis Mn : Fe höher als 5 : 100 gehalten. Die S-haltige Schlacke kann nach Entfernung des S, z. B. durch Verblasen, erneut dem Red.-Prozeß zugeführt werden. — Die Aufnahmefähigkeit der Schlacke für den S bei den direkten Verff. (mit fl. oder festem Endprod.) wird wesentlich verbessert. (**F. P. 801 307** vom 25/1. 1936, ausg. 1/8. 1936. D. Prior. 28/3. 1935.) Habbel.

E. Cailleaux, Lüttich, *Schmiedbarmachen von Gußeisen.* Vor dem Vergießen wird dem fl. Gußeisen eine Legierung aus Cu u. Al zugesetzt. Die fertigen Gußstücke werden dann geglüht. (**Belg. P. 411 324** vom 17/9. 1935, Auszug veröff. 11/2. 1936.) Habbel.

Lonneux (**F. V. O.**), Belgien, *Behandlung von Graugußstücken*, die in gekühlten Formen hergestellt sind, z. B. durch Schleuderguß. Die Werkstücke, welche in einer Form gegossen sind, die mit einer Auskleidungsmasse, z. B. Ferrosilicium oder Bleioxyd, überzogen ist, werden auf eine Temp. unterhalb des Umwandlungspunktes erhitzt, d. h. auf etwa 600°. (**Belg. P. 403 681** vom 14/6. 1934, ausg. 26/10. 1934.) Fennel.

O. Middermann, Antwerpen, *Herstellung von Eisenbehältern für Zinkbäder.* Die Oberflächenschicht aller mit fl. Zn in Berührung kommender Behälterteile wird mittels eines Schweißbrenners geschmolzen u. dadurch porenfrei gemacht. (**Belg. P. 412 413** vom 22/11. 1935, Auszug veröff. 14/4. 1936. E. Prior. 20/9. 1929.) Habbel.

Percy Oakley, Liverpool, England, *Herstellung von Zink und Zinklegierungen mit besonders feinkörnigem Gefüge.* Zn mit einer Reinheit von 99,5—99,9% werden 0,3% Al mit einer Reinheit von 99,9% zugesetzt. Das Metall kann Cu, Al oder Zn in beliebigen Mengen zugesetzt werden u. bewirkt, daß die erhaltene Legierung ebenfalls feinkörnig wird (vgl. E. P. 420672; C. **1935**. II. 1955). (**E. P. 448 078** vom 16/10. 1935, ausg. 2/7. 1936.) Geiszler.

American Smelting & Refining Co., New York, übert. von: **Jesse O. Betterton** und **Albert J. Phillips**, Metuchen, N. J., V. St. A., *Schmelzen und Gießen von sauerstoff- und gasfreien Metallen*, insbesondere *Kupfer.* Das geschmolzene Metall wird durch einen in der senkrechten Ofenwand angeordneten luftleeren Raum geleitet, von dem es über einen besonderen Gießbehälter in die eigentliche Blockform gelangt. Um die Oberfläche des fl. Metalles in dem luftleeren Raum möglichst groß zu gestalten, wird das Gießgut zur völligen Entgasung in Gestalt eines feinen Sprühregens in den Vakuumbehälter gebracht. Dabei kann das zu entgasende Metall in dem luftleeren Behälter auf mechan. Wege oder durch Hindurchleiten eines Gases, z. B. Luft, in Wallungen gebracht werden. (**A. PP. 2 054 921** vom 10/6. 1933. **2 054 922** u. **2 054 923** vom 12/10. 1933. alle: ausg. 22/9. 1936.) Fennel.

John Augustus Murphy jr., Tulsa, Okla., *Herstellung von oxydfreiem Kupfer oder anderen Metallen auf nassem Wege.* Oxyd. Cu-Erz oder Röstgut wird mit einer an O_2 freien Lauge gelaugt, worauf das Cu mit Al oder Fe unter Fernhaltung von O_2 gefällt wird. Die dabei anfallende, an O_2 freie Lauge kann zur Laugung frischen Erzes dienen. Zur Ausführung des Verf. überspült man zweckmäßig das fein gemahlene Erz mit an Luft freiem W., worauf man die notwendige Menge Säure (HCl oder H_2SO_4) zugibt. Die Entfernung des O_2 aus dem W. kann durch Behandlung mit fein verteiltem Fe oder elektr. erfolgen, indem man in der Fl. ein stat. elektr. Feld erzeugt, wodurch das gel. O_2 zu Bläschen zusammentritt, die emporsteigen. Das gefällte Cu ist sehr feinkörnig u. nimmt begierig O_2 auf. Es kann als Farbzusatz, z. B. zu mit Leinöl angemachtem Bleiweiß dienen. Durch Aufnahme von gel. O_2 oxydiert es sich u. dringt in die feinsten Poren des gestrichenen Gegenstandes ein, wodurch eine gute Haftfähigkeit der Farbe gewährleistet wird. Außerdem bieten die gebildeten Cu-Verbb. wegen ihrer Giftigkeit einen Schutz gegen Bakterien u. Insekten (Termiten). (**A. P. 2 038 850** vom 29/9. 1934, ausg. 28/4. 1936.) Geiszler.

Westinghouse Electric & Mfg. Co., übert. von: **Howard Scott**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Kupferlegierung*, bestehend aus 0,2—0,5% Sn, 0,05—0,5% Ag, Rest Cu. Zur Erzielung einer hohen elektr. Leitfähigkeit darf die Menge der Zusätze nicht die Grenze ihrer Löslichkeit im Cu (im festen Zustand) überschreiten. Infolge ihrer hohen Rekrystallisationstemp. weist die Legierung auch bei Erhitzung auf 100—150° hohen Widerstand gegen plast. Formänderungen auf. Sie eignet sich besonders für Teile an dynamoelektr. Maschinen. (**A. P. 2 046 702** vom 20/12. 1934, ausg. 7/7. 1936.) GEISZL.

Metallwerke Stabenow A.-G., Celakovice b. Prag, Tschechoslowakei, *Messinglegierung für Oberflächenkondensatoren*, Verdampfer, Kühler u. dgl., bestehend aus 68—72 (%) Cu, 0,5—1,5 Sn, 31—24 Zn sowie 0,5—2,5 Al u./oder 0,1—0,3 Mn. (**Schwz. P. 179 503** vom 24/11. 1934, ausg. 2/12. 1935. Tschechosl. Prior. 20/12. 1933.) E. WOLFF.

Hevi Duty Electric Co., V. St. A., *Herstellung von aluminiumhaltigen Legierungen*. Um die Bldg. von Al_2O_3 in der fertigen Legierung durch Umsetzung des Al mit den in den mit Al zu legierenden Metallen enthaltenen Oxyden zu verhüten, desoxydiert man die letzteren mit einem Desoxydationsmittel (ausgenommen Al) derart, daß keine Spur Oxyd im Bad zurückbleibt u. setzt dann erst das Al zu. Zur Herst. von Fe-Cr-Al-Legierungen, z. B. mit 37% Cr, 7% Al, Rest Fe, schm. man das Fe in einem Hochfrequenzofen ein, desoxydiert mit Ca in geringem Überschuß u. wiederholt das Verf. nach Zugabe des Cr. Hierauf deckt man das Bad mit einem Gemisch aus Al_2O_3 u. CaO, das zweckmäßig vorher auf 815—870° erhitzt wurde, ab u. wartet bis es fl. geworden ist u. das bei der Desoxydation gebildete CaO aufgenommen hat. Verschlackte Fe- u. Cr-Oxyde werden dann durch Aufstreuen von Al-Spänen auf die Schlacke reduziert. Nach Entfernung der Schlacke u. Zugabe geringer Mengen Ca wird das Al in das Bad eingeführt. Zweckmäßig benutzt man hierzu Al-Stäbe, z. B. mit einem Durchmesser von 6,4 mm, die man im Ausmaß ihres Abschmelzens in die Schmelze eintaucht. Das Metall wird nach Abdecken mit CaO bei möglichst niedriger Temp. (bei der obigen Legierung z. B. bei 1595°) vergossen. (**F. P. 802 358** vom 22/2. 1936, ausg. 3/9. 1936. A. Prior. 25/2. 1935.) GEISZLER.

B. W. Popow, U. S. S. R., *Elektrolytische Gewinnung von Magnesiumlegierungen*. Die Elektrolyse erfolgt unter Verwendung von geschmolzenem $MgCl_2$ u. Carnallit u. einer Kathode aus der geschmolzenen Legierung, während die Anode aus einer Mischung von MgO, den Oxyden der übrigen Legierungskomponenten, wie Al-, Zn-, Mn- u. Cu-Oxyden, sowie Graphit besteht, die etwa 1,5—2 cm entfernt von der Kathode angeordnet ist. (**Russ. P. 47 448** vom 28/10. 1935, ausg. 30/6. 1936.) RICHTER.

Beryllium Corp., New York, übert. von: **Charles H. Monroe** und **Harry C. Claflin**, St. Clair, Mich., V. St. A., *Flußmittel zum Schmelzen von Beryllium und seinen Legierungen*, bestehend aus dem Halogenid, vorzugsweise Fluorid, eines Alkalimetalls u. von Be. Für Be kommen in erster Linie Doppelfluoride von Be u. Alkalimetallen, z. B. Na_2BeF_4, für Legierungen auch Doppelfluoride eines Alkalimetalls u. des Metalls, das mit dem Be legiert ist, bei Al-Legierungen z. B. Kryolith in Betracht (vgl. D. R. P. 594 648; C. **1934**. II. 328). (**A. P. 2 051 963** vom 28/5. 1932, ausg. 25/8. 1936.) GEISZLER.

Richard R. Walter, Starnberg, *Gesinterte Hartmetallegierung*, bestehend aus 50—90% eines Carbides u. Carbonitrides eines Metalls der Cr-Gruppe u. einem Metall der Fe- u. Cr-Gruppe als Hilfsmetall. Die Menge an Carbid soll größer sein als die an Carbonitrid. Eine geeignete Legierung besteht z. B. aus 80% W-Carbid, 12% Mo-Carbonitrid, 12% Cr u. 6% Ni. (**A. P. 2 036 245** vom 11/1. 1932, ausg. 7/4. 1936.) GEISZLER.

Ecla Verfahren Akt.-Ges., Schweiz, *Herstellung von porigen Metallgegenständen*, besonders Lagern. Kurze Metallstäbchen oder Drahtenden werden in eine Form gefüllt u. hier so hohem Preßdruck ausgesetzt, daß sich die einzelnen Metallstückchen verbiegen. Hierdurch wird neben einer Verfestigung der M. erreicht, daß zahlreiche Verb.-Stellen zwischen den Metallstückchen entstehen, an denen sie bei der folgenden Erhitzung, die vorzugsweise mittels Hochfrequenzströmen erfolgt, zusammenschweißen. Es wird ein fester Körper hoher Porigkeit erzielt, aus dem die einzelnen Metallteilchen sich beim Gebrauch nicht herausreißen lassen. Die Stäbchen o. dgl. können zur Erleichterung ihrer Verb. u. zum Korrosionsschutz mit anderen Metallen überzogen werden. Beispiel: 15 g Drahtenden aus Fe (Durchmesser 0,2—1 mm, Länge 0,05—5 mm; die Länge muß größer sein als der Durchmesser) werden mit 15 g Cu-

Pulver u. 10 g A. gemischt. Die Mischung wird gepreßt u. bei 800—850° im Hochfrequenzofen verschweißt. (**F. P. 801 270** vom 11/1. 1936, ausg. 31/7. 1936.) Geiszler.

Shellwood-Johnson Co., Paterson, übert. von: **Eugene L. Schellens**, Ridgewood, N. J., V. St. A., *Herstellung von porigen Metallgegenständen.* Teilchen eines Metalls mit hohem F., z. B. Fe, werden mit Teilchen eines Metalls mit niedrigerem F., das im geschmolzenen Zustand das höherschm. Metall zu benetzen vermag, z. B. Cu, vermischt, worauf die Mischung in reduzierender Atmosphäre auf eine Temp. erhitzt wird, bei der das Cu, nicht aber das Fe schm. (z. B. 1150°). Das Cu umhüllt die Fe-Teilchen u. verbindet sie beim Erstarren. Die Menge des Cu (bei Cu-Fe-Mischungen z. B. 5%) darf nur so groß sein, daß sich ein Film auf den Fe-Teilchen bildet, ohne daß die Zwischenräume ausgefüllt werden. Die Erhitzung der M. kann in der Form, z. B. aus rostfreiem Stahl, geschehen. Man kann auch ein feuchtes Bindemittel zusetzen, z. B. eine Pyroxylinlsg., bis eine Paste entsteht, die in die gewünschte Form gebracht wird. Die Körper können als Filter für Gase u. Katalysatoren oder Lager dienen. Im letzteren Falle füllt man die Poren mit Lagermetall oder Graphit aus. Sie eignen sich auch als Formen für plast. Massen, z. B. Bakelit, oder Metalle (Zn, Al). Die sich beim Gießen entwickelnden Gase können dabei leicht durch die Poren entweichen. (**A. P. 2 042 635** vom 17/9. 1931, ausg. 2/6. 1936.) Geiszler.

Clete L. Boyle, Detroit, Michigan, V. St. A., *Lötmittel*, bestehend aus einem Flußmittel, einer rostentfernenden Säure, einem Lösungsm. für Öl u. einem die Benetzung fördernden Mittel, z. B. einer alkylierten ein- oder mehrbas. Fettsäure. (**Can. P. 356 079** vom 7/4. 1934, ausg. 25/2. 1936.) Markhoff.

National Lead Co., Jersey City, übert. von: **Edmund H. Sheaff**, Merriel, N. J., V. St. A., *Lötlegierung*, bestehend aus Pb mit 11—20% Cd oder Cd u. Bi. — Die Lötnaht hat ein unedleres Potential als Cu, so daß dieses bei Lokalelementbldg. nicht Lösungselektrode wird. Geeignet zum Verlöten von Cu-Dächern. (**A. P. 2 055 614** vom 16/10. 1933, ausg. 29/9. 1936.) Markhoff

Stuart Melvill Burton, England, *Herstellung titanhaltiger Schichten von metallischem Aussehen.* Cl_2 wird über auf etwa 300° erhitztes KJ, dann über eine auf die gleiche Temp. erhitzte Mischung aus Te, MnO_2 u. Mo geleitet u. dann auf Ti oder ein anderes Metall der Ti-Gruppe zur Einw. gebracht. Nach jeder der beiden Vorbehandlungsstufen soll man das Cl_2 durch ein geschlossenes Gefäß mit angesäuertem W. schicken, in das Elektroden zur Zers. des W. eintauchen. Der gebildete H wird für sich abgeführt. Das Ti befindet sich im körnigen Zustand in einem Gefäß auf einer Unterlage aus Pt, in welchem es auf 300—400° erhitzt wird. Aus dem Ti bildet sich nach der Einw. des Gases ein Erzeugnis mit metall. Aussehen, das zum Plattieren oder Galvanisieren Verwendung finden kann (vgl. E. P. 439 735; C. **1936**. II. 3214). (**F. P. 799 489** vom 20/11. 1935, ausg. 13/6. 1936.) Geiszler.

[russ.] **Alexander Fedorowitsch Nowostasski**, Die Theorie des Hochofenprozesses und die Arbeit am Ofen. Leningrad-Moskau: Onti 1936. (175 S.) Rbl. 2.50.

[russ.] **Ssawwati Michailowitsch Woronow** und **A. L. Spitzberg**, Feststellung der chemischen Zusammensetzung und der Bearbeitungsmethoden der Legierung hoher Festigkeit „Superduralumin Z-95". Moskau: Zentr. Aero-gidrodinamitsch. int. 1936. (56 S.) Rbl. 1.75.

Air Ministry, 7 per cent magnesium-aluminium alloy bars, extruded sections and forgings (softened). London: H. M. S. O. 1936. 1 s.

IX. Organische Industrie.

Y. Mayor, *Die Herstellung und die Verwendung von synthetischem Thymol und Carvacrol.* (Rev. Produits chim. Actual. sci. réun. **39**. 549—52. 30/9. 1936.) Og.

A. I. Kiprianow und **K. F. Korneitsch**, *Einwirkung von Alkalien auf die Polychloride der Naphthenkohlenwasserstoffe.* Vff. untersuchen (als Modellvers.) die Verseifung von Dichlorcyclohexan (Kp. 187—189°) mit 30%ig. wss. NaOH-Lsg. bei 180 bis 200° im Rührautoklaven innerhalb 8 Stdn. u. finden, daß die NaOH-Einw. gleichzeitig in 3 Richtungen verläuft: 1. Austausch von Cl gegen OH (Verseifung); 2. intermolekulare HCl-Abspaltung unter Ringkondensation zu dimeren u. trimeren Verbb.; 3. intermolekulare HCl-Abspaltung unter Bldg. ungesätt. Verbb. Es werden bei der Verseifung nicht mehr als die Hälfte der Cl-Atome durch OH-Gruppen ersetzt, gewöhnlich aber noch weniger, wobei, wie es aus den wenigen Verss. abgeleitet wird, die Erhöhung der Temp. u. die Erniedrigung der NaOH-Menge die Kondensation, die Erhöhung der

NaOH-Menge u. Zugabe von Cu-Katalysator dagegen die Verseifung begünstigen. Als Naphthen-KW-stoffe wurde eine Fraktion 200—230° aus dem von den Aromaten befreiten Kerosin genommen, die nach Markownikow aus Naphthen-KW-stoffen mit 10—15 C-Atomen besteht. Das durch Einleiten von Cl_2-Gas bei 90—95° erhaltene Cl-Prod., Mol.-Gew. 210, enthielt 3,2—3,5 Cl-Atome/Molekül. Das Cl-Prod. wurde im Rührautoklaven bei 180—230° innerhalb 6—12 Stdn. mit verschiedenen Mengen 30%ig. NaOH verseift. Es wurde dabei festgestellt, daß 1. die Laugenmenge nur einen geringen Einfluß auf die Verseifung ausübt; 2. unter verschiedenen Bedingungen prakt. die gleiche Zahl von Cl-Atomen unter Bldg. ungesätt. Verbb. als HCl abgespalten wird; 3. intermolekulare Kondensation nicht beobachtet wird; dagegen wird, da die Zahl der OH-Gruppen u. Doppelbindungen ca. nur der halben Zahl der abgespaltenen Cl-Atome entspricht, die Bldg. neuer Ringe durch intramolekulare Kondensation angenommen; 4. Cu-Zusatz stört die Verseifung u. begünstigt das Cracken. Die Verss. ergaben somit, daß bei der direkten Verseifung von Dichlorcyclohexan u. den Polychloriden des Kerosins mit NaOH keine reinen mehrwertigen Naphthenalkohole erhalten werden können. Die Verwendungsmöglichkeit der erhaltenen Gemische, die den von der I. G. Farbenindustrie in einer Reihe von Patenten (vgl. C. **1932**. II. 1965 bis 1966 u. später) beschriebenen Prodd. sehr ähnlich sind, wird noch besonders untersucht. (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] **11**. 4—10. 1936.) Füner.

R. Eichman und **M. Illjukewitsch**, *Untersuchung der Herstellung von β-Naphthol.* (Schluß zum Ref. C. **1936**. II. 1061.) Arbeitsschema, insbesondere für die Herst. der *β-Naphthalinsulfonsäure.* Untersucht wurde die Abscheidung des β-Sulfosalzes in einer wenig feuchten u. gut filtrierbaren Form. Sodaalkal. Medium erleichterte nicht die Filtration des β-Salzes u. die Feuchtigkeit wurde erhöht. Der H_2O-Geh. des Salzes wird erniedrigt, wenn man die Neutralisation durch Zusatz der Soda- oder Sulfitlsg. zur Sulfomasse vornimmt u. nicht umgekehrt; man erhält so das filtrierte Salz mit 25—18% W.-Geh. Bei der Alkalischmelze zwecks Überführung in β-Naphthol ist die Verwendung eines reinen aschearmen β-Sulfosalzes von größter Bedeutung; mit zunehmendem Aschegeh. sinken die Ausbeuten bei der Schmelze (erreichbar sind Ausbeuten bis 91—94%). Die Vakuumdest. des Naphthols ergibt Ausbeuten von mindestens 93—95%; Dest. mit überhitztem Dampf 91—92%. Bei der Vakuumdest. wird das β-Naphthol nicht merklich vom α-Naphthol befreit; eine teilweise Trennung findet bei der Dampfdest. statt. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] **1**. 722—28. Juni 1936.) Schönfeld.

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: **Samuel C. Carney**, Berkeley, Cal., V. St. A., *Entwässerung organischer Verbindungen* (*Alkohole, Ester, Aldehyde, Ketone*). Man fügt eine Verb., die mit W. unmischbar, mit der organ., zu entwässernden Verb. mischbar ist, u. mit beiden keine azeotropen Gemische bildet, insbesondere KW-stoffe, wie Butan, Pentan, Isopentan, im Dampfzustand hinzu, treibt den KW-stoff u. den W.-Geh. der zu entwässernden Verb. als Dampfgemisch durch eine Kolumne ab, die eine Rektifizierzone besitzt, leitet den KW-stoff zu der zu entwässernden Fl. zurück, u. trägt Sorge dafür, daß mit übergehende, zu entwässernde Fl. kondensiert wird u. in das Dest.-Gefäß zurückfließt. — Zeichnungen. (**A. P. 2 048 178** vom 21/11. 1930, ausg. 21/7. 1936.) Donle.

William A. Darrah, Chicago, Ill., V. St. A., *Thermische Reaktion von Kohlenwasserstoffen mit Wasser.* KW-stoffe werden in der Lsg. eines Elektrolyten emulgiert. Die Emulsion wird bei gleichbleibendem Druck u. Strömungsgeschwindigkeit der Einw. eines durch hochgespannte Wechselströme erzeugten Lichtbogens ausgesetzt. An der Stelle, wo der Lichtbogen entsteht, soll der Querschnitt der strömenden Fl. möglichst klein sein. Eine entsprechende Vorr. hierzu wird beansprucht. Die verlaufenden Rkk. lassen sich durch nachfolgende Gleichungen darstellen:

$$C_xH_y + n\,H_2O = C_xH_yO_n + H_{2n} \qquad C_xH_y + n\,H_2O = C_xH_y(OH)_n + H_n$$

$$C_xH_y + n\,H_2O = C_{x-n}H_y + n\,CO\,.$$

Die Arbeitsbedingungen sind der Art der KW-stoffe anzupassen. Die Heiz- u. Rk.-Weise ist auf Mischungen beliebiger Stoffe anwendbar. (**A. P. 2 045 343** vom 20/6. 1930, ausg. 23/6. 1936.) Nitze.

Ruhrchemie Akt.-Ges., Oberhausen-Holten, *Katalysatoren für die Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyden und Wasserstoff.* Um die zu hohe Anfangsaktivität der Katalysatoren, die zu Überhitzung, Totbrennen der Katalysatoren usw. führen

kann, herabzusetzen, behandelt man diese bzw. die Ausgangsstoffe vor, während oder nach der Herst. mit fl. oder geschmolzenen synthet. oder natürlichen KW-stoffen, Mischungen oder Derivv. derselben; besonders geeignet sind die mit Hilfe der Katalysatoren synthet. gewonnenen KW-stoffe. Man kann den Katalysator z. B. in einer Mischung aus Öl u. Bzn. verteilen, das Bzn. verdampfen, so daß er nur etwas Öl zurückhält; oder den reduzierten Katalysator in inertem Gasstrom kühlen, dann mit einer KW-stoffmischung behandeln. Da er mit Gas beladen ist, wird er nur eine mäßige Menge KW-stoff aufnehmen. — Z. B. werden gleiche Teile Kieselgur u. Co-Carbonat in Ggw. kleiner Mengen aktivierender Zusätze mit einer solchen Menge einer Lsg. von Paraffin (I) (F. 40°) in Bzn. behandelt, daß nach der Verdampfung des Bzn. 5-Gew.-% I im Katalysator zurückbleiben. Man preßt die M. in Kuchen, reduziert bei 200° im H_2-Strom, führt nun ein CO-H_2-Gemisch ein. Die Rk. setzt langsam ein, erreicht allmählich, wenn I völlig entfernt ist, ihre Höchstgeschwindigkeit. (**Ind. P. 22 776** vom 15/4. 1936, ausg. 19/9. 1936. E. Prior. 7/3. 1936.) Donle.

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: **Warren K. Lewis**, Newton, Mass., V. St. A., *Herstellung von Alkoholen* durch *W.*-Anlagerung an die *Äther* bei hohen Tempp. (200—300°) u. Drucken >225 Pfund pro Quadratzoll in Ggw. von wss. Lsgg. *sauer wirkender Katalysatoren*, wie H_2SO_4, H_3PO_4, *HCl*, *organ. Säuren*, wie Eg., wss. Lsgg. von $AlCl_3$, $ZnCl_2$. Die Rk.-Bedingungen werden so gewählt, daß eine Konz. des fl. Katalysators nicht eintreten kann. Es können auch Katalysatormischungen verwendet werden u. auch Stoffe, die die Aktivität derselben erhöhen, zugesetzt werden, wie Ag-Salze, Mineralöle, fette Öle, Türkischrotöl u. dgl. — *Ä.* bei 272° u. 2000 Pfund pro Quadratzoll durch 10%ig. H_2SO_4 geleitet, ergibt A. (**A. P. 2 045 785** vom 28/12. 1934, ausg. 30/6. 1936.) König.

Merrimac Chemical Co., Inc., Everett, übert. von: **Neil A. Sargent**, Woburn, Mass., V. St. A., *Herstellung von Alkoholen und bzw. oder Äthern* aus niedrigmolekularen Alkylestern (<4 C-Atome) der H_2SO_4 durch Behandeln mit etwa gleichen Gewichtsmengen W. unter Aufrechterhalten einer feinen Zerteilung oder Emulsion u. Erhitzen auf 70° oder höher. Die entstandene Mischung von Alkohol, saurem Alkylester u. freier Säure wird dest., gegebenenfalls in einer Fraktionierkolonne. (**A. P. 2 045 616** vom 12/5. 1933, ausg. 30/6. 1936.) König.

Standard Oil Co. of California, V. St. A., *Herstellung von Alkoholen.* Bei der Herst. von einwertigen Alkoholen durch Absorption von Olefinen in H_2SO_4 u. Hydrolyse der entstehenden H_2SO_4-Ester gewinnt man die niedrig molekularen Alkohole, indem man die Absorptionsfl. mäßig verd. u. ohne Neutralisation so lange dest., bis sie die zur Wiederabsorption von Olefinen geeignete Konz. erreicht hat. Man kann Drucke, die wesentlich unterhalb des Atmosphärendruckes liegen, anwenden. Die Dest. kann eine kontinuierliche sein. Das Verhältnis von H_2SO_4 zu W. richtet sich nach der Art des Olefins u. beträgt z. B. bei tertiärem Amylalkohol 2 : 3, sekundärem Amylalkohol, tertiärem Butylalkohol 1 : 1, Isopropylalkohol 3 : 2, Äthylalkohol 3,5 : 1. (**F. P. 799 076** vom 12/12. 1935, ausg. 5/6. 1936.) Nitze.

Standard Oil Co., San Francisco, übert. von: **William H. Shiffler** und **Melvin M. Holm**, Berkeley, Cal., V. St. A., *Herstellung von Isopropylalkohol* durch kontinuierliche Absorption von C_3H_6 (I) oder dieses enthaltende Gase in verd. H_2SO_4 (20 bis 80%) unter *Überdruck* u. bei Tempp. von 240° F u. Zumischen von *W.* oder *W.-Dampf*, um die Konz. der Säure aufrecht zu erhalten. Der mit dem überschüssigen I entweichende *Isopropylalkohol* u. gegebenenfalls auch der gebildete *Äther* wird kondensiert u. I in den Kreislauf zurückgeleitet. (**A. P. 2 052 806** vom 22/8. 1930, ausg. 1/9. 1936.) König.

Air Reduction Co., Inc. übert. von: **Floyd J. Metzger**, New York, N. Y., V. St. A., *Isopropylalkohol* wird hergestellt aus C_3H_6 u. *W.-Dampf* im Überschuß bei Tempp. >170° u. vorteilhaft bei höheren Drucken mittels einer nicht flüchtigen anorgan. Säure (H_2SO_4 von 3—60%). Der Säure können noch Beschleuniger zugesetzt werden (Ag, Ag_2SO_4, Li_2SO_4). (**A. P. 2 050 444** vom 4/1. 1934, ausg. 11/8. 1936.) König.

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: **Richard M. Deanesly**, Berkeley, Cal., V. St. A., *Tertiäre aliphatische Alkohole* erhält man durch Absorption der entsprechenden *Olefine* in einer *sauer wirkenden Fl.*, wie H_2SO_4, H_3PO_4, Pyrophosphorsäure, Benzolsulfonsäure, wss. Lsgg. *sauer wirkender Salze* [$(NH_4)_2SO_4$] u. *Extraktion* des gebildeten Alkohols mit einer in der Absorptionsfl. nicht mischbaren *organ. Fl.*, wie aliphat. oder aromat. KW-stoffe, w. unl. Äther, CCl_4, $CHCl_3$, C_4H_5Cl u. dgl. Die Lösungsmm. sollen mit den Alkoholen möglichst keine azeotrop. Gemische bilden.

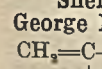
Die Trennung von dem Absorptionsmedium kann auch durch Aussalzen (Na_2SO_4) erleichtert werden. Die Extraktion der Alkohole kann bei verschiedenen Tempp. u. auch bei hohem Druck durchgeführt werden. Die Mischung tertiärer Alkohole (tertiärer Butylalkohol) organ. Lösungsm., insbesondere KW-stoff, eignet sich als *Lösungsm.* für *Harze, Gummi, Cellulosederivv.* sowie als *Motorkraftstoffe* oder Bestandteile desselben (*Antiklopfmittel*). (**A. P. 2 042 212** vom 11/3. 1935, ausg. 26/5. 1936.) König.

Chemical Reactions Ltd., London, und **Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt**, Frankfurt a. M., *Mercaptane und Sulfide. Aliphat.* u. cycloaliphat. *Carbonsäuren* werden mit einem Gemisch von H_2 u. H_2S bei 50—500 at Druck u. 150—400° in Ggw. von Schwermetallsulfiden, besonders *NH_4-Sulfomolybdat* in Mercaptane u. Sulfide übergeführt. Statt der Carbonsäuren können ihre Ester, statt des H_2S können *Sulfide* oder *S* verwendet werden. — Z. B. erhält man eine Ausbeute von 12,9% eines Gemisches von *Äthyl-* u. *Propylmercaptanen*, wenn man 300 *Äthylpropionat* mit 5% *Molybdänsäure* u. 20% S 3 Stdn. bei 300° bei einem Anfangsdruck von 100 at mit H_2 behandelt. In weiteren Beispielen wird von *Ölsäure, Olivenöl, Naphthensäure* u. *Stearinsäure* ausgegangen. Für diese Verbb. ist die günstigste Behandlungstemp. 275°. (**E. P. 453 859** vom 19/3. 1935, ausg. 15/10. 1936.) Eben.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Fuchs**, Konstanz i. B.), *Herstellung von Mesityloxyd und seinen Homologen aus Aceton bzw. den homologen gesättigten Ketonen*, dad. gek., 1. daß man die in bekannter Weise durch Einw. alkal. Stoffe auf Aceton bzw. die homologen gesätt. Ketone erhaltenen Gleichgewichtsgemische von z. B. Aceton u. Diacetonalkohol unmittelbar mit W. u. geeigneten schwachen Säuren, zweckmäßig durch Einlaufenlassen in wss. Lsgg. oder Suspensionen solcher Säuren, in an sich bekannter Weise erhitzt, worauf aus dem abgehenden Gemisch der Dämpfe von z. B. unverändertem Aceton, Mesityloxyd u. W. das Aceton in an sich bekannter Weise abgeschieden u. erneut der Einw. alkal. Kondensationsmittel unterworfen wird. — 2. daß man auch das beim Abdest., z. B. des Acetons, hinterbleibende Gemisch von Mesityloxyd u. W. in an sich bekannter Weise kontinuierlich auf reines Mesityloxyd weiter verarbeitet, z. B. derart, daß man die Schichtenbldg. im Kondensat des verdampften Gemisches von Mesityloxyd u. W. zur vollständigen Entwässerung des Mesityloxyds in an sich bekannter Weise ausnutzt. — Ähnlich wird bei der Herst. von *Methyl-3-hepten-3-on-5* aus *Methyläthylketon* verfahren. (**D. R. P. 630 507** Kl. 12 o vom 5/4. 1931, ausg. 29/5. 1936.) Probst.

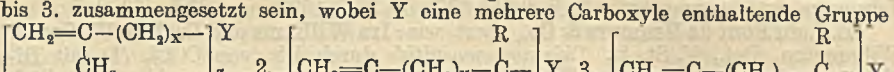
Standard Oil Development Co. (Delaware), übert. von: **Peter J. Wiezevich**, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Herstellung von Keten.* Man leitet Essigsäureanhydrid (I) bei 600—1200°, gegebenenfalls in Ggw. von SO_2 oder CO_2, durch ein Rk.-Rohr, das aus Ton oder aus einem mit Zementfutter versehenen Fe oder aus einer Fe-Cu-Legierung oder einem anderen hitzebeständigen Stoff besteht. Dabei wählt man eine der Temp. entsprechende Strömungsgeschwindigkeit, so daß sich das I zu 5—20% in *Keten* umsetzt. Reines Fe u./oder Ni sind als Rohrmaterial nicht geeignet, da sie den Zerfall des gebildeten Ketens beschleunigen. Die Rk. kann in Abwesenheit oder in Ggw. von fein verteilten Kontaktstoffen, die gleichzeitig gute Wärmeleiter sind, durchgeführt werden. Cu oder Cu-Legierungen, Al-Legierungen, Bronze, Si sind hierfür besonders geeignet. Die I-Dämpfe können entweder über die feste Kontaktmasse oder durch das geschmolzene Metall, dem Borax, NaCl, $BaCl_2$, K_2NO_3 u. andere zugesetzt sein können, geleitet werden. Um das bei der Rk. entstehende W. zu binden, setzt man dem festen Kontaktstoff Phosphate, Metalldisulfate, -wolframate, Borsäure, Metallborate oder -chloride zu, die auf Trägerstoffen aufgebracht sein können. Das aus dem Rk.-Raum abziehende Gasgemisch wird einer direkten oder indirekten Abkühlung unterworfen, letztere erfolgt durch Einführung einer organ. Fl., z. B. Chlorbenzol, KW-stoffe, Buttersäure, Benzyläther, Tetrachloräthan, p-Kresolacetat, Secamylacetat, Phenetol, Isopropyläther, die in W. unl. ist u. sich gegenüber *Keten* indifferent verhält. Das *Keten* findet Verwendung zur Herst. von höheren Säureanhydriden, von *Celluloseestern, Cyclobutan-1,3-dion* u. anderen. (**A. P. 2 045 739** vom 29/7. 1932, ausg. 30/6. 1936.) Probst.

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: **Herbert P. A. Groll** und **George Hearne**, Berkeley, Cal., V. St. A., *Herstellung ungesättigter Ester.* Man bringt



ungesätt. Alkohole der nebenstehenden allgemeinen Formel, wobei x eine ganze Zahl u. R einen KW-stoffrest darstellt, mit einer Carbonsäure, gegebenenfalls in

Ggw. bekannter Katalysatoren, zur Rk. Die ungesätt. Ester sollen nach den Formeln 1 bis 3. zusammengesetzt sein, wobei Y eine mehrere Carboxyle enthaltende Gruppe



1. 2. 3.

darstellt, z eine ganze Zahl ist, die der Anzahl der Carboxylgruppen entspricht oder kleiner ist, R einen KW-stoffrest u. R_1 H_2 oder einen organ. Rest bedeutet. Beispiel: 1,39 Mol wasserfreies Buten-1-ol-4 wird mit 2,5 Mol Eg. unter gleichzeitiger Rückflußkühlung dest. Aus dem Dest.-Prod. wird das entsprechende *Butenolacetat* $Kp._{750}$ 125° isoliert. Weiterhin sind genannt: *Isobuttersäuremethyl-2-butenol-1-ester, Essigsäuremethyl-2-penten-1-ol-2-ester, Isobuttersäure-2,4-dimethylpenten-1-ol-4-ester, Dibuten-1-ol-4-oxalsäureester, Isobuttersäureheptedi-1,7-en-ol-4-ester.* (**A. P. 2 042 221** vom 5/6. 1934, ausg. 26/5. 1936.) Nitze.

Henryk Szpalten, Częstochowa, Polen, *Konzentration und Gewinnung von Essigsäure* aus Acetylen, W. u. Luft, dad. gek., daß man die Gase unter Druck in die wss. Essigsäure in Ggw. einer festen Kontaktmasse, die aus einem Gemisch von Hg-Salzen, V- oder Ta-Säure sowie grobem Sand oder Kies besteht, leitet. Beispiel: 500 g einer 76%ig. Essigsäure werden in Berührung mit einem Gemisch aus Sand, Kies oder etwa 10 g $HgVO_4$ (zu welchem man etwa 5 g H_2SO_2 hinzufügt) gebracht u. unter Druck C_2H_2 ohne Erwärmung eingeleitet. Nach 5 Stdn. erhält man eine etwa 94%ig. Essigsäure. (**Poln. P. 21 702** vom 4/5. 1934, ausg. 10/8. 1935.) Kautz.

Mallinckrodt Chemical Works, St. Louis, Mo., übert. von: **Frank C. Whitmore**, State College, Pa., und **August H. Homeyer**, St. Louis, V. St. A., *tert.-Butylessigsäurehalogenide.* Inhaltlich übereinstimmend mit einem Teil der C. **1934**. I. 204 referierten Arbeit von Homeyer, Whitmore u. Wallingford. (**A. P. 2 034 850** vom 17/4. 1933, ausg. 24/3. 1936.) Donat.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, übert. von: **John William Croom Crawford**, Ardrosan, England, *Herstellung von Methacrylsäureestern. Acetoncyanhydrin* (I) wird mit konz. oder rauchender H_2SO_4 ca. 1 Stde. auf 80—140° in Ggw. eines Antipolymerisationskatalysators (Cu-Bronze u. dgl.) erhitzt; dann wird die 2—4-fache Menge W. zugegeben, 3 Stdn. erhitzt. Nun fügt man den Alkohol [einwertige Alkohole, wie *Methanol* (II), *Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, Glykolmonoäthyläther*] zu u. erhitzt weitere 2—3 Stdn. am Rückflußkühler. Man kann W. u. Alkohol auch gleichzeitig zugeben. — Z. B. werden 850 (Teile) I in 1500 98%ig. H_2SO_4, die 15 S-Blumen enthält, eingerührt, wobei man die Temp. auf 70—80° hält. Nun erhitzt man 1 Stde. auf 140°, kühlt auf 65° ab, fügt 10 Tanninsäure u. eine Mischung aus 360 W. u. 640 II zu, erhitzt 18 Stdn. am Rückfluß, gießt in 3000 konz. Salzlsg. Nach Reinigung 602 Ester u. 118 einer aus Ester u. Säure bestehenden Mischung. (**A. P. 2 042 458** vom 14/9. 1934, ausg. 2/6. 1936. E. Prior. 31/10. 1933.) Donle.

Röhm & Haas A.-G., Deutschland, *Herstellung von α-Methacrylsäureestern einwertiger primärer Alkohole.* Man setzt die entsprechenden Ester der α-Oxybuttersäure in einem inerten organ. Lösungsm. [aliphat., aromat., hydroaromat. KW-stoffe u. ihre Chlorderivv., wie Bzl., Toluol (I), Xylol, Naphtha, Chlorbenzol, Dichloräthylen, CCl_4, Cyclohexan, Octan usw.] unter n. Druck u. bei Tempp. bis 200° mit $^1/_{12}$—1 Mol (zweckmäßig 0,38 Mol) P_2O_5 um. — Z. B. läßt man am Rückfluß unter Rühren 150 g *α-Oxybuttersäurecetylester*, gel. in 100 g I, in eine Mischung von 30 g P_2O_5 u. 200 I eintropfen. Man rührt 2 Stdn. bei 25°, erwärmt 1 Stde. auf 80°, filtriert, dest. I ab. Zur Vermeidung der Polymerisation ist es zweckmäßig, 0,1% *Hydrochinon* oder *α-Naphthol* zuzugeben. *α-Methacrylsäurecetylester*, $Kp._5$ 170—212°, farbloses, säure- u. ketenfreies Prod., das beim Erwärmen mit 0,2% *Benzoylperoxyd* während 12 Stdn. ein farbloses, kautschukartiges Polymerisat liefert. — Weiter sind genannt: *Laurylester*, $Kp._5$ 145 bis 165°; *Octadecylester*, $Kp._5$ 100—210°; *n-Hexylester*, $Kp._{35}$ 95—109°; *n-Octylester*, $Kp._{10}$ 110—120°; *α-Äthylhexylester*, $Kp._{75}$ 136—147°; *Phenyläthylester*, $Kp._2$ 100—120°; *Oleyl-, Benzylester.* (**F. P. 801 658** vom 12/12. 1935, ausg. 12/8. 1936. A. Prior. 14/12. 1934.) Donle.

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: **Peter J. Wiezevich**, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Herstellung von Oxalylchlorid* (I). Chlor oder chlorhaltige Stoffe wie *Phosgen*, werden mit entsprechenden Mengen CO, z. B. mindestens 2 Mol CO mit 1 Mol Cl_2 bei Tempp. von etwa 200—400° u. Drucken von etwa 200 at in Ggw. von Katalysatoren wie akt. Kohle, Bimsstein, Halogenwasserstoff (HCl, HBr, HJ) oder

Metallhalogeniden wie Chloriden von Cu, Bi, Al, gegebenenfalls auch eines inerten Lösungsm., in I übergeführt. (**A. P. 2 055 617** vom 23/6. 1931, ausg. 29/9. 1936.) Donat.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Ira Williams** und **Carlton W. Croco**, Wilmington, Del., V. St. A., *Thiurammonosulfide* durch Rk. von $COCl_2$ (I) mit Dithiocarbaminsäurederivv. der Zus. $N(X)(Y)\cdot C(S)\cdot S\cdot M$, worin X = Alkyl, Aralkyl, Y = Alkyl, Aralkyl, Aryl, M = Metallrest (Na). — Z. B. 50 *Na-Dimethyldithiocarbamat* in 600 W. + 5 Na_2CO_3 lösen, bei 10° schnellen Strom von I einleiten, wobei Lsg. gegen Clayton-Papier eben alkal. gehalten wird. Nd. filtern, möglichst trocken saugen, 24 Stdn. an der Luft liegen lassen. Das *Tetramethylthiurammonosulfid* hat F. 103°. — Entsprechend *Benzylverb.*, F. 121°, *Pentamethylen-*, *Butyl-*, *Diphenyldiäthyl-*, *Dinaphthyldiäthylverb.* Die Umwandlung der Carbonylverbb. in die Monosulfide kann auch durch Kochen in W. erfolgen. (**A. P. 2 048 048** vom 6/5. 1931, ausg. 21/7. 1936.) Altpeter.

The Dow Chemical Co., übert. von: **Ralph P. Perkins**, **Andrew I. Dietzler** und **Joseph T. Lundquist**, Midland, Mich., V. St. A., *Durch tert.-Alkyl substituierte aromatische Verbindungen.* Bei der Umsetzung von tertiären Alkylhalogeniden mit aromat. Verbb. (Bzl., Phenol) in Ggw. kondensierend wirkender Katalysatoren wird der bei der Rk. entweichende, unverändertes Alkylhalogenid mitreißende Halogenwasserstoff in den dem angewandten Alkylhalogenid entsprechenden Tertiäralkylalkohol eingeleitet u. das sich neu bildende Alkylhalogenid der ersten Rk.-Stufe zugeführt. (**A. P. 1 991 332** vom 29/10. 1931, ausg. 12/2. 1935.) Ganzlin.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Sulfonsäuren* durch Einw. von $ClSO_3H$ auf *arylierte Äthylene*, wie *Styrol*, *Safrol* (I), *Isosafrol* (II), *Cumaron* (III) oder *Inden* (IV), in Ggw. von Lösungsmm., wie Ä., Dipropyläther, Äthylpropyläther, Dibutyläther oder Dibenzyläther. — In ein Gemisch von 180 (Teilen) $ClSO_3H$ u. 180 Ä. werden bei 10—15° innerhalb von 15 Min. 150 Styrol eingerührt. Das Rk.-Gemisch wird auf Eis gegossen. Durch Aussalzen mit NaCl oder Na_2SO_4 nach vorhergehender Neutralisation mit NaOH wird das *Na-Salz* der *Phenyloxyäthansulfonsäure* erhalten. — In gleicher Weise wird I u. II bei etwa 10° mit $ClSO_3H$ behandelt u. das Na-Salz der entsprechenden Oxysulfonsäure gewonnen. — III setzt sich mit $ClSO_3H$ zu einer Verb. $C_8H_8ClOSO_3H$ u. weiterhin zu $C_8H_7O_2SO_3H$ um, die in Form des Na-Salzes isoliert wird. Aus IV entsteht $C_8H_8ClSO_3H$ u. daraus $C_9H_9OSO_3H$ bzw. Na-Salz. (**F. P. 780 027** vom 11/9. 1934, ausg. 17/4. 1935. D. Prior. 22/9. 1933.) M. F. Müller.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von Estern aromatischer Sulfodicarbonsäuren* u. höhermol. Alkoholen (I) durch Umestern der neutralen Salze der Ester niedrigmol. Alkohole mit I, dad. gek., daß man einen alkal. Umesterungskatalysator verwendet. — 45 Teile des Na-Salzes vom *Sulfophthalsäuremethylester* werden mit 125 hydriertem Rohkresol (*Methylcyclohexanol*) durch Erhitzen erst entwässert u. dann bei etwa 165° in Ggw. von 0,45 Na oder entsprechender Mengen fein gepulverten KOH oder Ca umgeestert. Der Äthylester kann in gleicher Weise umgeestert werden. (**Schwz. P. 183 449** vom 22/5. 1935, ausg. 1/7. 1936.) Donat.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Donald Hutton**, Carneys Point, N. J., V. St. A., *Aromatische p-Aminoaldehyde* erhält man durch Kondensation von *p-Aminoarylmethanol* (I) mit *aromat. Hydroxylaminen* zu der entsprechenden Schiffschen Base (II) in Ggw. eines primären *aromat. Amins* (III) mit anschließender Hydrolyse von I. Die Menge von III kann 0,05—0,2 Molekül auf ein Molekül I betragen. III kann Sulfonsäuregruppen enthalten, es kann ferner als freie Base oder als Hydrochlorid oder als ein anderes Salz Anwendung finden. — *Nitrobenzol-m-sulfonsäure* (Na-Salz) wird mittels Zn-Staub zu *3-Sulfophenylhydroxylamin* bei 60—70° reduziert u. in neutraler Lsg. mit *Diäthylamin*, *HCl* (20 Bé) u. *HCHO* in Ggw. von *Metanilsäure* zu *4'-Diäthylaminobenzylidenanilin-3-Na* (oder NH_4) *sulfonat* kondensiert. Im Filtrat mit wss. NH_3 gekocht, erhält man den rohen *p-[Diäthylamino]-benzaldehyd*. Öl, das durch Dest. im Vakuum oder durch Krystallisation aus wss. A. gereinigt wird. — *p-Nitrotoluol-o-sulfonsäure* wie vorher reduziert u. mit Dimethylanilin in Ggw. von p-Toluidin-o-sulfonsäure kondensiert u. anschließend hydrolysiert ergibt *p-[Dimethylamino]-benzaldehyd*. (**A. P. 2 048 006** vom 26/10. 1926, ausg. 21/7. 1936.) König.

A. M. Magidsson und **A. M. Grigorowski**, U. S. S. R., *Darstellung der 2,4-Dichlorbenzoesäure.* Ausbildung des Verf. nach Russ. P. 44 548, dad. gek., daß als Oxy-

dationsmittel Na-Dichromat verwendet wird. — Eine Mischung aus 86 kg 77%ig. H_2SO_4 u. 30 kg 2,4-Dichlortoluol wird bei 60° mit 72 kg Na-Dichromat, gel. in 40,5 l W., u. allmählich mit 164 kg Oleum versetzt u. auf 100° erwärmt. Ausbeute 60%. (**Russ. P. 47 689** vom 14/12. 1935, ausg. 31/7. 1936. **Zus. zu Russ. P. 44 548; C. 1936. I. 3753.**) Richter.

Erik Schwarz, Berlin-Schöneberg, *Gewinnung von Campher aus campherhaltigen Gemischen* über die Kresolabsorptionsprodd. indem diese einer fraktionierten Dest. im Vakuum unterworfen u. die an Campher (I) hoch-%ig. Fraktionen in bekannter Weise aufgearbeitet werden, während die campherarmen Fraktionen zur Absorption weiterer Mengen I verwendet werden. Es sollen z. B. Kresol-I-Absorptionsprodd. angewendet werden, die durch Waschung I-haltiger Fll. mittels Kresols gewonnen werden. — Bei der Dest. eines etwa 10% I enthaltenden Kresols (II) erhält man zu 75% II mit einem I-Geh. von 3%, zu 10% mit einem I-Geh. von 20% u. zu 10% mit einem I-Geh. von 54%. Rest: Harz. Die Verarbeitung der letzten Fraktion mit einem Geh. von 54% I auf I ergibt eine bedeutende Wirtschaftlichkeit, da nur mehr 46% II neutralisiert werden müssen. Die Neutralisation erfolgt in bekannter Weise. Die beiden letzten Fraktionen können auch einer neuerlichen Vakuumdest. unterworfen werden. Bei dieser Dest. kann dann eine größere Fraktion mit 75% I u. 25% II abgenommen werden, es brauchen dann also nur 25% II neutralisiert zu werden. Die erste Fraktion der ersten Dest. mit 3% I wird zur neuerlichen Absorption verwendet, wobei reines II zur weiteren Aufbesserung zugesetzt wird, bis wieder die Beladung von 10% erreicht ist. (**D. R. P. 631 569** Kl. 12 o vom 25/4. 1933, ausg. 23/6. 1936.) Gante.

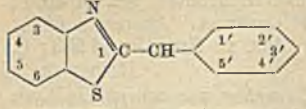
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Werner Wolff**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von N-Vinylverbindungen.* Das Verf. ist dad. gek., daß man *Acetylen* in Ggw. bas. wirkender Stoffe bei erhöhter Temp. auf *Diarylamine* einwirken läßt. Durch Einw. von C_2H_2 auf *Phenyl-α-naphthylamin* wird *Vinylphenyl-α-naphthylamin* mit F. 80—83°, auf *Phenyl-β-naphthylamin Vinylphenyl-β-naphthylamin* mit Kp.$_1$ 165° u. F. 79—82°, auf *Diphenylamin Vinyldiphenylamin* mit F. 52 bis 54°, auf *p-Tolyl-α-naphthylamin Vinyl-p-tolyl-α-naphthylamin* mit Kp.$_1$ 161° u. F. 72—78° u. auf *α,α'-Dinaphthylamin Vinyl-α,α'-dinaphthylamin* erhalten. (**D. R. P. 636 213** Kl. 12o vom 7/2. 1935, ausg. 3/10. 1936. **Zus. zu D. R. P. 618 120; C. 1936. I. 2209. F. P. 801 519** vom 4/2. 1936, ausg. 6/8. 1936. D. Prior. 6/2. 1935. **E. P. 451 444** vom 18/3. 1935, ausg. 3/9. 1936. **Zus. zu E. P. 438 281; C. 1936. I. 5573.**) Probst.

A. J. Berlin, U. S. S. R., *Darstellung des β-Naphthylamids der Thioglykolsäure* (I). β-Naphthylamin wird mit einer wss. Lsg. von Chloressigsäure u. Rhodankalium erhitzt u. der aus β-Naphthylamid der Carbaminylthioglykolsäure bestehende Nd. abfiltriert. Dieser wird mit $(NH_4)_2CO_3$-haltiger NH_3-Lsg. erhitzt u. angesäuert. Hierbei fällt das I aus, das nach dem Umkrystallisieren aus 50%ig. A. F. 111° hat. Ausbeute 60 bis 70%. (**Russ. P. 47 296** vom 11/11. 1935, ausg. 30/6. 1936.) Richter.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von schwefelhaltigen Derivaten des Benzanthrons.* Weiterbldg. des Verf. des Hauptpatents, darin bestehend, daß halogenierte Benzanthrone mit H_2S, S oder S-abgebenden Mitteln, wie thioschwefelsaure Salze, thiokohlensaure Salze oder CS_2, behandelt werden. — 6,18 (Teile) *Bz-Brombenzanthron* in 40 Trichlorbenzol oder Tetrahydronaphthalin gel. werden mit 0,5 S in Ggw. von wasserfreiem Na-Acetat solange erhitzt, bis eine Probe in konz. H_2SO_4 eine blaugrüne Färbung zeigt. Nach dem Filtrieren u. Waschen mit A. bleibt ein gelbbraunes Pulver zurück. Das erhaltene *Bz-Bz'-Benzanthronylsulfid* wird aus Nitrobenzol krystallisiert. F. 347°. Bei Verwendung von 7,76 Teilen *Dibrombenzanthron* wird *Bz-Bz'-Benzanthronylsulfid* (F. 350°) erhalten. — 6,18 (Teile) *Bz-Brombenzanthron* in 40 Trichlorbenzol gel. werden mit 5 $Na_2S_2O_3$ erhitzt, bis eine Probe in konz. H_2SO_4 eine blaugrüne Färbung zeigt. Es bildet sich ein *Bz-Bz'-Benzanthronylsulfid* (F. 340°). (**F. P. 44 451** vom 8/10. 1926, ausg. 2/2. 1935. D. Prior. 10/10. 1925. **Zus. zu F. P. 607 711; C. 1927. II. 512.**) M. F. Müller.

M. M. Katznelsson, A. M. Poljakowa, N. A. Preobrashenski und **W. A. Preobrashenski**, U. S. S. R., *Darstellung von Pilopylimidazol oder seinen Homologen.* Pilopoylcarbinol, Pilopoylcarbinolbenzoat oder Chlormethylpilopylketon wird mit einer Cu-Salzlsg., insbesondere $CuCO_3$, u. einer ammoniakal. Lsg. eines aliphat. Aldehyds, insbesondere HCHO, behandelt, worauf das Imidazol aus der Rk.-Mischung durch Einleiten von H_2S ausgeschieden wird. (**Russ. P. 47 298** vom 26/10. 1935, ausg. 30/6. 1936.) Richter.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Herbert August Lubs** und **John Elton Cole**, Wilmington, Del., V. St. A., *Chlorierte Arylthiazole* durch Einw. von Chlorierungsmitteln auf Verbb. der nebenst. Zus. Aus der 1',3-Dimethylverb. in Nitrobenzol mit Sulfurylchlorid die entsprechende *5,3'-Dichlorverb.*, F. 201,8—202,6°. Rk. gelingt auch mit Cl_2. (**A. P. 2 051 145** vom 6/5. 1931, ausg. 18/8. 1936.) Altpeter.



Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris, Frankreich, und **Percy May**, London, England, *Leichtlösliche Salze von Dialkylaminoalkylaminoacridinen* mit Alkylsulfonsäuren. Z. B. Salz der *Methansulfonsäure* (I) mit *2-Methoxy-6-chlor-9-α-diäthylamino-δ-pentylaminoacridin* (2 Mol: 1), F. 125°. Ebenso das Salz der *Äthansulfonsäure*, F. etwa 200°. Salz aus I u. *2-Methoxy-6-chlor-9-α-diäthylamino-δ-butylaminoacridin*, F. 184—185°, — aus I u. *2-Chlor-9-α-diäthylamino-β-äthylaminoacridin*, F. 186—187°. — Die Salze sind ll. (40—60% bei 20°). Vgl. E. P. 439 902; C. **1936**. I. 2831 u. D. R. P. 632 733; C. **1936**. II. 2018. (**E. P. 452 805** vom 30/3. 1935, ausg. 24/9. 1936.) Altpeter.

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

Louis Diserens, *Die Hilfsprodukte in der Textilindustrie.* (Fortsetzung.) (Vgl. C. **1936**. II. 3469.) Die Hilfsprodd. für die *Indigosole*. (Rev. gén. Matières colorantes Teinture, Impress. Blanchiment Apprêts **40**. 401—05. Okt. 1936.) Friedemann.

Collé, *Die Bedeutung der Säurefarbstoffe für die Herstellung echter Färbungen auf Wolle.* Es wird ausgeführt, welche Anwendungsmöglichkeiten die Säurefarbstoffe zur Erzielung echter Färbungen bieten u. inwiefern diese Färbungen die Bezeichnung echt mit Berechtigung haben. (Klepzigs Text.-Z. **39**. 635—37. 21/10. 1936.) Süvern.

Ad. Larger, *Küpenfarbstoffe auf Baumwollwaren.* Allgemeines über Küpenfärberei, Ratschläge u. Rezepte. (Ind. textile **53**. 458—60. Sept. 1936.) Friedemann.

—, *Baumwolle-Viscosemischgewebe.* Bei Färbungen von Geweben aus Viscoseseide u. scharf gezwirnter Baumwolle mit direkten Farbstoffen blieb die Baumwolle zu hell; ein geringer Zusatz von Ameisensäure zum Färbebade machte bei Marineblau die Fäden tongleich, bei Dunkelbraun blieb der Erfolg aus. Helle Streifen in der Schußrichtung wurden als Folge von stark gestreckter Kunstseide erkannt. Überstreckungen ähnlicher Art können auch auf der Wirkmaschine entstehen. (Canad. Text. J. **53**. Nr. 20. 34—35. 2/10. 1936.) Friedemann.

D. Kanter, *Neues Verfahren zur Gewinnung von gefärbter Viscoseseide.* Über das Spinnfärben mit *Naphtholen*. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] **1**. 472—73. April 1936.) Hanns Schmidt.

I. S. Ssychra, *Gewinnung von gefärbter Viscoseseide durch Färbung der Spinnmasse.* An Stelle von Indigosolen mischt man der Viscose 1—6% *Schwefelfarbstoffe* (I) (vom α-Cellulosegewicht) zu, z. B. ein 1 Stde. bei 60—70° erwärmtes u. dann auf 1 l aufgefülltes Gemisch von 40 (g) I, 60 Glucose, 250 NaOH, 26° Bé, u. 250 W. Der Verbrauch von *Schwefelschwarz EKF* ist z. B. 4%, statt 6—8% beim üblichen Färben. Anwendbar sind auch *Anilinreinhellblau FF* u. *Anilinscharlach 4 BS*, nicht jedoch Anilinschwarz RW. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] **1**. Nr. 1. 33—34. Jan. 1936.) Hanns Schmidt.

E. Köster, *Das Färben von Zellwolle auf Apparaten.* Hinweise für das Färben der Flocke u. des Kammzuges mit Immedial- u. Indanthrenfarbstoffen. (Klepzigs Text.-Z. **39**. 633—34. 21/10. 1936.) Süvern.

Georges Kopp, *Über die komplexen Chromverbindungen der Azofarbstoffe.* Die Typen der Chromierfarbstoffe; ihre Konst. u. Verwendung. Hinweis auf analoge Cuhaltige Verbb. (Monit. Produits chim. **18**. Nr. 209. 3—11. 15/9. 1936.) Maurach.

A. Lukin, *Benzanthron und seine Derivate.* Übersicht über die Küpenfarbstoffe der Benzanthronreihe. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] **2**. 13—16. Juli 1936.) Maurach.

M. Iljinski und **A. Nikolajewa**, *Gewinnung von Alizarin durch alkalische Oxydation von Anthrachinon.* I. Mitt. Vff. haben gefunden, daß bei der Darst. von Alizarin aus Anthrachinon durch Erhitzen mit Alkali ein Zusatz von CaO zur Schmelze die Bldg. von swl. Ca-Lack zur Folge hat, wodurch das gebildete Alizarin konserviert u. eine fast vollständige Ausnutzung des Anthrachinons erreicht wird. Die Ausbeute an reinem Alizarin beträgt 85—86% der Theorie. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost

organitscheskoi Chimii] **2**. 9—11. Juli 1936. Forsch.-Inst. f. organ. Zwischenprodd. u. Farbstoffe.) Maurach.

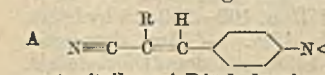
M. Iljinski und **A. Perelman**, *Gewinnung von Alizarin durch alkalische Oxydation von Anthrachinon.* II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Verbesserte Ausführungsvorschrift für das in der I. Mitt. beschriebene Verf. — 48 g Anthrachinon verrieben mit 75 ccm einer 148 g NaOH in 300 ccm W. enthaltenden Lauge werden in einem 1-l-Autoklav mit dem Rest der Lauge, der Lsg. von 40 g Na_2S (100%ig) in 75 ccm W. u. 102 ccm einer 40%ig. $Ca(NO_3)_2$-Lsg. versetzt. Es wird 2 Stdn. auf 210° u. 12 Stdn. auf 220—225° erhitzt, wobei der Druck des entstandenen H_2 auf 25—26 at zu halten ist. Die Rk.-Menge soll bei 100° filtriert u. 2-mal mit 500 ccm h. W. gewaschen werden. Der Ca-Lack wird nach kurzer Vorbehandlung mit W.-Dampf von 110—120° mit HCl zerlegt. Die Mutterlauge kann nach Zugabe von 10% NaOH aufs neue verwendet werden. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] **2**. 11—12. Juli 1936. Forsch.-Inst. f. organ. Zwischenprodd. u. Farbstoffe.) Maurach.

Ernst Berl, Pittsburgh, Penns., V. St. A., *Herstellung von Netz- und Emulgierungsmitteln* aus wasserlöslichem *Säureteer*, der bei der Mineralölraffination erhalten wird. Der Säureteer enthält neben aliphat., aromat. u. naphthenartigen Schwefelsäureverbb. freie organ. Säuren. Die Aufarbeitung des wasserlöslichen Säureteers geschieht auf verschiedene Weise. Z. B. werden mittels Osmose durch eine halbdurchlässige Membran aus Pergamentpapier oder Nitrocellulosepapier die freien, höhermolekularen organ. Säuren von den Schwefelsäureverbb. getrennt. Ein anderer Weg besteht darin, daß der in W. l. Säureteer mit W. verd. wird u. mit Ä. die freien organ. Säuren extrahiert werden, — oder darin, daß der in W. l. Säureteer mit annähernd gesätt. oder übersätt. Lsgg. von Sulfaten, wie Na_2SO_4 oder NaCl, verrührt wird, wobei die freie H_2SO_4 unter Bldg. von Bisulfat in Lsg. geht u. die freien Teersäuren ausgesalzen werden. Die Lsgg. der freien Säuren sowie ihrer Salze derselben besitzen eine sehr geringe Oberflächenspannung. (**E. P. 426 785** vom 7/7. 1933, ausg. 9/5. 1935.) M. F. Müller.

Ernst Alfred Mauersberger, Deutschland, *Herstellung sulfonierter Stoffe.* Höhermolekulare aliphat., besonders einwertige Alkohole wie *Cetylalkohol* oder Alkohole aus *Carnaubawachs* bzw. durch Oxydation von *Weichparaffin* (I) werden bis zur Einführung von 1 oder mehreren Atomen halogeniert, worauf längere Zeit u. bei höheren Tempp. mit wasserfreien Sulfonierungsmitteln behandelt u. in üblicher Weise aufgearbeitet wird. Vor der Halogenierung kann mit einer schwachen, z. B. anorgan. Säure wie *Borsäure* (II) verestert werden. — 100 kg Alkohol aus I werden mit 10 kg II verestert. In 100 kg des erhaltenen Stoffes wird Cl_2 bei 40—70° bis zur Gewichtszunahme von 25 kg eingeleitet. Nach Entfernung der HCl mittels Luft wird mit 80 Gewichts-% H_2SO_4-Monohydrat unter starkem Rühren bei 50—65° u. 12-std. Nachrühren bei gleichzeitiger Belüftung behandelt. Die erhaltene weiße Paste ist ll. in W. u. läßt sich zu einem weißen Pulver trocknen. Die Stoffe sind *Netz-*, *Wasch-*, *Dispergier-* u. dgl. *Mittel.* (**F. P. 801 106** vom 23/1. 1936, ausg. 28/7. 1936.) Donat.

Benjamin R. Harris, Chicago, Ill., V. St. A., *Herstellung von stickstoffhaltigen Estern.* Man erhitzt in Bzl. ein Gemisch von 40 g *Cholesterin* u. 12,5 g *Chloracetylchlorid* unter Rückfluß, löst 20 g des erhaltenen Cholesterylchloracetats in 200 g Toluol, gibt 5 g *Trimethylamin*, gel. in 15 ccm Methanol, zu u. läßt 2 Tage im geschlossenen Gefäß stehen. Es scheidet sich der *Cholesterylester des Betainchlorids* ab. In ähnlicher Weise lassen sich folgende Verbb. herstellen: *Cetyl-*, *Dodecyl-* u. *Melissylester des Betainchlorids*; *Octyl-*, *Cholesteryl-* u. *Melissylester des Betainbromids*; hochmolekulare *Ester des Methylpyridiniumchlorids* oder *-bromids*, *des Methylchinaldiniumchlorids* oder *-bromids*, *des Methyltrimethyl-(triäthyl)-ammoniumchlorids* oder *-bromids* u. *des Methyldimethylphenyl-(äthyl)-ammoniumchlorids* oder *-bromids*. Die Verbb. werden als *Netz-* oder *Emulgiermittel* verwendet. (**A. P. 2 023 075** vom 11/1. 1934, ausg. 3/12. 1935.) Nouvel.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, übert. von: **Friedrich Felix** und **Wilhelm Huber**, Basel, Schweiz, *Färben von Celluloseestern*, dad. gek., daß man Sulfoacetonitrile von der Zus. **A**, worin R den Rest eines organ. Sulfons darstellt, verwendet. — Folgende Farbstoffe kommen nach den Beispielen zur Verwendung: Kondensationsprodd. aus *p-Toluolsulfoacetonitril* oder *Methylsulfoacetonitril* oder *Benzolsulfoacetonitril* oder *Äthylsulfoacetonitril* oder *Allylsulfoacetonitril* u. *4-Diäthylamino-* oder *4-Dimethylaminobenzaldehyd*. — Man färbt aus der Suspension u. erhält in den angegebenen Fällen klare, reine, gelbstichig grüne Färbungen



von guten Echtheitseigg. Die Farbstoffe dienen auch zum Färben von *Celluloseesterlacken*. (**A. P. 2 053 819** vom 2/4. 1936, ausg. 8/9. 1936. Schwz. Prior. 5/4. 1935). Schmalz.

Adolf Gustaw Reiter, South Yarra, Victoria, Australien, *Mustergemäßes Färben von Schaffellen*, dad. gek., daß man Farbstofflsgg. von saugfähigen Stoffen, die an Holzblöcken befestigt sind, aufsaugen läßt, die so behandelten Blöcke mustergemäß auf das Fell oder andere saugfähige Stoffe, wie Fußmatten oder Fußteppiche, aufpreßt, so daß der Farbstoff in die zu färbende Ware eindringt. u. wie üblich fertigmacht. (**Aust. P. 23 733/1935** vom 29/7. 1935, ausg. 27/8. 1936.) Schmalz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Pelzen mit weißen Spitzen*. Die gewaschenen, entfetteten u. gebeizten Pelze werden mit Hilfe einer Alkalicarbonat- oder Alkalibisulfitlsg. punktiert. Nach dem Auswaschen werden sie dann oxydierend gefärbt, wobei die vorher so behandelten Spitzen nicht verändert werden. (**Belg. P. 411 851** vom 19/10. 1935, Ausz. veröff. 3/3. 1936. D. Prior. 15/12. 1934.) Nitze.

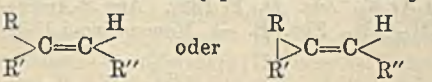
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Aminoalkylsulfonen*. Man setzt sulfinsaure Salze zwischen 40 u. 200°, gegebenenfalls in Ggw. von W. oder organ. Verdünnungsmitteln, wie Alkoholen, Ketonen, mit Halogenalkylaminen um. Es kann zweckmäßig sein, die Amine in Form ihrer Salze anzuwenden u. die Base erst im Rk.-Gemisch durch Alkali u. dgl. freizusetzen. Das Gemisch soll neutral oder schwach sauer sein. — Z. B. fügt man eine Lsg. von 17 (Teilen) *β-Chloräthyldiäthylaminhydrochlorid* (I) in 30 A. zu einer Mischung von 18 *p-toluolsulfinsaurem Na* (II), 4 NaOH u. 90 A. Es entsteht sofort ein farbloser Nd.; man erwärmt noch einige Stdn. am Rückfluß auf 80°. Nach Aufarbeitung u. Zufügung von Oxalsäure erhält man *β-Diäthylaminoäthyl-p-tolylsulfonoxalat*, farblose Krystalle, F. 165—166°. — Aus I u. *p-acetaminobenzolsulfinsaurem Na β-Diäthylaminoäthyl-p-acetaminophenylsulfon*, schwachgelber Sirup; aus A. nach langer Zeit krystallin. M. — Aus II u. *β-Chlordimethyl-, β-Chloräthyldibutyl-, β-Chlorpropylbutyläthylamin* entsprechende Sulfone. — Aus I u. *4-methoxy-3-acetaminobenzolsulfinsaurem Na β-Diäthykaminoäthyl-4-methoxy-3-acetaminophenylsulfon*, F. 102—103°; hieraus durch Verseifung die entsprechende Aminoverb., farblose Nadeln, F. 75°. — Aus *4-methyl-3-acetylaminobenzolsulfinsaurem Na* u. I *4-Methyl-3-acetaminophenyldiäthylaminäthylsulfon*. — Aus *4-methyl-3-nitrobenzolsulfinsaurem Na* u. I *4-Methyl-3-nitrophenyldiäthylaminoäthylsulfon*, schwach gelbe Krystalle, F. 71—72°. — Aus *1-methyl-4-acetylamino-2-benzolsulfinsaurem Na* u. I *1-Methyl-4-acetylaminophenyl-2-diäthylaminäthylsulfon*. — An Säuren sind noch genannt: *Äthan-, Propan-, Isopentan-, Octodecan-, Octodecen-, Oxyäthylsulfonäthansulfinsäure, Alkyldi-* u. *-polysulfinsäuren* (*Äthan-* u. *Pentadisulfinsäure*), *Tetrahydronaphthalin-, Benzol-, Toluol-, Diphenyl-, Naphthalin-, Anthracen-, Anthrachinonmono-* u. *-polysulfinsäuren, heterocycl. Sulfinsäuren, wie Furfuran-, Thiophensulfinsäuren, Aralkylsulfinsäuren* (*Benzylsulfinsäure*). Die Säuren können durch Halogen, tert. N, Alkyl, Alkoxy, Oxyalkyl, NO_2, OH, COOH, SO_3H, SH usw. substituiert sein. Als Amine eignen sich primäre, sekundäre u. tertiäre Halogenalkylamine, die ein oder mehrere Halogenatome enthalten können, z. B. *β-Chloräthyl-* (oder *-propyl-, -butyl-, -isopropyl-*)*diäthyl-* (oder *-propyl-, -butyl-, isobutyl-, -dodecyl-, -octodecyl-, -octodecenyl*)*-amine*. — *Farbstoffzwischenprodd.* (**F. P. 800 535** vom 11/1. 1936, ausg. 7/7. 1936. D. Prior. 22/1. 1935.) Donle.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Rudolf Schröter** und **Otto Bayer**, Leverkusen-I. G.-Werk), *Herstellung von Amiden der 5,6,7,8-Tetrahydro-2,3-oxynaphthoesäure*, dad. gek., daß die *Amide der 2,3-Oxynaphthoesäure* in Ggw. von Hydrierungskatalysatoren mit H_2 behandelt werden. Es ist zweckmäßig, bei erhöhten Tempp. u. Drucken, sowie in Ggw. von Lösungsmm., wie Cyclohexan, Tetralin, Cyclohexanol (I), Methanol, Dioxan, zu arbeiten. Der Amidwasserstoff der Ausgangsprodd. kann durch Alkyl, Aryl, Aralkyl, heterocycl. Reste substituiert sein. — Z. B. werden 50 (Teile) *2,3-Oxynaphthoesäureanilid* in 200 I verteilt, 20 eines Ni-Bleicherdekatalysators, der durch Fällen von ca. 20% Ni-Carbonat auf Bleicherde u. Red. im H_2-Strom bei 500° gewonnen wurde, zugegeben, bei 130—170° u. 100—150 atü hydriert. 35 *5,6,7,8-Tetrahydro-2,3-oxynaphthoesäureanilid*, F. 181—183°. — Aus dem entsprechenden *p-Anisidid* das *hydrierte Anisidid*, F. 172—173°; aus dem *Diäthylamid*, F. 176—177°, das *hydrierte Diäthylamid*, F. 151—152°; in gleicher Weise erhält man ferner das *α-Naphthylamid*, F. 181—182°, das *Piperidid*, sowie das *unsubstituierte Amid*,

F. 185—190°, der *5,6,7,8-Tetrahydro-2,3-oxynaphthoesäure.* — *Ausgangsstoffe für die Farbstoffbereitung.* (**D. R. P. 629 698** Kl. 12o vom 28/7. 1934, ausg. 15/5. 1936.) Donle.

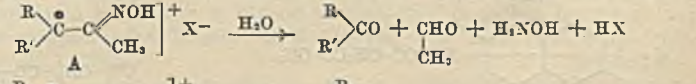
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Gerhard Schrader**, Opladen-Lützenkirchen, **Otto Bayer**, Leverkusen, und **Erich Fischer**, Bad Soden), *Herstellung von Tetrahydronaphthylaminsulfonsäuren* (I) durch Behandlung der Tetrahydronaphthylamine (II) mit sulfonierenden Mitteln u. gegebenenfalls Trennung der entstandenen Isomeren nach bekannten Methoden. Im Falle der Monosulfonierung von *ar.-Tetrahydro-β-naphthylamin* (V) erhält man nach allen gebräuchlichen Sulfonierungsmethoden in prakt. quantitativer Ausbeute die *2-Amino-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-3-sulfonsäure*, die Sulfonierung des *Tetrahydro-α-naphthylamins* (III) führt dagegen nur unter Einw. gelind sulfonierend wirkender Mittel, z. B. von reiner H_2SO_4 zur *1-Amino-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-2-sulfonsäure* (IV). Eine energ. Sulfonierung der II führt zu neuen Disulfonsäuren, bei denen eine Sulfonsäuregruppe o-ständig zur Aminogruppe steht. Die nach dem Verf. herstellbaren I stellen wertvolle *Farbstoffzwischenprodd.* dar. Z. B. werden 100 (Gewichtsteile) III bei 80° langsam in 750 konz. H_2SO_4 eingerührt. Bei 80—90° wird so lange gerührt, bis eine mit W. verd. Probe vollständig in verd., wss. Ammoniak l. ist. Die nach der Aufarbeitung des Rk.-Gemisches erhaltene Rohsäure besteht zu etwa 40% aus IV u. zu 60% aus der entsprechenden 4-Sulfonsäure. Bei der Trennung des Isomerengemisches werden etwa 90 IV u. etwa 110 *Tetrahydro-1-naphthylamin-4-sulfonsäure* gewonnen. In weiteren Beispielen wird die Sulfonierung von 1-Tetrahydronaphthylamin mit Chlorsulfonsäure u. von V mit Monohydrat durchgeführt. (**D. R. P. 629 653** Kl. 12o vom 17/10. 1934, ausg. 15/5. 1936.) Gante.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **R. Wizinger**, Bonn, *Umwandlungsprodukte von Äthylenen.* Äthylene der nebenstehenden Zuss.,

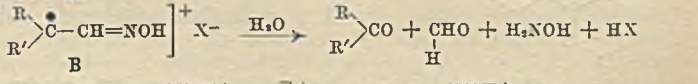


in denen R gleich H oder R′, R′ gleich einem amphoteren Auxochrom (vgl. R. Wizinger Organische Farbstoffe, Berlin u. Bonn, 1933), also gleich einer Aryl- oder Vinylgruppe oder einer positivierenden Gruppe [CH_3O-, HO-, H_2N-, $(CH_3)_2N$-, C_6H_5NH- oder Alkyl-] oder einer positivierenden Gruppe in Verb. mit einem amphoteren Auxochrom, R″ gleich einem einwertigen Atom, z. B. H, oder einer einwertigen Gruppe, z. B. Aryl, Aralkyl usw., oder die Säureadditionsprodd. dieser Äthylene (z. B. mit HCl, H_2SO_4) werden mittels HNO_2, Nitrosylchlorid, -schwefelsäure, -perchlorat, Amyl- oder Äthylnitrit in Nitroso- bzw. Isonitrosoverbb., z. B. der Zuss. **A** oder **B**, in welchen X gleich

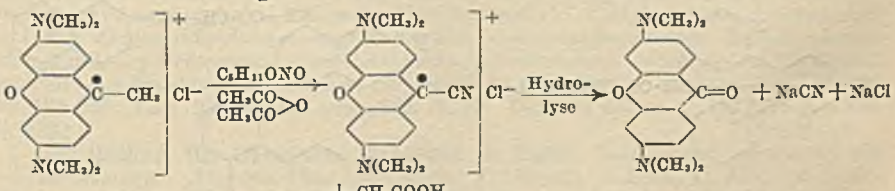
Gleichung 1



Gleichung 2



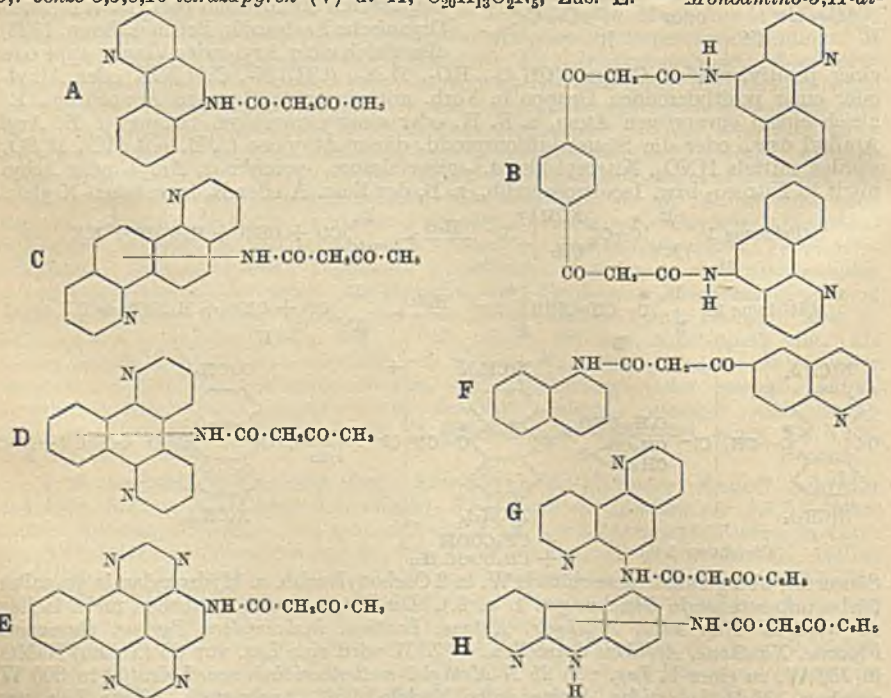
Gleichung 3



Säurerest, übergeführt, diese mittels W. in 2 Carbonylverbb. u. Hydroxylamin gespalten (siehe untenstehende Gleichungen 1. u. 2.). Die Nitrosoverbb. brauchen nicht isoliert zu werden. Man kann *Aldehyde, Ketone, Lactone, insbesondere Pyrone, Cumarine, Flavone, Xanthone, Acridone* darstellen. — Z. B. wird eine Lsg. von 25 (Teilen) $NaNO_2$ in 250 W. zu einer h. Lsg. von 25 *N-Methyl-9-methylacridiniummethylsulfat* in 500 W. gegeben. *N-Methylacridon*, kleine gelbe Nadeln, 90% Ausbeute. — Eine Lsg. von 0,7 $NaNO_2$ in 10 W. wird unter Kühlung zu einer Lsg. von 3,4 α,α-Tetramethyldiaminodiphenyl-β-phenyläthylen in 20 Eg. gegeben. Die Lsg. wird sofort tief dunkelblau; durch Zufügen von 2 $NaClO_4$ in 20 W. erhält man das Perchlorat des Farbstoffes in krystallin. Form. Das entsprechende Chlorid erhält man durch Verdünnen der blauen

Lsg. mit der 10-fachen Menge W. u. Aussalzen mit NaCl als Öl, das bald fest wird. Fügt man Na_2CO_3-Lsg. zur Lsg. des Chlorids, so erfolgt Hydrolyse. Man gewinnt *Tetramethyldiaminobenzophenon*, 80% Ausbeute, nebenbei *Benzonitril*. — Amylnitrit wird in schwachem Überschuß tropfenweise zu einer Lsg. von *Methylpyronin* in Essigsäureanhydrid gegeben, die Lsg. erhitzt, bis sich die Farbe von rhodaminrot nach tiefblau ändert. Das *Cyanpyronin* kann durch Zufügen von W. u. NaCl-Lsg. gefällt werden; es l. sich in W. mit tiefblauer Farbe, färbt Seide oder mit Tannin gebeizte Baumwolle grünlichblau. Mit verd. NaOH erfolgt Überführung in *Tetramethyldiaminoxanthon*, 80% Ausbeute (siehe Gleichung 3.). (**E. P. 439 545** vom 22/1. 1934, ausg. 9/1. 1936.) Donle.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Köberle**, Ludwigshafen, **Kuno Maurach**, Bad Dürkheim, **Ernst Anton** und **Heinrich Scholz**, Ludwigshafen), *Säureamide, die den Rest von Azaverbindungen enthalten* durch Erwärmen von mehrkernigen Aminoazaverbb., die im Azaring nur C u. N als Ringglieder enthalten, mit azagruppenfreien Estern von enolisierbaren Ketocarbonsäuren oder enolisierbaren Ketocarbonsäureestern von Azaverbb. mit ringförmigen Aminoverbb., die mindestens ein an N gebundenes reaktionsfähiges H-Atom enthalten, bis zur Säureamidbldg. — Aus *9-Amino-4-azaphenanthren* (I) u. *Acetessigsäureäthylester* (II) (kochen, bis Proben nicht mehr diazotierbar) die Verb. **A**, $C_{17}H_{14}O_2N_2$, farblose Nadeln. — *10-Amino-4-azaphenanthren* u. *Terephthaloylbisessigester* liefern **B**, $C_{38}H_{26}O_4N_4$, schwach gelbe Nadeln. Ebenso *5-Amino-2-azanaphthalin* mit II; *3-Methylamino-1-azanaphthalin* u. II liefern $C_{14}H_{14}O_2N_2$. Aus I u. *Benzoylessigsäureäthylester* (III) entsteht $C_{22}H_{16}O_2N_2$, F. 191—192°, aus *Monoamino-Bz-3-azabenzanthron*, $C_{20}H_{13}O_3N_2$, aus *8-Amino-4-azaphenanthren* (VIII) u. II, $C_{17}H_{14}O_2N_2$, F. 170°, ebenso aus *7-Amino-1-azaphenanthren*, $C_{17}H_{14}O_2N_2$. — Aus *Monoaminodiazatriphenylen* u. II, $C_{20}H_{15}O_2N_3$, Zus. **D**, F. 182°. Aus *2-Amino-6,7-benzo-3,5,8,10-tetrazapyren* (V) u. II, $C_{20}H_{13}O_2N_5$, Zus. **E**. — *Monoamino-5,11-di-*



methyl-4,10-diazaperylen mit II, Prod. ist ll. in methylalkoh. KOH. — *1-Aminonaphthalin* u. *6-Chinolinoylessigester* (VI) liefern $C_{22}H_{16}O_2N_2$, Zus. **F**, F. 185—187°. — Aus *9-Amino-4,8-diazaphenanthren* (VII) u. III, $C_{21}H_{15}O_2N_3$, Zus. **G**. — Aus *3-Amino-1-azanaphthalin* (IX) u. II, $C_{13}H_{12}O_2N_2$, F. 129°. — Aus VII u. II $C_{16}H_{13}O_2N_2$, F. 148°. — Aus VI u.

2-Aminopyridin, $C_{17}H_{13}O_2N_3$, farbloses Pulver. — III u. *Amino-1-azacarbazol* liefern $C_{20}H_{15}O_2N_3$, Zus. H. — Aus IV u. III $C_{25}H_{17}O_2N_3$ (vgl. Zus. C). — Aus V u. III eine E entsprechende Verb. — Prod. aus VIII u. III, $C_{22}H_{16}O_2N_2$, F. 193°. — Aus II u. *Amino-1-azanthrachinon* die Verb. $C_{17}H_{12}O_4N_2$, aus IX u. III die Verb. $C_{18}H_{14}O_2N_2$. — *Farbstoffzwischenprodd.* (**D. R. P. 635 782** Kl. 12p vom 21/3. 1935, ausg. 30/9. 1936. **F. P. 803 227** vom 21/2. 1936, ausg. 25/9. 1936. D. Prior. 20/3. 1935.) Altpeter.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Wasserlösliche Farbstoffe.* Halogennitroarylsulfonsäuren mit einem ersetzbaren Halogen kondensiert man mit Diaminoazofarbstoffen, die durch Kuppeln von diazotierten Aminoarymono- oder -polysulfonsäuren mit m-Phenylendiamin oder seinen Substitutionsprodd. darstellbar sind. Die erhaltenen braunen Farbstoffe eignen sich besonders zum Färben von Leder, in das sie sehr tief eindringen. — Zu einer Lsg. Soda u. dem Azofarbstoff Sulfanilsäure → m-Phenylendiamin (I) in W. gibt man eine Lsg. des Na- oder K-Salzes der *1-Chlor-2,6-dinitrobenzol-4-sulfonsäure* (II) in W. u. Na-Acetat, erhitzt im Autoklav unter Rühren 8 Stdn. auf 140—150°, säuert nach dem Abkühlen mit 30%ig. HCl an u. filtriert den abgeschiedenen Farbstoff. In analoger Weise erhält man aus *1,4-Naphthylaminsulfonsäure* → I u. II, aus *Sulfanilsäure* → *1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure* u. II, aus *1-Naphthylamin-4,8-disulfonsäure* → I u. II braune Farbstoffe. Ähnliche Farbstoffe erhält man mit *1-Chlor-2,4-dinitrobenzol-6-sulfonsäure*, *1-Chlor-4-nitrobenzol-2-sulfonsäure* oder *1,3-Dichlor-4,6-dinitrobenzol-2-sulfonsäure*. (**F. P. 798 729** vom 5/12. 1935, ausg 25/5. 1936. D. Prior. 5/12. 1934.) Farnz.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von Azofarbstoffen*, dad. gek., daß man diazotierte *1-Aminobenzol-4-alkyl-* oder *-aralkylsulfone* mit Azokomponenten kuppelt, in denen eine NH_2-Gruppe die Kupplung bestimmt. Zu Schwz. P. 183204; C. **1936**. II. 3202 sind folgende Farbstoffe nachzutragen: *1-Aminobenzol-4-methylsulfon* (I) → *N-Äthyl-benzylaminobenzolsulfonsäure* oder *2-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure* (II); *1-Aminobenzol-4-äthylsulfon* → II oder *2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure* (III) oder *2-Phenylamino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure*; *1-Aminobenzol-4-benzylsulfon* → III; *1-Amino-3-chlorbenzol-4-methylsulfon* oder *1-Amino-3-methoxybenzol-4-methylsulfon* → II; *1-Aminobenzol-4-methylsulfon-2-sulfonsäure* → *2-Äthylaminonaphthalin*; I → *1-Amino-2-methoxy-5-methylbenzol* oder *1-Amino-2,5-dimethoxybenzol* oder *1-Amino-3-methylbenzol* oder *Formaldehydbisulfit*-Verbb. von Anilin oder *1-Amino-2-methylbenzol* oder *N-Äthyl-oxäthylaminobenzol* oder *N-Äthyl-methoxyäthylaminobenzol*. — Die sulfonierten Farbstoffe werden zum Färben von Wolle oder zum Drucken von Acetatseide (IV), die unsulfonierten, swl. Farbstoffe zum Färben von IV aus der Suspension verwendet u. färben je nach Zus. in gelben bis roten, auf Wolle ausgezeichnet egalisierenden Tönen. (**F. P. 803 191** vom 25/1. 1936, ausg. 24/9. 1936. Schwz. Prior. 29/1. 1935.) Schmalz.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von wasserunlöslichen Azofarbstoffen.* Zu Schwz. P. 182720 sind folgende Farbstoffe nachzutragen: *4-Chlor-2-amino-3'-trifluormethyl-1,1'-diphenyläther* → *1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-4-methoxybenzol*; *2-Amino-3'-trifluormethyl-1,1'-diphenyläther-4-carbonsäure* → *1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-naphthalin* oder *-4-methoxybenzol* oder *-2-methoxybenzol* oder *-2-methoxy-5-chlorbenzol* oder *-2,4-dimethoxy-5-chlorbenzol*. — Die Farbstoffe färben, nach Art der Eisfarben auf Cellulose hergestellt, in roten Tönen. (**Schwz. PP. 185 050** bis **185 055** vom 22/5. 1935, ausg. 1/9. 1936. **Zuss. zu Schwz. P. 182 720; C. 1936. II. 3202.**) Schmalz.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von chromhaltigen Azofarbstoffen.* Zu Schwz. P. 182048; C. **1936**. II. 3202 ist nachzutragen, daß zur Herst. von komplexen Cr-Verbb. durch Behandeln von nitrierten o-Oxyazofarbstoffen folgende Farbstoffe nitriert u. dann mit Cr-abgebenden Mitteln behandelt werden: *1-Amino-2-oxynaphthalin-4-sulfonsäure* (I) → *2-Oxynaphthalin* (II); *6-Nitro-2-amino-1-oxybenzol-4-sulfonsäure* oder *4-Nitro-2-amino-1-oxybenzol-6-sulfonsäure* → II; I → *1-Oxynaphthalin*. — Die Cr-Verbb. der Farbstoffe färben Baumwolle, Wolle, erschwerte u. unerschwerte *Seide* u. *Leder* in braunroten Tönen. Sie können auch als Pigmente oder im *Zeugdruck* verwendet werden. (**E. P. 450 391** vom 23/1. 1936, ausg. 13/8. 1936. Schwz. Prior. 24/1. 1935.) Schmalz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Farbstoffen der Anthrachinonreihe.* Anthrachinonderivv., die in den 1- u. 4-Stellungen OH-, NH_2- oder Alkoxygruppen enthalten, werden mit wenigstens zwei verschiedenen primären

oder sekundären Aminen umgesetzt. (**Belg. P. 406 560** vom 30/11. 1934, ausg. 28/3. 1935.) Hoppe.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Paul Nawiasky**, Ludwigshafen a. Rh.), *Stickstoffhaltige Verbindungen der Anthrachinonreihe.* Auf *1-Arylidoanthrachinon-2-carbonsäure-α'-anthrachinonylamide* oder deren Abkömmlinge, die eine unbesetzte o-Stellung im Arylidorest besitzen, läßt man starke H_2SO_4 einwirken u. behandelt die so erhältlichen Verbb. gegebenenfalls mit Halogen oder halogenabgebenden Mitteln. — Die entstandenen Verbb. sind teils Farbstoffe, teils dienen sie zur Herst. von Farbstoffen. *1-Anilidoanthrachinon-2-carbonsäure-1'-anthrachinonylamid* (darstellbar durch Kochen von *1-Nitroanthrachinon-2-carbonsäure-1'-anthrachinonylamid* mit Anilin) rührt man in 96%ig. H_2SO_4 ein u. erwärmt auf 50—60°, wobei die orange Färbung in rot übergeht; beim Eingießen in W. scheidet sich eine violette Verb. (I) aus, die sich aus der sd. Pyridinlsg. beim Erkalten in dunkelvioletten Krystallen abscheidet. Ähnliche Verbb. erhält man, wenn man an Stelle der Anilidoverb. die p- oder m-Toluido- oder p-Chloranilidoverb. benutzt. Die p-Anisididoverb. liefert eine Verb., fast schwarzes Pulver, die Baumwolle aus der braunoliven Küpe chlor- u. seifenecht grau färbt. In ähnlicher Weise verläuft die Umsetzung mit *2'-Methyl-1'-anthrachinonylamid, 4',5'-Benzoylamino-1'-anthrachinonylamid.* — Eine Aufschlämmung von I in Nitrobenzol rührt man nach Zugabe von etwas Jod u. SO_2Cl_2 2 Stdn. bei 80—90°, verd. mit CH_3OH u. trennt das abgeschiedene *Tetrachlorderiv.* ab, es färbt Baumwolle aus violetter Küpe rotviolett. Durch Chlorieren von I mit Cl in Trichlorbenzol erhält man eine lachsrote Verb., die Baumwolle aus dunkeloliver Küpe rotstichigviolett färbt. *Bis-1-anilidoanthrachinon-2-carbonsäure-1',4'-anthrachinonylamid* (darstellbar durch Umsetzen von *1-Nitroanthrachinon-2-carbonsäurechlorid* (III) mit *1,4-Diaminoanthrachinon* u. darauffolgendes Erhitzen des Acylamins mit Anilin) verrührt man mit 96%ig. H_2SO_4 u. rührt so lange, bis die orange Lsgs.-Farbe in Blau übergegangen ist; beim Verdünnen mit W. erhält man einen violetten Nd. (II), der sehr schwer mit dunkeloliver Farbe küpt. Eine ähnliche Verb. erhält man aus dem entsprechenden *1',5'-Anthrachinonylamid.* II gibt mit SO_2Cl_2 in Nitrobenzol bei 80—90° eine *Chlorverb.*, violettes Krystallpulver, das Baumwolle aus der Küpe violett färbt. — *Bis-1-anilidoanthrachinon-2-carbonsäure-4',4''-diamino-1',1''-diphthaloylcarbazol* (darstellbar durch Umsetzen von III mit *4,4'-Diaminodiphthaloylcarbazol* u. darauffolgendes Erwärmen mit Anilin) gibt beim Behandeln mit 96%ig. H_2SO_4 einen Farbstoff, der Baumwolle aus der Küpe dunkelviolett färbt. Das entsprechende *Amid* des *5,5'-Diaminodiphthaloylcarbazols* liefert einen rotbraun färbenden Farbstoff, das des *4,5'-Diaminodiphthaloylcarbazols* einen violettbraun färbenden Küpenfarbstoff. Die *Verb.* aus *4-Aminoanthrachinon-2',4'-dichlorbenzolacridon* u. III gibt mit 96%ig. H_2SO_4 ein grau färbenden Küpenfarbstoff, *1,5-Dianilidoanthrachinon-2-carbonsäure-1'-anthrachinonylamid* (darstellbar durch Umsetzen von *1-Aminoanthrachinon* (IV) mit *1,5-Dinitroanthrachinon-2-carbonsäurechlorid* u. Erhitzen mit *Anilin* gibt mit 96%ig. H_2SO_4 einen blauviolett färbenden Küpenfarbstoff, *1,4-Dianilidoanthrachinon-2-carbonsäure-1'-anthrachinonylamid* (darstellbar durch Umsetzen von IV mit *1,4-Dichloranthrachinon-2-carbonsäurechlorid* u. Erhitzen mit *Anilin* in Ggw. von Na-Acetat u. wenig Cu-Acetat) einen oliv färbenden Küpenfarbstoff. (**D. R. P. 634 986** Kl. 22 b vom 17/2. 1935, ausg. 12/9. 1936.) Franz.

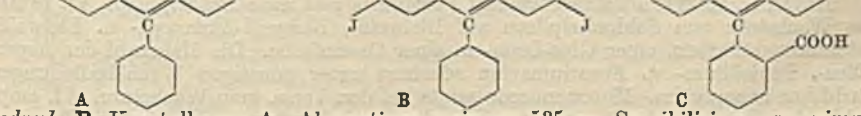
Nationale Aniline & Chemical Co., Inc., New York, übert. von: **Maurice H. Fleysher**, Buffalo, N. Y., A. St. A., *Nitrieren von Dibenzanthron.* Dibenzanthron (I) oder Isodibenzanthron nitriert man in Ggw. von o-Nitrotoluol (II), hierdurch wird die Flüssigkeit des Rk.-Gemisches wesentlich erhöht, so daß man viel weniger o-Nitrotoluol braucht als Nitrobenzol. Man suspendiert I in der $3^1/_2$-fachen Menge II u. läßt zu der leicht rührbaren Mischung bei 15—20° 70%ig. HNO_3 zulaufen, wobei die Temp. 25° nicht übersteigen soll; nach Beendigung der Rk. erhitzt man 2 Stdn. auf 50—65° u. hält 18 Stdn. bei dieser Temp. Hierauf macht man mit Soda alkal., entfernt II durch Dest. mit Dampf, säuert den Rückstand an u. filtriert das *Nitrodibenzanthron*, es färbt Baumwolle aus der Küpe grün; durch Nachbehandeln mit Hypochlorit wird die Färbung schwarz. (**A. P. 2 052 614** vom 27/4. 1935, ausg. 1/9. 1936.) Franz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Pyrenderivate. Pyren-3,5,8,10-tetrasulfonsäure* (I) oder ihre Derivv. behandelt man mit alkal. Mitteln. Je nach Stärke der Rk.-Bedingungen werden eine bis vier SO_3H-Gruppen ersetzt. Die Verbb. sind teils Farbstoffe, teils dienen sie zur Herst. von Farbstoffen. Eine Lsg. des Na-Salzes der I in W. erhitzt man mit NaOH 24 Stdn. unter Rückfluß, säuert mit Ameisensäure an u. fällt mit NaCl, man erhält das Na-Salz der *3-Oxypyren-5,8,10-trisulfonsäure* (II),

feine gelbe Nadeln aus verd. wss. NaCl-Lsg. Die neutrale oder alkal. Lsg. des Na-Salzes fluoresciert stark. Aus saurer Lsg. zieht II auf Wolle u. liefert bei der Nachbehandlung mit bas. Stoffen, wie Triäthanolamin, Hexahydroanilin oder $Ba(OH)_2$ sehr klare grünstichig gelbe Färbungen. Durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen des Na-Salzes der I mit 50%ig. NaOH auf 130—140° erhält man eine *Dioxypyrendisulfonsäure* (III), braungelbe Krystalle. Das Na-Salz fluoresciert in neutraler oder alkal. Lsg. grün; III besitzt eine große Affinität zur Wolle, durch Nachchromieren erhält man sehr echte braune Färbungen. Man erhitzt das Na-Salz von I 12 Stdn. mit 25%ig. NaOH auf 240—250° im Drehautoklaven, bis die grüne Fluorescenz verschwunden ist; die M. wird unter Zusatz von wenig Hydrosulfit durch Ansäuern mit Essigsäure gefällt; zur Reinigung extrahiert man die M. mit A. oder CH_3OH u. verd. die über Holzkohle filtrierten Lsgg. mit W., man erhält *Tetraoxypyren*, glänzende Blättchen, F. 234—236° (Zers.), es kann zu Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure oxydiert werden; auf Wolle u. Baumwolle liefert es nach dem Chromieren sehr echte braune Färbungen. Durch Methylieren mit Dimethylsulfat in alkal. Lsg. erhält man *3,5,8,10-Tetramethoxypyren*, F. 171—173°. Beim 18-stdg. Erhitzen des Na-Salzes des I mit 20%ig. wss. NH_3 auf 200—210° erhält man II neben *3-Aminopyren-5,8,10-trisulfonsäure*. (**F. P. 791 290** vom 14/6. 1935, ausg. 6/12. 1935. D. Prior. 19/6. 1934.) Franz.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Ralph N. Lulek**, Wilmington, Del., V. St. A. *Anthraselenazolfarbstoffe und Zwischenprodukte.* Man kondensiert *1,9-Anthraselenazol-2-carbonsäurechlorid* mit Aminoanthrachinonen. 1,9-Anthraselenazol-2-carbonsäurechlorid (I) (darstellbar durch 20-std. Kochen von 1,9-Anthraselenazol-2-carbonsäure mit $SOCl_2$ u. Abdest. des Überschusses) erhitzt man 2 Stdn. mit *1-Aminoanthrachinon* in Nitrobenzol auf 160°, reinigt das Prod. durch 2-std. Einleiten von Cl bei 160°, filtriert, wäscht mit Nitrobenzol u. A. u. trocknet das Prod., gelbes Pulver, färbt Baumwolle aus der Küpe seifen-, licht- u. chlorecht gelb. I gibt mit *β-Aminoanthrachinon* einen Farbstoff, gelbe Nadeln, der Baumwolle aus der Küpe echt gelb färbt. Der Farbstoff aus 2 Mol I u. 1 Mol *1,5-Diaminoanthrachinon* färbt gelb, der aus 2 Mol I u. *1,4-Diaminoanthrachinon* gelbbraun, der aus I u. *Monobenzoyl-1,5-diaminoanthrachinon* rötlichgelb, der aus I u. *1-Amino-6-chloranthrachinon* grünstichiggelb. (**A. P. 2 049 213** vom 29/4. 1930, ausg. 28/7. 1936.) Franz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Thio-, Seleno- und Telluroxanthonfarbstoffe.* m-Dioxydiphenylsulfide, -selenide u. -telluride kondensiert man mit einer Carbonsäure oder einem funktionellen Deriv. derselben. Die erhaltenen fluoresceinähnlichen Verbb. werden durch Halogenieren in photograph. Sensibilisierungsfarbstoffe übergeführt. — Das K-Salz des *m-Methoxythiophenols* kondensiert man mit der äquivalenten Menge *m-Jodanisol* (I) bei 200° unter Zusatz von Cu-Pulver zu *Dimethoxydiphenylsulfid*; nach dem Entmethylieren kondensiert man es mit Benzotrichlorid zu dem Farbssoff **A**, Absorptionsmaximum 525 μμ. Durch Jodieren entsteht eine *Tetrajodverb.* **B**, Krystalle aus A., Absorptionsmaximum 535 μμ, Sensibilisierungsmaximum 570 μμ, Sensibilisierungsbereich von 520—600 μμ. *m-Dioxydiphenylsulfid* gibt beim 1-std. Erhitzen mit *Phthalsäureanhydrid* in 80%ig. H_2SO_4 auf 150° einen Farbstoff **C**, das hieraus hergestellte *Tetrajodprod.* hat ein Absorptionsmaximum von 540 μμ, Sensibilisierungsmaximum 563 μμ, Sensibilisierungsbereich von 530—590 μμ. Aus *m-Methoxyselenophenolkalium* u. I erhält man bei 200° unter Zusatz von Cu-Pulver *Dimethoxydiphenylselenid*; man entmethyliert durch Schmelzen mit Anilinchlorhydrat oder durch Erhitzen mit einer Lsg. der äquivalenten Menge Äthylmagnesiumjodid in Xylol bei 80°; das *Dioxydiphenylselenid* kondensiert man mit *Benzotrichlorid* zu einem Farbstoff, Absorptionsmaximum 540 μμ. Durch Jodieren des Farbstoffes in CH_3OH mit der berechneten Menge Jod + Jodsäure erhält man *Tetrajodverb.*, Absorptionsmaximum etwa 552 μμ, Sensibilisierungsmaximum 580 μμ, Sensibilisierungsbereich 520—610 μμ. (**D. R. P. 636 224** Kl. 22b vom 29/12. 1934, ausg. 12/10. 1936. **F. P. 800 105** vom 28/12. 1935, ausg. 27/6. 1936. D. Prior. 28/12. 1934.) Franz.



Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Indigoider Farbstoff.* Man führt *5,7-Dibromisatin* mit PCl_5 in Chlorbenzol in *5,7-Dibromisatin-α-chlorid* über u. vereinigt die Lsg. mit einer Lsg. von *4-Methoxy-1-oxynaphthalin* in Chlorbenzol; der entstandene Farbstoff, blaues Krystallpulver, färbt Baumwolle sehr echt blau. (**Schwz. P. 177 942** vom 23/5. 1934, ausg. 2/9. 1935.) Franz.

A. W. Bortnik, U. S. S. R., *Darstellung von Indanthrengrün.* Dioxoviolanthron (I) wird in Mischung mit Nitrobenzol, trockenem Na_2S oder Thiosulfat u. p-Toluolsulfosäuremethylester (II) auf 160—165° erhitzt, nach Zusatz von calc. Soda u. einer weiteren Menge von II nochmals erhitzt u. in üblicher Weise isoliert. — 1 Mol I wird mit 24 l Nitrobenzol, 1,2—1,3 Mol Na_2S u. 1,2—1,3 Mol II versetzt u. 1—1½ Stdn. auf 160 bis 165° erhitzt. Hierauf werden der Mischung 514 g calc. Soda u. 514 g II zugegeben u. weitere 3 Stdn. erhitzt. Die Weiterverarbeitung erfolgt in üblicher Weise. (**Russ. P. 47 761** vom 28/5. 1935, ausg. 31/7. 1936.) Richter.

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

Elmer W. Pehrson und **H. M. Meyer**, *Blei- und Zinkpigmente und Zinksalze.* (Vgl. hierzu C. **1936**. I. 4081.) Bericht 1935. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook **1936**. 181—92.) Pangritz.

Johannes Scheiber, *Zur Kenntnis der Standölbildung.* Zusammenfassende Polemik gegen Kurz (C. **1936**. I. 4628), die in ihren Einzelheiten bereits in der C. **1936**. II. 2235 referierten Arbeit gebracht ist. (Fettchem. Umschau **43**. 103—05. 7/7. 1936.) Scheif.

A. V. Blom, *Einige Bemerkungen über den Trocknungsmechanismus von Ölfarben.* (Vgl. hierzu die C. **1936**. II. 1459 referierte Arbeit.) (Peintures-Pigments-Vernis **13**. 156—62. Aug. 1936.) Scheifele.

H. Wolff, *Möglichkeit der Leinölersparnis ohne Leinölersatz.* Vgl. hierzu die C. **1935**. II. 442 ref. Arbeit. (Korros. u. Metallschutz **12**. 253—57. Sept. 1936.) Scheif.

Hans Scheiber, *Tallöl als einheimischer Rohstoff?* Da die Einführung des Sulfatverf. zur Zellstoffgewinnung in Deutschland wenig aussichtsreich ist, sind Angaben über die zu erwartende Tallölgewinnung verfrüht. (Farbe u. Lack **1936**. 497—98. 14/10.) Wilborn.

Georges Genin, *Das Problem der Korrosion. Rostschützende Anstriche und Überzüge.* VI—IX. (V. vgl. C. **1936**. I. 1324.) (Industrie chimique **22**. 802—06. **23**. 10—14. 322—25. 402—05. 1936.) Scheifele.

B. Scheifele, *Der gegenwärtige Stand des Farbenaufbaues für den Rostschutzanstrich von Brücken und Stahlbauwerken.* Leinölveredelung. Wrkg. eines Holzölzusatzes auf Rostschutzfarben. Öllackfarben. Nitro-, Chlorkautschuk-, Bz-celluloselackfarben. Wachshaltige Ölfarben. Vorbereitung des Untergrundes. (Korros. u. Metallschutz **12**. 245—49. Sept. 1936.) Wilborn.

H. H. Müller-Neuglück und **G. Ammer**, *Über Kesselinnenanstrichmittel.* Inhaltlich ident. mit der C. **1936**. II. 1626 referierten Arbeit. (Cbl. Zuckerind. **44**. 762—64. 15/8. 1936.) Scheifele.

Ralph G. Harry, *Pilzwachstum auf Farbfilmen und seine Bekämpfung.* Vf. prüfte das Wachstum von Schimmelpilzen auf Bleiweiß-, Bleiweiß-Zinkoxyd- u. Bleiweiß-Titandioxydölfarben, einer Gips-Leim- u. einer Caseinfarbe. Die Mehrzahl der Aspergillus-, Penicillium- u. Fusariumarten scheinen unter günstigen Wachsbedingungen Farbfilme anzugreifen. Mucor mucedo zeigte bei den Verss. kein Wachstum. Vf. empfiehlt, den Untergrund mit einer p,m-Kresollsg. zu behandeln u. den Farben Zinkoxyd u. 0,3—0,4% p,m-Kresol zuzugeben. (Paint Colour Oil Varnish Ink Lacquer Manuf. **6**. 309—11. Okt. 1936.) Wilborn.

W. Ludwig, *Betrachtung über Holzgrundierungen.* Angaben über die erforderlichen Eigg. der Bindemittel u. Pigmente für Holzgrundierfarben. (Farben-Chemiker **7**. 292—94. 301. Aug. 1936.) Scheifele.

Carlos Eckmann, *Trockenstoffe in der Druckfarbenindustrie.* Flüssiges Siccativ ist abzulehnen, da es die Konsistenz der Druckfarbe verändert u. Klebrigkeit der Drucke herbeiführt. Auch die Trockenpasten des Handels befriedigen meist nicht. (Farben-Chemiker **7**. 367—69. Okt. 1936.) Wilborn.

A. L. Freedlander, *Kunstharze als Druckwalzenmaterial.* Als brauchbares Walzenmaterial wird der hier ebenfalls zu den Kunstharzen gerechnete Kunstkautschuk „Du Prene" bezeichnet. (Proc. Pap. Conf. techn. Experts Print. Ind. **5**. 5—11. 1934.) Scheifele.

David Traill, *Neuheiten in der Lackindustrie.* (Vgl. C. **1936**. I. 4996.) Vortrag. Celluloseäther, Vinylharze, Kautschukderivv. (J. Oil Colour Chemists' Ass. **19**. 248 bis 263. Sept. 1936.) Wilborn.

St. Reiner, *Über Kautschuklacke.* Kautschukhaltige Lacke, Chlorkautschuklacke Hartgummilacke, Lacke für Gummiwaren. (Farben-Chemiker **7**. 325—26. Sept. 1936.) Wilborn.

L. K. Scott, *Alkydharze im Vergleich zu Ölen und Öllacken.* Alkydharze mit 30% Öl sind l. in Steinkohlenteerdestillaten mit nur geringem Zusatz Bzn., solche mit etwa 40% Öl sind in einem Gemisch von Steinkohlenteerölen u. Bzn. l.; bei etwa 48% Öl Löslichkeit in Bzn. Bei einem Leinölgeh. von 30—48% keine große Abhängigkeit der Außenbeständigkeit vom Ölgeh., Harze mit 40% am beständigsten u. den besten Außenlacken (spar varnish) überlegen. Für Emaillen 40—50% Ölgeh. optimal für beste Außenbeständigkeit. Ofengetrocknete Filme außenbeständiger als luftgetrocknete. W.-Beständigkeit bei lufttrocknenden Harzen am besten bei 40—50% Öl, bei ofentrocknenden bei 48% Öl. Vergilbung stets geringer als bei Öllacken, bei den Harzen mit geringem Glycerinphthalatgeh. am besten. Streichbarkeit steigt mit dem Ölgeh. Modifizierende Mittel: Sojaöl verleiht besondere Farbbeständigkeit, Holzöl allein nicht zu verwenden, da es instabile u. schwer l. Alkydharze ergibt. Ricinusöl für nichttrocknende Alkydharze. Zusatz von 5—10% Kolophonium vermindert die Außenbeständigkeit wesentlich, ebenso Cumaronharz. Von Phenolharzen sind nur die „100%ig." zu gebrauchen. Lufttrocknende Alkydharze mit „100%ig." Phenolharzen gut wasserbeständig, ebenso ofengetrocknete Alkydharzlackanstriche. Im allgemeinen aber sind die Alkydharze den Öllacken an W.-Beständigkeit unterlegen, ebenso in Streichbarkeit. Sie sind ihnen überlegen an Außenbeständigkeit, Trockenfähigkeit u. Abreibfestigkeit. (Amer. Paint J. **20**. Nr. 52. 16—18. 50—52. Paint, Oil chem. Rev. **98**. Nr. 20. 11—12. Okt. 1936. Louisville, Jones-Dabney Co.) Wilborn.

—, *Über physikalische und chemische Vorgänge bei dem Lackieren von Drähten.* Der Lack muß den Draht u. die getrocknete Lackschicht gut benetzen. Einfluß der verschiedenen physikal. u. chem. Eigg. des Lackes auf das Gelingen der Lackierung. (Farben-Ztg. **41**. 983—84. 3/10. 1936.) Wilborn.

—, *Das Lackieren von Gummischuhen.* Vermeidung der verschiedenen Lackierfehler. (Gummi-Ztg. **50**. 915—16. 938—40. 18/9. 1936.) Wilborn.

B. Scheifele, *Die technologische Bedeutung von Terpentinöl in Lacken und wachshaltigen Artikeln.* Besprechung der Vorzüge des Terpentinöls, auch bei Kunstharzprodd. (Verfkroniek **9**. 298—99. Okt. 1936. Heidelberg.) Groszfeld.

N. Posdnjakow und **A. Chowanskaja**, *Beobachtungen über die Krystallisation von Kolophonium.* Die bei 65—120° beobachtete Krystallisation des Kolophoniums ergab, daß bestimmten Tempp. bestimmte Krystallformen entsprechen. Mit der Dauer der Erhitzung nimmt die Krystallgröße bei gegebener Temp. zu. Bei 65° bilden sich ausgezogen linsenförmige Krystalle, bei 75° u. längerer Einw. dieser Temp. Dreieckformen, bei 110—115° quadrat. u. rechtwinklige Krystalle. Dieselben Wandlungen erleiden die Krystalle beim Abkühlen von 110° auf niedere Tempp. Bei 75° erhält man an Abietinsäure erinnernde Krystalle. Die bei 105—115° gebildeten Krystalle erinnern an d-Pimarsäure. (Holzchem. Ind. [russ.: Lessochimitscheskaja Promyschlennost] **5**. Nr. 6. 20—25. Juni 1936.) Schönfeld.

L. Hellinckx, *Studien über Kongokopal.* Schluß zu C. **1936**. II. 545. (Verfkroniek **9**. 134—37. 195—99. 1936.) Scheifele.

A. E. Williams, *Harnstoff-Formaldehydkunstharze.* Kurze Übersicht. (Chem. Age **35**. 295—96. 3/10. 1936.) W. Wolff.

A. Bantzer, *Betriebserfahrungen mit Kunstharzpreßstoffen.* Beim Ersatz hochwertiger Metallager durch Kunstharzpreßstoffe wurden günstige Ergebnisse erzielt. (Elektrizitätswirtsch. **35**. 670—72. 15/9. 1936. Trattendorf.) W. Wolff.

Paul Grodzinski, *Kunstharzlager, gegenwärtiger Stand.* Überblick. (Kunststoffe **26**. 179—83. 207—09. Okt. 1936.) W. Wolff.

A. Voet und **W. Oostveen**, *Analyse von technischem Bleichromat.* Der Vergleich bekannter Methoden zur Analyse von techn. Pb-Chromat hat zur vollständigen Schnellanalyse dieses Prod. geführt. Der Gang der Analyse wird beschrieben. (Ind. chim. belge [2] **7**. 239—41. 1936.) Drews.

Donald Davidson, *Thixotrope und formelastische (plastische und kolloide) Anstrichfarben.* Zur Best. des Thixotropiegrades von Anstrichfarben wird ein unten schwach kon. zulaufender Konsistenzbecher nach Bradley benutzt, dessen Ausflußöffnung

durch einen eingesteckten Stab verschlossen ist. Man bestimmt zuerst die Ausflußgeschwindigkeit der ruhenden Farbe u. darauf diejenige beim Umrühren, wobei man mit dem Stab zwei Umdrehungen pro Sek. macht. Gewöhnlich werden Becher mit drei verschieden großen Ausflußöffnungen benutzt, die bei Terpentinölfüllung von 21° nach 10, 20 oder 30 Sek. ausgelaufen sind. Als Thixotropiegrad gilt die Differenz der Ausflußzeiten in Ruhe u. beim Rühren, dividiert durch die Ausflußzeit beim Rühren. Der so ermittelte Thixotropiegrad ist verschieden je nach den Abmessungen des Bechers, dem Fl.-Druck u. der Größe der Ausflußöffnung. Ermittlung der Formelastizität eines kolloiden Anstrichmaterials: Man benutzt eine einfache Vorr., die aus einem mit Hg beschwerten Reagensglas oder einem Aräometer besteht, das oben eine Scheibe mit Kreisteilung trägt. Das Rohr wird derart in die Anstrichfarbe eingestellt, daß die Farbe den durch einen Draht markierten Fl.-Stand einnimmt. Darauf dreht man das Rohr um 90—180° u. läßt es plötzlich los, worauf es sich in umgekehrter Richtung dreht u. in seine Ausgangslage zurückstrebt, u. zwar um so mehr, je rascher die ursprüngliche Drehung erfolgt. Bis zu einem gewissen Grade kann man an allen Anstrichfarben sämtliche drei Arten von Fließen, das viscose, das plast. u. das elast. beobachten. (Paint, Oil chem. Rev. **98**. Nr. 16. 7—10. 6/8. 1936.) Scheifele.

A. V. Blom, *Die Prüfung von Chlorkautschuklacken.* Eiserne Rundstäbe werden durch Tauchen lackiert u. nach dem Durchtrocknen des Anstriches in eine schwach angesäuerte 0,5%ig. Kupfersulfatlsg. gehängt. Nach etwa 4 Stdn. wird jede Pore durch eine Cu-Ausscheidung sichtbar. (Farben-Ztg. **41**. 939—40. 19/9. 1936. Zürich, Eidg. Materialprüfungsanstalt.) Wilborn.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Pigmenten.* Das Verf. des Hauptpatents wird dahin abgeändert, daß statt der färbenden Metalloxyde nicht gereinigter Rutil oder Ilmenit verwendet wird. Das nach der therm. Behandlung erhaltene Prod. wird dann noch einer Erhitzung in einer reduzierenden Atmosphäre unterworfen. Es werden *schwarze Pigmente* auf Ti-Basis erhalten. Beispiel: 150 (Teile) Ilmenit werden mit 250 $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$ unter Zusatz von 50 konz. H_2SO_4 zu einer Paste vermischt, die dann bis zur Vertreibung des SO_3 bei etwa 950° erhitzt wird. Das erhaltene gelbe Prod. wird etwa 2 Stdn. bei 800° in einem Strom von gleichen Teilen von CO u. CO_2 erhitzt u. im N_2-Strom bzw. inerten Gasen erkalten gelassen. Man erhält ein schwarzbläuliches Pigment von gutem Deckvermögen u. hoher Beständigkeit. (**F. P. 46 806** vom 19/10. 1935, ausg. 12/9. 1936. D. Prior. 19/10. 1934. **Zus. zu F. P. 731 127**; **C. 1932. II. 3164.**) Nitze.

A. Rouma und **M. Biske**, Brüssel, Belgien, *Herstellung von Bleiweiß.* Aus einer Pb-Salzlsg. wird $Pb(OH)_2$ mit Hilfe einer Base ausgefällt. Nach Überführung eines Teiles des Hydrates in Carbonat mittels CO_2 wird dieses mit dem Rest des Hydroxyds gemischt. Es wird bas. $PbCO_3$ mit gewünschtem Verhältnis von CO_3 zu OH erhalten. (**Belg. P. 407 862** vom 13/2. 1935, Ausz. veröff. 8/7. 1935.) Nitze.

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: **Per K. Frolich**, **Carl Winning** und **Stewart C. Fulton**, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Anstrichmittel*, enthält als wesentlichen Bestandteil gecracktes Harz aus Petroleumteer u. als Lösungsm. einen Erdöl-KW-stoff, außerdem trocknende Öle u. Weichmachungsmittel. Als Verdickungsmittel kann 10% Seife zugesetzt werden. Beispiel: 50 (Teile) hellfarbiges Teerharzcrackprod., 50 Leinöl, 100 Chines. Holzöl, 27 konz. Trockner (Pb, Co, Mn) u. 173 Kerosen. (**A. P. 2 052 173** vom 14/3. 1932, ausg. 25/8. 1936.) Nitze.

Wingfoot Corp., Wilmington, Del., übert. von: **Herbert A. Endres**, Silver Lake, O., V. St. A., *Überzugsmasse.* Zu Can. P. 346559; C. **1936**. I. 1973 ist nachzutragen, daß derartige Überzugsmassen z. B. auf *Eisen*, *Beton* u. *Stahl* Verwendung finden u. in den verschiedensten Zuss. als Deck- oder Untergrundfarben hergestellt werden können, die mit Weichmachungsmitteln, z. B. Äthylabietat, Butylstearat, Ricinusöl, Trikresylphosphat, Glycerinphthalat, Diphenylchloride, p-Cumaronindenharze, Paraffine, versetzt werden können. Von den mehrfach aufgeführten Beispielen wird folgendes genannt: 100 (Teile) Kautschukkondensationsprodd., 192 TiO_2, 48 ZnO, 200 gekochtes Leinöl u. 275 Terpentin. (**A. P. 2 052 391** vom 18/9. 1934, ausg. 25/8. 1936.) Nitze.

Louis Cohen, Duisburg, *Plastische, leicht streichbare Korrosionsschutzmasse.* Sie besteht aus einem Gemisch eines oder mehrerer in Mineralöl unl. Kopalharze, z. B. gewonnen durch Extraktion aus Pinus palustris, mit Ricinusöl u. gepulverten isolierend wirkenden Füllstoffen, wie Asbest, Kieselgut, Talkum, Kaolin o. dgl. (**Dän. P. 51 993** vom 17/8. 1934, ausg. 10/8. 1936.) Drews.

Texas Co., New York, N. Y., übert. von: **Earl W. Gardner, Harry Roden** und **Dudley H. Felder**, Port Neches Tex., V. St. A., *Überzugsmasse für Rohre. Kabel o. dgl.* bestehend aus 60% eines Asphalts mit 15% nichtgecracktem Petroleumasphalt u. 40% mineral. Füllmitteln, wie Fullererde, Kieselsäure oder Talkum. (**A. P. 2 045 906** vom 30/1. 1934. ausg. 30/6. 1936.) Schindler.

Carlo Annoni, Mailand, *Desinfizierende Überzüge für Wände, Böden* u. dgl., bestehen im wesentlichen aus einer Wachsmischung, in der *Trioxymethylen* (I) enthalten ist. Das Wachs kann in wss. Emulsion oder in geeigneten organ. Lösungsmm. oder Mischungen dieser gel. sein. Beispiel: 70 g Bienenwachs, 44 g Japanwachs, 25 g Montanwachs, 10 g Schellack, 30 g K_2CO_3, 730 g W., 40 g Alkohol u. 50 g I. (**It. P. 288 514** vom 26/3. 1930.) Nitze.

Multigraph Co., Wilmington, Del., übert. von: **George S. Rowell**, Cleveland, O., V. St. A., *Flachdruckplatte*, bestehend aus einer nichtmetall. Unterlage, z. B. Papier oder dichtem Gewebe, die mit Metallteilchen, z. B. aus Zn, bespritzt ist. (**A. P. 2 032 770** vom 26/1. 1934, ausg. 3/3. 1936.) Kittler.

Multigraph Co., Wilmington, Del., übert. von: **William B. Wescott**, Dover, Mass., V. St. A., *Flachdruckplatte*, bestehend aus einer thermoplast. Unterlage, die mit Metallteilchen aus Zn dicht bedeckt ist u. zwischen diesen Teilchen einen Nd. von Zn-Ammoniumphosphat enthält. Auf diese Platte wird das Bild in üblicher Weise aufgebracht. (**A. P. 2 032 779** vom 26/1. 1934, ausg. 3/3. 1936.) Kittler.

Dr. Bekk & Kaulen Chemische Fabrik G. m. b. H., Deutschland, *Herstellen von Flach- und Offsetdruckformen.* Metallplatten aus Zn oder Al, die keine besonders günstigen farbhaltenden Eigg. besitzen, werden an den Bildstellen mit einem farbhaltenden Metall, wie Cu oder einem Metall, das in der elektrochem. Spannungsreihe zwischen dem Plattenmetall u. H steht, überzogen. Die den Metallnd. erzeugende Mischung wird in Form einer Lsg. oder Paste mit einem organ. mit W. nicht mischbaren Lösungsm., das die Bildstellen nicht angreift, verwendet. (**F. P. 796 798** vom 26/10. 1935, ausg. 15/4. 1936.) Kittler.

John G. Goedike, San Antonio, Tex., V. St. A., *Körnen und lithographisches Ätzen von Flachdruckplatten* unter Verwendung einer Lsg. von Gummi arabicum u. HF. (**A. P. 2 037 716** vom 9/3. 1935, ausg. 21/4. 1936.) Kittler.

Lenzart Co., übert. von: **Arlington W. Stephenson**, San Francisco, Calif., V. St. A., *Amalgamdruckform.* Eine glatte Kupferplatte wird mit dem Bild z. B. auf photomechan. Wege versehen, dann an den freiliegenden Stellen des Cu ein Ni-Nd. u. nach Entfernen der Abdeckungen an den nunmehr freiliegenden Cu-Stellen ein Ag-Nd. aufgebracht, der aber dünner gehalten wird als der Ni-Nd. Die Ag-Stellen werden amalgamiert. (**A. P. 2 031 185** vom 30/3. 1931, ausg. 18/2. 1936.) Kittler.

Friedrich Karl Fleischhack, Leipzig, *Zurichtung für Hochdruckformen.* Eine Unterlage wird mit einer aus 20 Wachs, 2 Vaseline, 15 kolloidalem Graphit, 5 Seife bestehenden Schicht bedeckt, in diese die Druckform ein- oder mehrmals eingedrückt, worauf die Schicht gehärtet u. als Zurichtung auf dem Gegendruckzylinder verwendet wird. (**E. P. 446 176** vom 23/10. 1934, ausg. 21/5. 1936.) Kittler.

Ernest Scherer, Minneapolis, Minn., V. St. A., *Ätzen von Halbtondruckformen.* Nach Aufbringen des Bildes wird kurz vorgeätzt, dann werden die Bildstellen mit einem ätzfesten Überzug versehen, der beim Erwärmen an den Kanten der Bildstellen herabfließt, ohne die tiefen Stellen der Vorätzung zu bedecken, worauf tief geätzt wird. (**A. P. 2 032 771** vom 12/12. 1934, ausg. 3/3. 1936.) Kittler.

Erwin B. Elliot und **Maurice C. Boyd**, Miami, Fla., V. St. A., übert. von: **Valentin Dietz**, Köln, *Drucken mit feuchten Gelatineflächen.* Zum Feuchten der Gelatine wird eine Mischung von W., Glycerin u. Ochsengalle verwendet. Gegen diese feuchte Gelatine wird ein mit einer gerbende Stoffe, wie Tannin, Alaun, Urotropin, enthaltenden Farbe geschriebenes oder gedrucktes Urstück gedrückt. Nach dem Abziehen des Urstücks wird mit Farbe eingewalzt u. abgedruckt. (**A. P. 2 044 156** vom 6/1. 1933, ausg. 16/6. 1936. D. Prior. 11/10. 1932.) Kittler.

Aimé Azam & Aron Schwartz, Frankreich, *Wertpapierdruckfarbe*, die ein fein gepulvertes Metallsalz enthält. Zum Feststellen der Echtheit wird der Druck mit einem auf das Metallsalz abgestimmten Reagens behandelt. (**F. P. 799 948** vom 27/3. 1935, ausg. 23/6. 1936.) Kittler.

Ernest W. Reid, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Verwendung von Mischpolymerisaten.* Die Mischpolymerisate aus *Vinylchlorid* u. *Vinylacetat* werden zweckmäßig nach Zusatz von Nitrocellulose oder Celluloseacetat u. Weichmachern, sowie oxydierten Ölen für

Lacke u. Überzüge verwendet. (**A. P. 2 052 658** vom 12/12. 1931, ausg. 1/9. 1936.) Pankow.

S. J. Chinitsch, U. S. S. R., *Ölbitumenlacke.* Die Lacke werden in der Weise hergestellt, daß man den üblichen Bestandteilen bei 150—240° oxydiertes Leinöl bei 240—280° zusetzt. — 500 kg Bitumen mit F. 100—105° werden geschmolzen, auf 300° erhitzt u. mit 125 kg *Leinöl* (I) zu einer einheitlichen M. vermischt. Hierauf werden 125 kg I zugegeben; die Mischung wird auf 290—300° erhitzt u. nach Zusatz von 30 kg Pb-Resinat auf 240° gehalten. Bei dieser Temp. werden 300 kg I, die vorher bei 230° oxydiert wurden, zugesetzt u. mit den notwendigen Lösungsmm., wie Terpentinöl, Xylol oder Toluol, verd. (**Russ. P. 47 384** vom 4/5. 1935, ausg. 30/6. 1936.) Richter.

Chadeloid Chemical Co., New York, N. Y., übert. von: **Edward R. Bush**, Lemont, Ill., V. St. A., *Nitrocelluloselack* für Holz, Glas, Metall, Papier u. dgl., gek. durch einen Geh. an wasserlöslicher *Anilinfarbe.* Als Lösungsmm. kommen solche in Betracht, die mit dem Farbstoff verträglich sind, z. B. ein Gemisch von 1 (Teil) Diäthylenglykolmonoäthyläther („Carbitol"), 9 Methanol (bzw. Keton oder Ester) u. 6 Toluol. Die Lacke sind lichtbeständig u. „bluten" nicht. (**A. P. 2 044 770** vom 4/8. 1931, ausg. 23/6. 1936.) Salzmann.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Farbstoffmischungen.* Organ. oder anorgan. Pigmente werden mit wasserunl. *Polyacrylsäureestern* (Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butylester) so lange mechan. bearbeitet, insbesondere gewalzt, bis eine Probe in einem Lösungsm. gel., prakt. kein Pigment mehr absetzt u. bis eine Folie des Polymerisats mehr oder weniger transparent ist. Verwendung für *Lacke* z. B. auch in Nitrocelluloselacken. (**E. P. 441 493** vom 19/7. 1934, ausg. 20/2. 1936.) Pankow.

N. V. Industrieele Maatschappij voorh. Noury & van der Lande, Holland, *Herstellung von Trockenstoffen* für Lacke. Oxysäuren aufweisende Öle, z. B. *Ricinusöl*, wird auf 220° erhitzt u. mit 8% einer Co-, 5% einer Mn- oder 29% einer Pb-Verb. versetzt; man erhält eine gefärbte Paste, die sich bei 100° in Leinöl oder bei Raumtemp. in Terpentinöl löst. (**F. P. 796 555** vom 21/10. 1935, ausg. 10/4. 1936. D. Prior. 27/10. 1934.) Salzmann.

Ladislaus Bolgár, Budapest, *Kunstprodukte aus Naturharz.* Naturharze wie Kolophonium (z. B. 100 g) werden mit wasserfreiem CH_2O bzw. seinen Ersatzstoffen wie Paraformaldehyd, Hexamethylentetramin (z. B. 40 g) bei geeigneter Temp. (z. B. 120—150°) gemischt u. darauf gegebenenfalls in Ggw. von Katalysatoren wie Säuren, Salzen, Basen, u. im luftleeren Raum bzw. im Strom inerter Gase auf erhöhte Tempp. (z. B. 230°) erhitzt. Die Harze können vorher neutralisiert u. auch im Gemenge mit Ölen, Fetten, Wachsen, gesätt. KW-stoffen, Fettsäuren verarbeitet werden. Die Prodd. besitzen höheren F., größere Härte u. höhere Viscosität als die verarbeiteten Naturharze u. vermindern beim Lösen in Leinöl-Standöl die Trocken- u. Erhärtungsfähigkeit u. Geschwindigkeit des entstehenden Filmes nicht. (**Ung. P. 114 853** vom 3/4. 1935, ausg. 15/9. 1936.) Maas.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Merlin Martin Brubaker**, Wilmington, Del., V. St. A., *Kunstharze.* Man schm. ein Säurenitril u. gegebenenfalls eine mehrbas. Säure bei 130—150° in Ggw. von W. mit einem mehrwertigen Alkohol [*Glycerin* (I), *Glykole, Triäthanolamin, Monobenzylin, Pentaerythritdiäthyläther* u. a.] u. gegebenenfalls Säuren aus einem trocknenden Öl (*Lein-, Chinaholz-, Baumwollsaatöl* u. dgl.) zusammen, hält 3 Stdn. bei dieser Temp., dann 4—10 Stdn. bei 190—200°. Gefärbte Harze von niedriger SZ., l. in Estern, Ketonen, KW-stoffen usw. Die üblichen Zusätze, wie Kunst- u. Naturharze, einwertige Alkohole, einbas. Säuren usw., sind möglich. An Nitrilen sind genannt: *Benzonitril* (II), *n-Butyronitril* (III), *Bernsteinsäurenitril* (IV), *Aceto-, Acryl-, Myristo-, Stearo-, Tolu-, Phenylaceto-, Chloraceto-, Chlorbenzo-, α-Oxyisobutyro-, Acetaceto-, Dilactyl-, Aminoaceto-, Cyanobutyro-, Cyanobenzonitril; Nitrile der Adipin-, Glutacon-, Milch-, Mandel-, Anthranil-, Azelainsäure, p-Dicyanobenzol, o-Cyanobenzylcyanid.* — Z. B. werden 55,5 (Teile) I, 93,4 Leinölsäure (V), 37,4 Chinaholzölsäure, 47,1 II, 66,6 *Phthalsäureanhydrid* (VI) 3 Stdn. auf 150°, dann 7 Stdn. auf 190—200° erhitzt. Dunkles Harz, SZ. 15. — Aus 78,9 I, 266,8 V, 26,1 III, 128,2 VI Harz von der SZ. 14,4. — Aus 51,2 I, 167,1 V, 11,9 IV, 98,1 VI Harz von der SZ. 60. (**A. P. 2 047 668** vom 21/3. 1932, ausg. 14/7. 1936.) Donle.

Ellis-Foster Co., übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, N. J., V. St. A., *Darstellung von Kunstharzen aus Petroleumoxydationsprodukten.* Aus Petroleum, z. B. gemäß A. P. 1 517 968; C. **1925**. I. 1549, oder durch Einblasen von erhitzter Luft unter

Druck erhaltene Oxydationsprodd., die Aldehyde enthalten, werden mit phenolartigen Oxydationsprodd. des Öles oder mit Acetaldehyd, höheren Aldehyden, Furfurol, Phenol, Kresol, Xylenol usw., gegebenenfalls in Ggw. von Hexamethylentetramin (I), zu Harzen umgesetzt, die man härten, formen, mit anderen (künstlichen oder natürlichen) Harzen gemeinsam verwenden kann. — Z. B. werden 25 (Teile) eines weichen, klebrigen, gummiartigen, aus Petroleum gewonnenen Oxydationsprod. mit 50 Phenol u. $12^1/_2$ Acetaldehyd, der ebenfalls aus Petroleum herrührt, vermengt, nach Zufügen von 3 konz. HCl 1 Stde. bei 105° am Rückflußkühler erhitzt. Man entfernt bei 150° W. u. HCl, l. das trockene Harz in der gleichen Menge A., fügt 10% I, die dem Gewicht des Harzes entsprechende Menge Holzmehl hinzu, trocknet bei 95°. Man formt u. preßt bei 160°. Zugabe von 1—2% einer in W. unl. Seife (Al-Palmitat, Zn-Stearat) ist zweckmäßig. (**A. P. 2 043 992** vom 29/1. 1925, ausg. 16/6. 1936.) Donle.

Unyte Corp., New York, N. Y., V. St. A., übert. von: **Karl Eisenmann** und **Karl Wolf**, Ludwigshafen a. Rh., und **Erich Scholz**, Leipzig, *Herstellung harzartiger Kondensationsprodukte.* Harnstoffmethylolverbb., d. h. Kondensationsprodd. aus *Harnstoff*, seinen Homologen u. Derivv., wie *Thioharnstoff*, *N-Methylharnstoff*, *N-Methylthioharnstoff*, mit CH_2O u. seinen Polymeren, wie Paraformaldehyd, Polyoxymethylen, also *Methylolharnstoff*, *-thioharnstoff*, *Dimethylolharnstoff* (I), *-thioharnstoff*, die amorphen Prodd., die man durch W.-Abspaltung aus diesen Verbb. gewinnt oder die Alkyläther der Methylolverbb., werden in Ggw. eines sauren Kondensationsmittels [H_3PO_4, H_2SO_4, HNO_3, HCl, HCOOH, CH_3COOH, $(COOH)_2$, Benzolsulfonsäure, Essigsäureanhydrid, Harnstoffnitrat (II) usw.] in einem alkoh. Lösungsm. [Methanol, A., Propanol, Isopropanol, Butanol (III), Isobutanol, Amylalkohol, Pentan-1-ol, 3-Methylbutan-1-ol, 2-Methylbutan-1-ol, Hexylalkohol, Äthylenglykolmonoalkyl- oder -aryläther, Benzylalkohol usw.] zwischen 50 u. 150°, vorzugsweise zwischen 80 u. 100° mit OH-Gruppen enthaltenden Estern von Fettsäuren mit mindestens 10 C-Atomen (*Caprin-*, *Laurin-*, *Palmitin-*, *Margarin-*, *Stearin-*, *Behen-*, *Öl-*, *Linolein-*, *Linolen-*, *Eruca-*, *Ricinolein-*, *Eläostearinsäure*, *Mischungen von bei der Spaltung von Ölen u. Fetten gewonnenen Säuren*) u. mehrwertigen Alkoholen (*Mono-*, *Di-*, *Tri-äthylen-*, *-propylen-*, *-butylen-*, *amylenglykol*, *Polyglykolen*, *Glycerin* (IV), *Pentaglycerin*, *Pentaerythrit*, *Arabit*, *Mannit*) kondensiert. Die Prodd. sind plast. bis harte, in KW-stoffen, halogenierten KW-stoffen, Estern, cycl. Ketonen, meist auch in Alkoholen l. Massen. Sie können durch weiteres Erhitzen in die unl. Form übergeführt werden. — Z. B. werden 250 (Teile) eines aus 1 Mol IV u. 1 Mol der in Leinöl enthaltenen Fettsäuren hergestellten Esters bei 20° in einer Mischung aus 300 III u. 50 A. gel., die Lsg. mit 13 einer 5%ig. alkoh. Lsg. von II versetzt, nach Zugabe von 250 I unter Rühren auf 90° erwärmt. Nach 8 Min. erhält man eine klare Lsg., die man noch 12 Min. auf 90° hält. Man neutralisiert mit 20 $(NH_4)_3PO_4$, läßt abkühlen, filtriert, dest. III u. W. im Vakuum von 80 mm Hg bei 85—90° ab, knetet das nur in Alkoholen l. Prod. $3^1/_2$—4 Stdn. bei 90°, wodurch es in Estern, Ketonen u. KW-stoffen l. wird. *Verwendung als Bindemittel für Schleifpapier, in Lacken usw.* (**A. P. 2 043 159** vom 18/3. 1933, ausg. 2/6. 1936. D. Prior. 26/3. 1932.) Donle.

Celanese Corp. of America, übert. von: **George W. Seymour**, Cumberland, Md., V. St. A., *Herstellung von Phenolketonharzen.* Man leitet trockene HCl in ein Gemisch von 2 Moll. *o-Kresol* u. 1 Mol. *Aceton*, bis Sättigung eingetreten ist, läßt im geschlossenen Gefäß 5 Tage bei 30—40° stehen, dest. mit Dampf oder im Vakuum u. schm. bei 150°. Man erhält ein hartes, helles *Harz*, das als Zusatz zu *Celluloseacetat* benutzt wird. (**A. P. 2 038 764** vom 16/4. 1932, ausg. 28/4. 1936.) Nouvel.

Fiberloid Corp., Indian Orchard, Mass., übert. von: **Frederick M. Murdock**, Chicopee Falls, Mass., V. St. A., *Herstellung von Phenolformaldehydharzen.* Die Rk. erfolgt unter Ausschluß von Luft, welche aus dem Rk.-Gefäß abgesaugt wird. Man kondensiert in Ggw. von Na_2CO_3 u. säuert mit Milchsäure an, wodurch eine CO_2-Atmosphäre erzeugt wird. Dadurch sollen Verfärbungen der Harze verhindert werden. (**A. P. 2 037 585** vom 31/7. 1934, ausg. 14/4. 1936.) Nouvel.

Israel Rosenblum, V. St. A., *Herstellung von öllöslichen Harzen.* Phenole werden mit CH_2O (II) in Ggw. von *Dipenten* (III) kondensiert. Z. B. erhitzt man 108 g *Kresol* (I), 60 g 40%ig. II, 108 g III u. 10 ccm 2-n. HCl 4 Stdn. unter Rückfluß u. dampft bis 250 g ein. Man erhält einen *Novolak*, der 10% III enthält u. in fetten Ölen l. ist. Statt I können *Amyl-* oder *Butylphenol*, gegebenenfalls in Ggw. von *Phenol*, statt HCl kann Zn-Acetat verwendet werden. (**F. P. 797 115** vom 31/10. 1935, ausg. 21/4. 1936. A. Prior. 3/11. 1934.) Nouvel.

Arthur D. Little, Inc., Cambridge, übert. von: **John Vincent Mac Donough**, Watertown, Mass., V. St. A., *Herstellung eines hydrophilen, kolloidalen Polymerisationsproduktes aus 1 Mol Harnstoff* (I) *und 2 Mol* CH_2O (II). Man führt die Rk. in einer sauren Lsg. durch, die außer einer schwachen Säure, die z. T. undissoziiert vorliegt [*HCOOH* (III), CH_3COOH (IV)], eine für die Aufrechterhaltung nachfolgender Beziehung ausreichende Menge eines Salzes einer Säure, deren Dissoziationskonstante $<10^{-3}$ ist (z. B. III oder IV), enthält. Die empir. Beziehung lautet: $M = \log \overline{HA} + 1{,}56$ (p_H) oder $M = \log [\overline{HA}/(H^+)^{1{,}56}]$, worin $\overline{HA}$ Konz. der undissoziierten Säure in Mol/l u. $M \geqq 4{,}85$ ist. Für $\overline{HA}$ gilt die Beziehung: $\overline{HA} = \{W \cdot 1000 \cdot [H^+/(K + H^+)]/V \cdot W_m\}$ worin W das Gew. (in g) der gesamten, in der Lsg. anwesenden Säure (einschließlich der Säure, die dem anwesenden Salz entspricht), H^+ die H-Ionenkonz. in Mol/l, K die Dissoziationskonstante der Säure, V das Vol. der Lsg. in ccm, W_m das Mol.-Gew. der Säure ist. Zwischen Rk.-Dauer (T) u. p_H besteht die Beziehung: $p_H = \log T + 4{,}801$ (bei 212° F). Ist $M < 4{,}85$, so entsteht ein hydrophobes Prod. Das p_H der Ausgangslsg. wird auf 3—7, vorzugsweise 3,5—4,5, gestellt. Das Salz kann als solches zugegeben werden oder dadurch in der Lsg. gebildet werden, daß man die Säure teilweise neutralisiert. Nach beendeter Rk. kann man zur Stabilisierung des hydrophilen Kolloids Alkali zusetzen, so daß $p_H > 5{,}8$ wird. — Z. B. werden 1,05 g IV zu 100 g einer 40%ig. Lsg. von II, die 0,06 g III enthält, gegeben. Man setzt 2 ccm n. NaOH-Lsg. zu u. erhält ein p_H von 3,6. Man l. 35,3 g I u. erhitzt die Lsg., deren p_H nun 3,7 ist, am Rückflußkühler auf 212° F. Nach dem Einsetzen der Rk. wird noch 6 Min. weiter erhitzt. Man erhält eine durchscheinende, wasserklare Lsg., die auch beim Abkühlen auf 38° F klar bleibt. M war 4,92. — Die Prodd. werden u. a. als *Imprägniermittel für Stoffe, Holz, als Klebstoffe* verwendet; mit Füllstoffen getrocknet u. gemahlen, liefern sie formbare Pulver. (**A. P. 2 034 479** vom 1/4. 1930, ausg. 17/3. 1936.) Donle.

Phillips Petroleum Co., übert. von: **Louis H. Fitch jr.**, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Darstellung harzartiger Produkte aus Olefinmischungen und* SO_2. Die aus Crackdestillaten u. dgl. erhältlichen Mischungen von Olefinen mit ca. gleichem Kp. enthalten u. a. beträchtliche Mengen von asymm. disubstituierten Olefinen; z. B. enthält die Butan-Butenfraktion der bei der Ölraffinerie anfallenden Dämpfe 10—20% *Isobutylen* (*2-Methylpropen*). Da derartig substituierte Olefine die Rk. anderer Olefine (*1-Buten, cis-* u. *trans-2-Buten*) mit SO_2 stören, werden sie vorher im wesentlichen entfernt, z. B. durch Absorption in k. verd. H_2SO_4, durch Polymerisation in h. verd. H_2SO_4, in Toluolsulfonsäure (I), H_3PO_4, Lsgg. von $ZnBr_2$ in A., Methyl-, Propyl-, Butyl-, Amylalkohol usw. — Z. B. wird eine alle genannten Butane u. Butene enthaltende Mischung $^1/_2$—2 Stdn. mit dem gleichen Gewicht I bei 100° gerührt. Die Rk. mit SO_2 kann durch Sonnenlicht u. *Benzoylperoxyd* aktiviert werden. — Formbare Prodd. (**A. P. 2 045 592** vom 11/8. 1932, ausg. 30/6. 1936.) Donle.

Otto Röhm, Darmstadt, *Herstellung blasenfreier Polymerisate.* (Nachtrag zu F. P. 781 493; C. **1935**. II. 2889.) Man kann auch schmale Polymerisationskammern anwenden, deren Wände beweglich sind, so daß sie dem sich bei der Polymerisation zusammenziehenden Polymerisat folgen. Man erreicht dies dadurch, daß man die Schmalseiten der Kammern aus elast. Material, z. B. Papier, Gummi, Polyacrylsäuremethylester herstellt, wobei man den Abstand der Breitseitenwände durch kleine elast., zwischen diese Seiten geklebte Scheibchen regeln kann. Beschrieben ist die Polymerisation von Methacrylsäuremethylester nach diesem Verf. (**Schwz. P. 181 818** vom 5/10. 1934, ausg. 16/3. 1936. D. Priorr. 9/10. 1933 u. 7/4. 1934.) Pankow.

Shawinigan Chemicals Ltd., Montreal, Canada, *Herstellung formbeständiger Polyvinylester oder formbeständiger Polyvinylacetale* aus ganz oder teilweise verseiften Polyvinylestern u. Aldehyden durch Zusatz dauernd schmelzbarer Phenolaldehydharze, die von nicht umgesetztem Phenol u. niedrigmolekularem Phenolkondensationsprod. befreit sind, in Mengen von $^1/_9$—$^2/_3$ des Gewichts des Polyvinylharzes. (**E. P. 445 856** vom 18/8. 1934, ausg. 21/5. 1936.) Pankow.

Carbide and Carbon Chemicals Corp., V. St. A., *Polymerisieren von Vinylverbindungen*, insbesondere Mischungen aus *Vinylchlorid* u. *Vinylacetat*, in Ggw. von geringen Mengen (bis zu 10%) von Stoffen mit wenigstens 2 olefin. Doppelbindungen, die nicht konjugiert oder gekreuzt sind; z. B. *Allylcrotonat, Äthylenglykoldicrotonat, Divinyläther, -acetal, Diallyläther, Crotylcrotonat, -acrylat*, nicht dagegen *Diallylmaleat* u. *Divinylbenzol*. Verbesserung der mechan. Eigg. der Polymerisate, insbesondere

Erhöhung des Erweichungspunktes. (**F. P. 801 462** vom 31/1. 1936, ausg. 5/8. 1936. A. Priorr. 9/2. 1935 u. 16/1. 1936.) Pankow.

Canadian Industries Ltd., Montreal, Canada, übert. von: **Daniel E. Strain**, Wilmington, Del., V. St. A., *Polymerisieren von Methacrylsäuremethylester* in Ggw. eines Lösungsm. für das Polymere. Die Lsg. des wenigstens teilweise Polymeren wird mit einer Fl., die das Polymere, nicht jedoch das Monomere fällt, ausgefällt; z. B. mit einer Mischung von W. u. einem mit W. mischbaren Lösungsm. für das Monomere. (**Can. P. 353 925** vom 2/5. 1934, ausg. 5/11. 1935.) Pankow.

Dupont Viscoloid Co., übert. von: **Donald John Loder**, Wilmington, Del., V. St. A., *Polymerisieren von Methacrylsäuremethylester.* Die Polymerisation wird durch Erwärmen eingeleitet u. die Polymerisationswärme abgeleitet, so daß die Polymerisationstemp. unterhalb der Temp. gehalten wird, bei der sich Blasen bilden. (**A. P. 2 045 660** vom 1/6. 1934, ausg. 30/6. 1936.) Pankow.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, übert. von: **Rowland Hill**, Manchester, *Polymerisieren von Methacrylsäuremethylester.* Man steigert die Polymerisationstemp. einer größeren Menge des Monomeren schnell (z. B. auf 100°), so daß ein poröses, stark blasiges Polymeres entsteht, das zerkleinert u. in Formen gepreßt wird. Dem Monomeren können Ton, Holzmehl, Asbest, Metallpulver, Weichmacher (Campher, Phthalate, Ester ein- oder zweibas. Säuren, substituierte Amide, halogenierte KW-stoffe, Äther, Öle) zugesetzt werden. (**A. P. 2 045 651** vom 8/8. 1934, ausg. 30/6. 1936.) Pankow.

I. G. Farbenindustrie Akt-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Lösungen von Polyvinylverbindungen* (*Polyacrylsäuremethylester, -äthylester*, dessen Mischpolymerisat mit Acrylsäurenitril, *Polyvinylacetat*). Die Polymerisation erfolgt in wss. Emulsion, Monomeres wird abdest. u. die möglichst starke konz. Dispersion mit genügend wasserlöslichem Lösungsm. (Methylalkohol, A., Aceton, Dioxan, auch deren Mischungen mit wasserunl. Lösungsmm.) vermischt, bis eine Lsg. entsteht. (**F. P. 797 686** vom 14/11. 1935, ausg. 1/5. 1936. E. Prior. 6/12. 1934.) Pankow.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Polymerisation von Vinylverbindungen* (*Vinylacetat, -chloracetat, -chlorid, -äther, Vinylmethylketon, Styrol, Monovinylacetylen, Acrylsäuremethyl-* oder *-butylester, Butadien*) in wss. Emulsion, in Ggw. hochmolekularer homöopolarer Verbb., die genügend OH- oder COOH-Gruppen enthalten, um hochviscose Lsgg. zu bilden. Genannt ist *Polyvinylalkohol* u. die wasserlöslichen teilweise verseiften Polyvinylester oder die durch Oxäthylierung polymerer Carbonsäuren erhaltenen Prodd. Diese Stoffe können nach der Polymerisation durch Acetalisierung, Acylierung oder Alkylierung in hydrophobe Stoffe umgewandelt werden. Verwendung der erhaltenen Emulsion zum Imprägnieren von Gewebe, Überziehen von Papier, für Firnisse. (**F. P. 798 036** vom 20/11. 1935, ausg. 8/5. 1936. D. Priorr. 20/11. u. 22/12. 1934.) Pankow.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Mischpolymerisaten.* Beim Polymerisieren in wss. Emulsion wenigstens zweier ungesätt. mit verschiedener Geschwindigkeit polymerisierbarer Stoffe gibt man die schneller polymerisierende in dem Maße, wie sie verbraucht wird, zu der langsamer polymerisierenden. Man gibt z. B. *Acrylsäuremethylester* portionsweise zu einer wss. Emulsion von polymerisierendem *Vinylchlorid* oder *Styrol* zu einer wss. Emulsion von polymerisierendem *Acrylsäurenitril.* (**F. P. 798 056** vom 21/11. 1935, ausg. 8/5. 1936.) Pankow.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung stickstoffhaltiger Polymerer.* Polymerer Ester (*Polyacryl-, -methacrylsäureester, polymerer Zimtsäureester, polymeres Lein-, Ricinus-, chines. Holzöl, Mischpolymerisate aus Styrol u. Maleinsäureester*) wird mit einer Base, die die NH-Gruppe enthält (NH_3, Methyl-, Diäthyl-, Butyl-, Äthanolamin, Propandiolamin, Äthylendiamin, N,N-Diäthylendiamin, p-Phenylendiamin, N,N-Diäthyl-p-phenylendiamin, Anilin, Na-Sulfanilat, Piperidin), umgesetzt, wobei der Ester je nach der angewandten Aminmenge ganz oder teilweise durch den stickstoffhaltigen Rest ersetzt wird. Zweckmäßig erfolgt die Umsetzung bei 90—150°, evtl. in Ggw. von Lsg.- oder Verdünnungsmitteln u. unter Zusatz von etwas Alkali zur Rk.-Beschleunigung. Verwendung der Umsetzungsprodd. in der Textilindustrie u. in der Färberei. (**F. P. 798 460** vom 2/12. 1935, ausg. 18/5. 1936. D. Prior. 5/12. 1934.) Pankow.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, übert. von: **John William Croom Crawford**, Ardrossan, Schottland, *Weichmacher für die niederen Ester der Methacrylsäure*, bestehend aus einwertigen Alkoholen mit 9—22 C in offener Kette; z. B. *Nonyl-*,

Decyl-, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl-, Margaryl-, Stearyl-, Arachinyl-, Docosyl-, Geranyl-, Citronellyl-, Oleyl-, Erucylalkohol. (**A. P. 2 045 979** vom 19/9. 1934, ausg. 30/6. 1936. E. Prior. 27/9. 1933.) PANKOW.

Coe Laboratories Inc., übert. von: **Isadore M. Jacobsohn**, Chicago, Ill., V. St. A., *Antioxydationsmittel für Vinylharze*, wie Mischpolymerisate aus Vinylchlorid u. Vinylacetat, bestehend aus Sulfhydrylen, wie Kaliumäthylxanthogenat, Natriumlaurylxanthogenat, p-Thiokresol, β-Thionaphthol, Thioglykolsäure. Amylsulfid, oder Morpholinen, wie Cyclohexylmorpholin, Benzyl-, Phenylmorpholin, β-Oxyäthyl- oder p-Oxyphenylmorpholin oder Mischungen der genannten Stoffklassen. Bei der Formgebung der Vinylharze vermeidet man Formen aus Fe, Cu oder die Anwesenheit von Salzen dieser Metalle u. legt die Formen mit Al, Mg oder event. Sn aus. — *Cyclohexylmorpholin* erhält man durch 10-std. Kochen von 9,9 (g) Cyclohexylamin, 14,2 Dichloräthyläther, 8 NaOH u. 100 W.; Extraktion mit Äther. Öl. (**A. P. 2 050 843** vom 6/4. 1933, ausg. 11/8. 1936.) PANKOW.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Harold S. Holt**, Wilmington, Del., V. St. A., *Thermoplastische Preßmasse*, bestehend aus einer durch Behandlung mit CH_2O gegen W. unempfindlich gemachten Mischung von *Casein* u. *Alkydharz*. Zur Herst. der M. löst man z. B. ein aus Phthalsäureanhydrid, Glycerin u. Ricinusöl hergestelltes Alkydharz in wss. Alkalilsg., vermischt diese Lsg. mit einer alkal. Lsg. von Casein, fällt die Mischung mit Säure, behandelt die ausgefallene M. mit CH_2O-Lsg., wäscht mit W., trocknet u. verpreßt bei 95—120°. (**A. P. 2 022 001** vom 6/7. 1933, ausg. 26/11. 1935.) SARRE.

Crane Packing Co., übert. von: **Edgar G. Howland**, Park Ridge, und **Frank E. Payne**, Glencoe, Ill., V. St. A., *Plastische Massen*, bestehend aus Korkmehl, Graphit, Natronseife (I) u. Schweröl. I kann auch ersetzt sein durch ein Gemisch von rund 44% Na-Stearat, 2% Zn-Stearat, 53% Schweröl u. 1% SiO_2. Für besondere Zwecke wird der Kork teilweise ersetzt durch Bleipulver, $PbCO_3$ u. Glimmer, wobei I als Kalkseife verwendet wird. Die M. dient als Dichtungsstoff gegen W., Luft, Dampf u. Gase (Giftgase). (**A. P. 2 041 835** vom 27/4. 1935, ausg. 26/5. 1936.) SCHINDLER.

James Frederick Bennet, Dronfield, und **Thomas Williams Godley**, Worksop, England, *Plastische Masse*. Zu einer aus W., Stärke, Gips, Zement u./oder Leim in der Wärme hergestellten Grundmasse wird cellulosehaltiges Material, z. B. Sägemehl, gemischt u. nach dem Abbinden u. Formen in Pech, Kunstharzlsgg., Lacken, K- oder Na-Silicatlsgg., HCHO, $K_2Cr_2O_7$-Lsgg., Paraffin, Asphalt o. dgl. getaucht. Die M. ist wasserfest, feuersicher u. zu elektr. Isolationszwecken geeignet. (**E. P. 447 166** vom 17/6. 1935, ausg. 11/6. 1936.) SCHINDLER.

Giuseppe Porsia, Genua, *Feuchtigkeitsbeständige plastische Massen*, Anstrichmittel u. dgl. erhält man durch Lösen von 10 (Teilen) *Balata* in 100 dest. Gasteer u. Zufügen von 5 vulkanisiertem *Kautschuk* gel. in 50 Asphalt zu der w. Lsg. Weitere geeignete Zusätze sind Terpentin, Harz, Asbest, Holzmehl u. dgl. (**It. P. 321 613** vom 23/7. 1932.) SALZMANN.

Emanuel Solomon, London, *Grammophonplatten*, bestehend aus einer Mischung von 1/4 (ounce) eines carbidähnlichen, durch Zusammenschmelzen von Kohle mit $Ca(OH)_2$ oder $CaCl_2$ gewonnenen Prod., 1/4 Portlandzement, 1/2 Paraffinöl, 12 Kaolin, 12 einer Mischung aus Pech oder Teer mit verd. H_2SO_4, Schalen von Citrusfrüchten, $NaNO_3$, Alaun, Pb-Acetat, $KMnO_4$ u. Paraffinöl, 12—14 einer Mischung aus Kolophonium u. Teer u. 1/2 Glycerin. Die M. wird etwa 30 Min. auf 40—60° erhitzt. (**E. P. 444 963** vom 25/9. 1934, ausg. 30/4. 1936.) SCHINDLER.

Air Ministry, Matt pigmented oil varnishes and primer. London: H. M. S. O. 1936. 1 s.

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

Fordyce Jones, *Das Formpressen von Kautschuk.* (Vgl. C. **1936**. II. 549.) Eingehende Abhandlung aller damit zusammenhängenden Fragen. (Trans. Instn. Rubber Ind. **12**. 124—37. Aug. 1936.) RIEBL.

V. R. York, *Guß-, Preß- und Stanzformen bei der industriellen Verarbeitung von Kautschuk und plastischen Stoffen.* Eingehende Abhandlung mit zahlreichen Abbildungen. (Trans. Instn. Rubber Ind. **12**. 140—60. Aug. 1936.) RIEBL.

J. M. Wright, *Die Vulkanisation von Kautschuk mittels m-Dinitrobenzol.* Eingehende Unterss. über den Einfluß verschiedener Faktoren, insbesondere der natür-

lichen Begleitstoffe u. der verschiedenartigsten Füll- u. Zusatzstoffe auf die Vulkanisation von Kautschuk mit m-Dinitrobenzol nach Ostromislensky (J. Russ. Phys. Chem. Soc. **1915**. 1426—67). PbO u. BaO gaben die besten Resultate. Zur endgültigen Klärung des Problems sind noch weitere Unterss. erforderlich. (Trans. Instn. Rubber Ind. **12**. 183—96. Aug. 1936.) Riebl.

E. J. May, *Die Prüfung der Zugfestigkeit mittels des exzentrischen Schopperringes.* Die Ergebnisse der vom Vf. durchgeführten vergleichenden Vers.-Reihen weisen auf eine vorteilhaftere u. vor allem genauere Arbeitsweise bei Verwendung von exzentr. Ringen zur Prüfung der Zugfestigkeitswerte von vulkanisiertem Kautschuk im bekannten Schopper-App. hin. (Vgl. auch Cotton u. Barron, C. **1932**. I. 594). Eine Veränderung der Zugdehnungskurve bei Verwendung exzentr. Ringe tritt nicht auf. Mathemat. Behandlung des Problems. Einzelheiten im Original. (Trans. Instn. Rubber Ind. **12**. 168—82. Aug. 1936.) Riebl.

Arthur D. Little Inc., übert. von: **Howard J. Billings**, V. St. A., *Herstellung saurer Kautschukmilch.* Kautschukmilch wird mit etwa 2—3% eines in W. l. Salzes des Glycyrrhizins u. nach dessen Verteilung mit einer anorgan. oder organ. Säure versetzt. (**A. P. 2 038 709** vom 5/4. 1935, ausg. 28/4. 1936.) Overbeck.

Soc. Anon. Italiana Pirelli, Mailand, *Herstellung von Kautschuklösungen.* Der Kautschuk, z. B. nicht bearbeitetes Koagulat aus Kautschukmilch, wird mit dem organ. Lösungsm., z. B. Bzl., in einen Autoklaven eingeführt, u. in diesem auf Tempp. erhitzt, die oberhalb des Kp. des Lösungsm., jedoch unterhalb 180°, liegen. Als Lösungsmm. sind auch Bzn., CS_2 u. dgl. verwendbar. (**It. P. 289 711** vom 5/5. 1930.) Nitze.

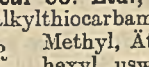
Soc. Anon. Italiana Pirelli, Mailand, *Vulkanisierverfahren.* Als Beschleuniger werden solche Abkömmlinge des Ammoniumdithiocarbamats angewendet, in denen beide N_2-Atome völlig substituiert sind, u. zwar das Ammoniumradikal mittels zweier zweiwertiger Reste von aliphat. Aldehyden, z. B. $=CH \cdot CH_3$, u. der Amin-N_2 mittels zweier unter sich gleicher oder verschiedener Alkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder alycycl. Gruppen. Zur Herst. solcher Verbb. läßt man aliphat. Aldehyde auf gegebenenfalls nach Losanitsch (Ber. dtsch. chem. Ges. **24** [1891]. 3021) hergestelltes Ammoniumdithiocarbamat mit doppelt substituierter Aminogruppe einwirken. Als geeignete *Vulkanisationsbeschleuniger* werden genannt (Dithiocarbamat = „D"): *Dimethylammoniumdimethyl-D*, F. 100°; *Diäthylendimethyl-D*, F. 48—50°; *Dimethylenammoniummethylphenyl-D*, F. 60°; *Dimethylenammoniumäthylphenyl-D*, F. 60°; *Diäthylenammoniumäthylphenyl-D*, F. 79°; *Dimethylenammoniumdibenzyl-D*, F. 130—133°, u. *Diäthylenammoniumpentamethylen-D*. (**It. P. 288 242** vom 3/3. 1931.) Nitze.

Julius Fromm, Berlin, *Vulkanisationsverfahren.* Um bei dem bekannten Vulkanisationsverfahren, das darin besteht, daß man in die Kautschukmischung nur einen Teil der zur Vulkanisation erforderlichen Stoffe einmischt, während der Rest durch Tauchen des fertig geformten Gegenstandes in eine Lsg. dieses Restes in einem organ. Lösungsm. durch Diffusion eingeführt wird, die Konz. dieser organ. Lsg. konstant zu erhalten, wird ein solches Lösungsm., wie z. B. Bzn., verwendet, in dem das zu lösende Vulkanisiermittel nur wl. ist, u. es wird stets für das Vorhandensein eines Bodenkörpers aus ungel. Vulkanisiermittel gesorgt. (**F. P. 796 999** vom 28/10. 1935, ausg. 18/4. 1936. **Belg. P. 412 006** vom 29/10. 1935, Auszug veröff. 3/3. 1936. D. Prior. 22/11. 1934.) Overbeck.

Leon B. Conant, Chicago, Ill., V. St. A., *Vulkanisieren von Kautschuk auf Leder.* Man überzieht das Leder mit einer Klebschicht aus Kautschukmilch, trocknet, erhitzt bis fast auf Vulkanisationstemp., bis die überzogene Oberfläche ganz viscos geworden ist, bringt den Kautschuküberzug auf u. vulkanisiert. (**A. P. 2 032 471** vom 10/8. 1934, ausg. 3/3. 1936.) Pankow.

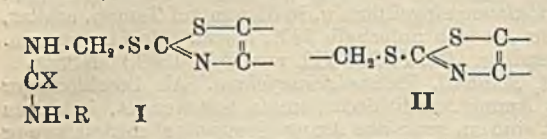
United States Rubber Products Inc., New York, übert. von: **William F. Tuley**, Naugatuck, Conn., V. St. A., *Vulkanisationsbeschleuniger.* Man gibt ein Metallsalz eines Mercaptoarylenthiazols (z. B. Zn-Mercaptobenzothiazol) in eine Schmelze der Zn-Seife der Cocosnußölsäuren, kühlt ab, pulvert u. verwendet das Pulver als Beschleuniger. (**A. P. 2 049 785** vom 31/1. 1936, ausg. 4/8. 1936.) Pankow.

Belvedere Chemical Co. Ltd., England, *Vulkanisationsbeschleuniger*, bestehend aus Diarylcarbamyldialkylthiocarbamylsulfiden nebensteh. Formel, worin X u. Y Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl, Amyl, Allyl, Benzyl, Cyclohexyl usw. oder zusammen einen Ring, wie Piperidyl, Morpholyl, Decahydrochinolyl, Pipecolyl u. R u. R' Phenyl,



.Tolyl, Naphthyl usw., die auch durch Alkyl, Alkoxy u. a. substituiert sein können, sowie zusammen Carbazol, mesodisubstituierte Acridane, Acridone, hydrierte Chinoline bedeuten. Genannt sind: *Diphenylcarbamyldimethylthiocarbamylsulfid* (durch 8-stdg. Kochen von äquimolekularen Mengen von Na-Dimethyldithiocarbamat u. Diphenylcarbamylchlorid mit ca. 200 ccm Aceton u. 15 ccm CS_2, Abdest. des CS_2, Auskrystallisieren; F. 186°), *Phenyl-β-naphthylcarbamyldimethylthiocarbamylsulfid* (F. 163 bis 165°), *Diphenylcarbamylpentamethylenthiocarbamylsulfid* (F. 152°), die entsprechenden Ditolyl-, Phenyltolyl-, Phenylxylyl-, Dicumyl-, Dinaphthyl-, Phenylnaphthyl-, Tolylnaphthyl-, Xylylnaphthyl-, Dichlordiphenyl-, Dianisyl-, Diphenetidyl-, Dibiphenylcarbamylverbb. oder das Acridancarbamyl, Acridoncarbamyl oder Carbazolcarbamyl bzw. entsprechend Diäthyl-, Dipropyl-, Dibutyl-, Diamyl-, Methyläthyl-, Äthylamyl-, Dicyclohexyl-, Cyclohexyl-, Äthyl-, Pentamethylen-, Dibenzyl-, Benzylmethyl-, Hydrochinolyl-, Morpholyl-, Pipecolylthiocarbamylverbb. Diese Beschleuniger können zusammen mit anderen Beschleunigern oder Aktivatoren, wie Mercaptobenzothiazol, dessen Disulfid, NH_3, Basen, deren organ Salzen, verwendet werden. Sie eignen sich auch zur Vulkanisation von Kautschukmilch. (**F. P. 803 022** vom 7/3. 1936, ausg. 21/9. 1936. A. Prior. 9/3. 1935.) PANKOW.

Rubber Service Laboratories Co., V. St. A., *Vulkanisationsbeschleuniger*, bestehend aus den Rk.-Prodd. von Methylolcarbamiden (Dimethylolcarbamid oder -thiocarbamid) mit einem Mercaptothiazol, wahrscheinlich Formel I, worin X S oder O, R H, Alkyl, Aryl oder Aralkyl, CH_2OH oder die Gruppe II bedeutet. Die Rk. erfolgt durch 24—48-std. Kochen der Komponenten am Rückflußkühler in Ggw. eines Lösungsm., wie A. Genannt ist das Rk.-Prod. von 1 Mol *Dimethylolcarbamid* mit 2 Mol *Mercaptobenzothiazol* (F. 231—232°) u. von *Dimethylolthiocarbamid* mit Mercaptobenzothiazol (F. 204 bis 205°). Sie können allein oder zusammen mit anderen N-haltigen organ. Beschleunigern (Diphenyl-, Di-o-tolylguanidin, Hexamethylentetramin, SCHIFFschen Basen, Aldehydammoniak, Cyclohexylamin, Guanidinphthalat) verwendet werden. Andere Mercaptothiazole, wie 2-Mercapto-4-methylthiazol, 2-Mercaptonaphthothiazol, 2-Mercapto-6-nitrobenzothiazol, 2-Mercapto-5-chlorbenzothiazol, 2-Mercapto-4-methylbenzothiazol können zur Rk. verwendet werden. (**F. P. 803 510** vom 17/3. 1936, ausg. 2/10. 1936. A. Prior. 22/3. 1935.) PANKOW.



I II

International Latex Processes Limited, St. Peter's Port, *Herstellung von Kautschukfäden*. In eine Mischung von 92,5 (Gew.-Teile) Kautschuk, 2,5 S, 2,5 ZnO, 1,0 Antioxydationsmittel, 0,5 Aktivator u. 1,0 Ammoniumolein wird 60%ig. Essigsäure aus 12 mm langen Röhrchen mit 0,42 mm Lumenweite unter einem Überdruck von 127—152 mm gepreßt. Die dadurch erstarrende M. wird mit einer Geschwindigkeit von 6,1—7,6 m/Stde. als Fäden herausgezogen u. ergibt nach dem Trocknen Kautschukfäden von 0,67 mm Stärke. (**Tschechosl. P. 50 277** vom 26/7. 1933, ausg. 25/1. 1935.) KAUTZ.

Crown Cork & Seal Co. Inc., übert. von: **William M. West**, Baltimore, Md., V. St. A., *Herstellung von Kautschukgegenständen*. Um korkhaltige Kautschukmischungen (I) mit anderen Kautschukmischungen zu vereinigen, wird I zunächst vulkanisiert, darauf die andere Mischung auf I aufgebracht u. fertig vulkanisiert. (**A. P. 2 037 105** vom 14/8. 1933, ausg. 14/4. 1936.) PANKOW.

B. A. Dogadkin, W. P. Urban und **D. M. Sandomirski**, U. S. S. R., *Mikroporöser Gummi und Ebonit*. Eine wss. Kautschuksuspension wird mit gelbildenden Stoffen versetzt, in Formen gegossen, mit nassem Papier überdeckt u. in das Koagulationsmittel eingetaucht. Nach der Koagulation wird die M. in den Formen mit W. gewaschen u. unter Vermeidung der W.-Dampfbldg. vulkanisiert. — Eine Kautschuksuspension, bestehend aus 25 g Latex, 25 g S, 0,5 Seife, 10 ccm gesätt. NaCl-Lsg. u. 100 ccm W., wird auf eine Glasplatte gegossen u. mit angefeuchtetem Papier überdeckt. Hierauf wird die Glasplatte auf 20—30 Min. in 5%ig. Essigsäure eingetaucht, gewaschen u. 5—6 Stdn. bei 4 at vulkanisiert. (**Russ. P. 47 811** vom 7/1. 1936, ausg. 31/7. 1936.) RICHTER.

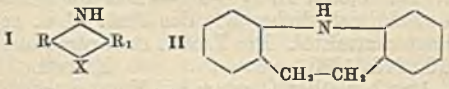
Metallgesellschaft A. G., Frankfurt a. M., *Herstellung von Schwammgummi und Gegenständen aus solchem*. Zur Erzeugung des zur Schaumbldg. erforderlichen Gases verwendet man H_2O_2 u. seine Verbb. wie Alkalisuperoxyde, Persalze in fl. bzw. gel.

oder bzw. u. festem Zustand u. setzt diese einer geeigneten Kautschukmilchmischung zu. Katalysatoren, die die O_2-Entw. befördern, können mitverwendet werden. (**Ung. P. 114917** vom 11/5. 1935, ausg. 15/9. 1936. D. Prior. 17/5. 1934.) Maas.

Bury Rubber Co. Ltd., London, und **Richard Horridge**, Bury, *Herstellung von Kautschukwaren mit gekräuselter Oberfläche.* Kautschukmilchmischung wird in einer Form, die der Form des fertigen Kautschukgegenstandes im wesentlichen entspricht, koaguliert, das feuchte Koagulat gedehnt u. mit einem Kautschuküberzug aus Kautschuklsg. oder konz. Kautschukmilch versehen. Beim Trocknen schrumpft das Koagulat zusammen u. der äußere Überzug wird dadurch gekräuselt. Der trockene Gegenstand wird vulkanisiert. (**E. P. 451291** vom 4/3. 1935, ausg. 3/9. 1936.) Pankow.

E. Klugmann, Amsterdam, Holland, *Herstellung von Belagstoffen.* Kautschuk wird in der Wärme in Ggw. von unl. fettsauren Metallsalzen mit zerkleinerten Faserstoffen durchgeknetet. Das Prod. ist geeignet für Fußböden, Wandbelag, Schuhsohlen u. dgl. (**Belg. P. 407923** vom 15/2. 1935, Ausz. veröff. 8/7. 1935. Holl. Priorr. 5/7. 1934 u. 12/1. 1935.) Nitze.

B. F. Goodrich Co., New York, übert. von: **Waldo L. Semon**, Silver Lake Village, O., V. St. A., *Alterungsschutzmittel für Kautschuk, fette Öle, Petroleumöle, Crackbenzin, ätherische Öle, Schmiermittel, Seifen*, bestehend aus Stoffen der Formel I,



worin R. u. R_1 homocycl. Ringe u. X eine gesätt. C-Brücke bedeuten. Genannt sind *o-Iminodibenzyl* (Formel II), ferner *p-Methylacridan, p,p'Dimethylacridan meso-Methylacridan, meso-Methylhexahydroacridan, meso-Methyldodecahydroacridan, meso-Phenyldinaphthacridan, meso,meso-Dimethylacridan*, die entsprechenden *meso,meso-Diäthyl-, -dipropyl, -dibutyl, -didodecyl. -diheptadecyl. -dibenzyl. -diphenyl. -ditolyl. -dicumyl, -dinaphthyl, meso-Methyl-meso-äthyl, meso-Methyl-meso-butyl, meso-Methyl-meso-phenyl, meso-Äthyl-meso-phenylacridane, p-Isopropyl-meso,meso-dimethylacridane, p,p'-meso, meso-Tetramethylacridan*, die entsprechenden *p-Isopropyl, p-Methoxyacridane, meso, meso-Dimethylnaphthacridan, meso, meso-Dimethyldinaphthacridan, meso, meso-Dimethyl-hexahydroacridan, meso,meso-Dimethyldodecahydroacridan, meso,meso-Pentamethylen-acridan.* (**A. P. 2037932** vom 11/5. 1934, ausg. 21/4. 1936. F. Prior. 29/5. 1933.) Pankow.

Charles H. Campbell, Kent, O., V. St. A., *Regenerieren von vulkanisiertem Kautschuk* durch Behandeln mit Alkali u. einer wss. Emulsion eines Leichtöles, das Bzl., Toluol, Xylol u. schwere Lösungsmm. enthält. (**A. P. 2021046** vom 29/5. 1935, ausg. 12/11. 1935.) Pankow.

United States Rubber Co., übert. von: **Arthur E. Barnard** und **William E. Messer**, V. St. A., *Kautschukregeneratmischung.* Regenerat wird in bekannter Weise mit Seife in W. dispergiert, u. der osmot. Druck dieser Dispersion wird so eingestellt, daß er dem der Kautschukmilch gleicht, mit der die Regeneratdispersion anschließend vermischt wird. Das Dispersionsgemisch wird in bekannter Weise verarbeitet. (**A. P. 2044046** vom 16/2. 1934, ausg. 16/6. 1936.) Overbeck.

Soc. D'Électro-Chimie, D'Électro-Metallurgie et des Aciéries Électriques D'Ugine, Frankreich, Seine, *Herstellung von Chlorkautschukpulver.* Chlorkautschuklsg. wird in W. (alkal. W., Salzlsg.) emulgiert. Die Emulsion läßt man durch ein Rohr laufen, in dem sie fast bis zum Kp. des W. erhitzt wird. Das tiefersd. Lösungsm. verdampft. Die wss. Chlorkautschuksuspension wird gewaschen u. bei niedrigen Tempp. getrocknet. (**F. P. 800624** vom 11/4. 1935, ausg. 15/7. 1936.) Pankow.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, **John Philip Baxter**, Widnes, **Terence Neil Montgomery**, Runcorn, und **Joseph Grange Moore**, Runcorn, *Reduzieren der Viscosität von Chlorkautschuklösungen.* Man unterwirft die Chlorkautschuklsgg. einer starken mechan. Bewegung, indem man sie durch Kolloid- oder ähnliche schnell laufende Mühlen schickt. Die Viscosität der Lsgg. kann vor dieser Behandlung durch Belichten oder Altern bereits herabgesetzt sein. (**E. P. 449542** vom 27/12. 1934, ausg. 30/7. 1936.) Pankow.

Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Muhlhouse, Frankreich, *Walzen von Chlorkautschuk.* Chlorkautschukpulver oder -flocken, die mit h. W. aus Lsgg. ausgefällt werden, werden auf der Heißwalze getrocknet u. zu porösen Fellen ausgezogen. (**F. P. 800896** vom 24/4. 1935, ausg. 21/7. 1936.) Pankow.

Fabbriche Riunite Industria Gomma Torino „Walter Martiny" Industria Gomma-Spiga-Sabit-Life und **Eugenio Zastrow**, Italien, *Chlorkautschuküberzug auf*

Kautschuk. Das Vulkanisat wird zunächst oberflächlich halogeniert (z. B. mit Br-W.) u. dann der Chlorkautschuklack aufgebracht. (**F. P. 803 134** vom 8/6. 1935, ausg. 23/9. 1936.) Pankow.

Hercules Powder Co., Wilmington, Del., übert. von: **Emil Ott**, Elsmere, Del., V. St. A., *Weichmacher für Chlorkautschuk*, bestehend aus *geschwefeltem Kiefern-* oder *Harzöl, geschwefeltem Pinen* oder *Dipolymeren*. (**A. P. 2 046 277** vom 2/2. 1935, ausg. 30/6. 1936.) Pankow.

XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

A. Leslie Bloomfield, *Anwendungen von Anschauungen über die Destillations theorie auf ätherische Öle*. IV., V. (III. vgl. C. **1936**. II. 3372.) (Perfum. essent. Oil Rec **27**. 334—36. 368—70. 22/9. 1936.) Ellmer.

A. M. Burger, *Wenig bekannte ätherische Öle*. II. *Siamholzöl* (*Pe-mou-öl*). (I. vgl. C. **1935**. II. 1269.) (Vgl. hierzu Glichitsch, C. **1930**. II. 2070.) (Riechstoffind. u. Kosmetik **10**. 139. 1935.) Ellmer.

Alfons M. Burger, *Wenig bekannte ätherische Öle*. III. *Öl und Extrakt von Tagetes pumila*. (II. vgl. vorst. Ref.) Das mit W.-Dampf dest. Öl von *Tagetes pumila* besitzt einen an Verbena erinnernden Geruch. $D.^{15}$ 0,899; $\alpha_D = +3^0$. — Das durch Extrahieren mit PAe. gewonnene Extraktöl riecht natürlicher wie das dest. Öl u. erinnert im Geruch entfernt an das absol. Ginsterextraktöl. Die Prodd. sind parfümist. verwertbar. (Riechstoffind. u. Kosmetik **10**. 218. 1935.) Ellmer.

G. Igolen, *Die ätherischen Möhrenöle*. Angaben über Gewinnung, Eigg. u. chem. Bestandteile nach dem Schrifttum, ferner Hinweise auf die Verwendungsmöglichkeiten in der Parfümerie. (Parfums de France **14**. 177—81. Juli 1936.) Ellmer.

Schimmel u. Co., *Bericht des Kalenderjahres 1935. Handelsnotizen und wissenschaftliche Angaben über ätherische Öle*. S. 8—9. *Basilicumöl* aus javan. Basilicum: $D.^{15}$ 0,9303 u. 0,9246; $\alpha_D = -7^0$ u. -8^0 15′; $n_D^{20} = 1{,}494\,97$ u. 1,492 50; SZ. 1,5 u. 0,8; EZ. 7,5 u. 6,5. — *Basilicumöl* vermutlich aus *Ocimum pilosum*: $D.^{15}$ 0,8942; $\alpha_D = -7^0$ 6′; $n_D^{20} = 1{,}483\,35$; l. in 0,9 Voll. u. mehr 80%ig. A.; *Aldehyd*gch. (mit Disulfit bestimmt) 65%. — *Basilicumöl* von *Ocimum basilicum* L. var. *selasih hidjau*: $D.^{15}$ 0,9603 bis 0,9650; $\alpha_D = +0^0\,23'$ bis $+0^0\,6'$; $n_D^{20} = 1{,}515\,20$—1,516 91; l. in 6,5—7 Voll. u. mehr 80%ig. A.; SZ. 0; EZ. 5,6—14,9; stark *Methylchavicol*-haltig. — *Basilicumöl* aus *Ocimum canum Sims*: $D.^{15}$ 0,9831; $\alpha_D = -5^0\,32'$; $n_D^{20} = 1{,}518\,44$; l. in 1,0 Vol. u. mehr 80%ig. A. mit Opalescenz; SZ. 0; EZ. 175,5. — Angaben über Messinaer u. Kalabreser Essenzen (*Citronenöl, Mandarinenöl, Pomeranzenöl* bitter, u. *Pomeranzenöl* süß) vom Jahre 1935. — Es werden die physikal. Eigg. einer Anzahl minderwertiger bzw. verfälschter äth. Öle angegeben, z. B. „*Dillkrautöl*“ (S. 21), „*Citronenöl*“ (S. 30). „*Mandarinenöl*“ (S. 31), „*Geraniumöl*“ (S. 35), „*Sadebaumöl*“ (S. 73), „*Sassafrasöl*“ (S. 76), „*Wermutöl*“ (S. 90). (Ber. Schimmel. Co. aether. Öle. Riechstoffe usw. **1936**, 5—92.) Ellmer.

G. Louveau, *Extraktionsprodukte der Vanille*. Es werden die Methoden zur Gewinnung der Gesamtaromastoffe für Parfümerie- u. Genußmittelzwecke in Form von z. B. alkoh. Extrakten u. Tinkturen, Vanillezucker u. a. beschrieben. (Rev. Marques Parfum. Savonn. **14**. 66—67. 91—93. 118—19. Mai 1936.) Ellmer.

A. Labo, *Die ätherischen Öle in Nahrungsmitteln*. (Vgl. C. **1936**. II. 883.) Es werden eine Anzahl Drogen, z. B. *Ysop, Iris, Muskatnuß, Origanum, Rhabarber, Hollunderblüten, Gewürznelken* u. a., ferner *Rum* u. ihre Verwendung in der Getränkeindustrie beschrieben. (Riv. ital. Essenze, Profumi Piante officinali **18**. 191—94. 15/8. 1936.) Ellmer.

Welwart, *Über die Rotstichigkeit der mit Oxydationsfarben erzielten Haarfärbungen*. Entgegen den Angaben in der Literatur wird durch *p-Toluylendiamin* lebendes Haar nicht tief schwarz, sondern dunkelbraun mit deutlichem Rotstich gefärbt; tiefschwarze Färbung gelingt nach Angaben des Vf. nur bei Mitanwendung bestimmter anderer aromat. Basen. (Riechstoffind. u. Kosmetik **11**. 139—40. Aug. 1936.) Ellmer.

U. S. Industrial Alcohol Co., New York, N. Y., übert. von: **William C. Moore**, Stamford, Conn., V. St. A., *Alkoholhaltige kosmetische Mittel* in fester Form. — Z. B. 1,81 (Teile) *Stearinsäure* (I) u. 2,42 *weißes Bienenwachs* (II) in 85,58 absol. A. lösen, mit 3,73 eine Lsg. von 10 NaOH in 100 W. neutralisieren, 6,46 W. zugeben, Lsg. kühlen. M. ist leicht auf der Haut verreibbar. — 1,51 I, 0,86 Walrat, 0,86 Carnaubawachs,

je 0,43 II, Paraffin, Cocosöl u. 0,13 wasserfreies Lanolin in 92,26 absol. A. h. lösen, 3,09 NaOH-Lsg. zugeben. (**A. P. 2 054 989** vom 30/12. 1933, ausg. 22/9. 1936.) Altp.

Marie Prudence Cancet, Algier, *Gesichtskrem*, enthaltend H_2O_2, Glycerin, Parfüm, „Berbères"-Pflanzenextrakt, Extrakt aus wilden Zwiebeln, Fruchtextrakt, Paraffinöl, $NaHCO_3$, Benzoetinktur, Walrat, weißes Wachs, Alaun, Liliensaft. (**F. P. 803 224** vom 21/2. 1936, ausg. 25/9. 1936.) Altpeter.

Fritz E. Stockelbach, Montclair, N. J., V. St. A., *Mittel gegen Sonnenbrand*, bestehend aus einer Salbe oder einer Lsg., die ca. 10% Menthylsalicylat enthält. (**A. P. 2 041 874** vom 15/2. 1935, ausg. 26/5. 1936.) Horn.

XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

S. S. Charin, *Reinigung der Säfte der Zuckerfabrikation durch Aufschäumen.* Beschreibung von 2 Verff. zur Reinigung der Säfte bei der Zuckerfabrikation durch Mikroflotation. (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wssesojusnogo Mendelejewskogo Ssjesda po teoretitscheskoi i prikladnoi Chimii] **2**. Teil 1. 210—17. 1935.) Klever.

—, *Die Fabrikation der Kartoffelstärke.* Allgemeine Übersicht. (Appretur-Ztg. **28**. 179—83. 30/9. 1936.) Friedemann.

E. Wiegel, *Über die Abhängigkeit des Warmwasserquellvermögens der Kartoffelstärke von Art und Menge der in ihr enthaltenen Kationen.* (Vgl. C. **1934**. II. 676). Vf. verfolgt die Änderungen der Viscosität verschieden gewonnener u. verschieden vorbehandelter Stärkelsgg. während ihrer Erhitzung auf 95° — Geschwindigkeit der Erhitzung bei allen Verss. konstant — u. danach über längere Zeit bei 95°. Säurebehandelte u. danach weitgehend ausgewaschene elektrolytarme Stärke erwies sich stets als schwach sauer u. ergab Lsgg., die mit der Zeit ihr Quellungsvermögen mehr u. mehr einbüßten. Durch Neutralisieren dieser Stärken mit Alkali ergaben sich Lsgg., die während der Erhitzung eine außerordentlich hohe Viscosität erreichten u. nach längerem Erhitzen sehr dünnfl. Lsgg. lieferten. Die Quellfähigkeit war also groß. Bei Neutralisation der kationenfreien Stärken mit Erdalkali ergaben sich Stärken von geringem Quellungsvermögen. Vf. weist im Zusammenhang hiermit auf die Bedeutung des Härtegrades des bei der Stärkefabrikation benutzten W. auf die Eigg. der erzeugten Stärken hin. (Kolloid-Z. **74**. 58—66. Jan. 1936. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe, Forschungsanst. f. Stärkefabrikat.) Havemann.

M. Samec, *Lösliche Amylophosphorsäuren und die Natur der kleisterbildenden Stärkefraktionen.* (Nach Verss. von **M. Dorrer**.) Kartoffelstärke u. verwandte Stärkearten enthalten organ. gebundene Phosphorsäure. Wird Stärke verkleistert, so findet sich die Phosphorsäure in den kleisterbildenden Stärkefraktionen. Es ist auch möglich, wasserlösliche Amylophosphorsäure zu erhalten durch Waschen der Stärkekörner mit verd. Säuren, durch längeres Erhitzen der Stärkekleister, durch kräftiges Mahlen der Stärkekörner, durch Einw. ultravioletten Lichtes u. durch geeignete Spaltung der Stärke mit Diastase. In so bereiteten Stärkelsgg. findet sich die Amylophosphorsäure in Form von Micellen verschiedener Größe u. verschiedenen Geh. an Phosphorsäure. Die Kleisterbldg. ist von einem besonderen Gleichgewicht zwischen der Neigung zur Assoziation u. zur Hydratation abhängig. In Kartoffel- u. ähnlichen Stärkearten ist diese Beziehung an die Ggw. von Amyloamylose u. Erythroamylose geknüpft u. an die Veresterung des Polysaccharides mit Phosphorsäure. (Cereal Chem. **13**. 592—601. Sept. 1936. Laibach [Ljubljana], Jugoslawien, Chem. Inst. der Alexander-Univ.) Haevecker.

Michał Szniolis, Posen, *Herstellung von Stärke aus Kartoffeln*, dad. gek., daß man die Stärke nach gewöhnlichem Waschen noch mit dest. W. oder Regenwasser bei 0—55° auswäscht. Diesem W. wird zwecks Erhöhung der H-Ionenkonz. in geringen Mengen SO_2, NaOH oder $NaHCO_3$ zugesetzt. Die so behandelte Stärke hatte nach dem Trocknen eine Klebfähigkeit nach Parlow von 299,7% gegenüber 207,5% beim Waschen mit gewöhnlichem W. (**Poln. P. 21 600** vom 14/11. 1933, ausg. 8/7. 1935.) Kautz.

International Patents Development Co., Wilmington, Del., übert. von: **Ralph W. Kerr**, Riverside, Ill., V. St. A., *Herstellung von haltbarer Stärke*, die frei von öligen u. fetten Stoffen ist u. die deshalb nicht ranzig wird, durch Behandlung der in W. suspendierten Stärke mit einem Oxydationsmittel, Trocknen auf etwa 5% W.-Geh. u. Erhitzen bei einem p_H von 4—4,4 auf nicht über 180° F, um die flüchtigen organ. Spalt- u. Zers.-Prodd. der öligen Stoffe abzutreiben. — 6000 Gallonen einer Stärke-

suspension von 16° Bé werden mit 12 Pfund $KMnO_4$ in 20 Gallonen W. gel. 20 Min. lang bei etwa 100° F behandelt. Darauf wird eine Lsg. von 0,5 Gallonen H_2SO_4 (66° Bé) in 50 Gallonen W. gleichzeitig mit 6 Gallonen $NaHSO_3$ zugegeben. Dann wird filtriert, gewaschen, im Vakuum getrocknet u. wie oben angegeben erhitzt. (**A. P. 2 052 308** vom 5/3. 1934, ausg. 25/8. 1936.) M. F. MÜLLER.

International Patents Development Co., Wilmington, Del., übert. von: **Otto A. Sjostrom**, Chicago, Ill., V. St. A., *Bleichen von Stärke* in Form einer wss. Suspension mit einer *Permanganatlsg.*, in einer Menge von 0,06—0,1% Permanganat auf die trockne Stärke berechnet, u. anschließend durch Behandlung mit SO_2, um das gebildete MnO_2 zu reduzieren. — 1000 Pfund Stärke aus Getreide werden mit W. zu einer Suspension von 16° Bé verrührt, worauf eine Lsg. von 8 Pfund $KMnO_4$ in 30—40 Gallonen W. langsam unter Rühren zugesetzt wird. Nach 15—30 Min. werden 11 Pfund SO_2 in Form einer wss. Lsg. zugegeben. Anschließend wird filtriert u. die Stärke getrocknet. (**A. P. 2 052 320** vom 14/7. 1934, ausg. 25/8. 1936. **Can. P. 356 463** vom 25/9. 1934, ausg. 10/3. 1936. A. Prior. 14/7. 1934.) M. F. MÜLLER.

XV. Gärungsindustrie.

Masatoshi Mogi, *Studien über die Mikroorganismen bei der Herstellung von „Miso"*. „Miso" ist eine als tägliches Nahrungsmittel in Japan dienende vergorene Sojabohnenpaste. Mit Hilfe näher angegebener Kultur- u. Isolierungsmethoden stellte Vf. fest, daß es im wesentlichen die kojipilzähnlichen Bakterien sind, deren diastat. Kraft, Gelatineverflüssigungsvermögen u. proteolyt. Aktivität er näher bestimmte. Tabellen. (Bull. agric. chem. Soc. Japan **12**. 52—55. Mai 1936. [Orig.: engl.]) SCHINDLER.

A. Beythien, *Zur Beurteilung sogenannter Edelbranntweinextrakte und Liköressenzen*. Besprechung der Zus. solcher im Hinblick auf die Lebensmittelgesetzgebung usw. (Dtsch. Destillateur-Ztg. **57**. 503—04. 507. 8/10. 1936.) SCHINDLER.

N. Ossminnikow, *Die Verfahren zur Herstellung von Mus und Säften aus frischen Früchten und Beeren für die Likörfabrikation*. (Gär.-Ind. [russ.: Brodilnaja Promyschlennost] **13**. 21—28. März 1936.) SCHÖNFELD.

A. Frey und **E. Malenke**, *Die Dämpfung von Roggen im Hochdruckverfahren*. (Fortsetzung zu C. **1936**. II. 2626.) Bei einer W.-Vorlage von 130 l je 50 kg Roggen sind Dampfdrücke von 3 at anwendbar, dabei ist Weichung des Roggens empfehlenswert. Zusatz von H_2SO_4 ist bei Anwendung höherer Drucke ungünstig, Weichung unnötig. (Z. Spiritusind. **59**. 205—06. 18/6. 1936. Weihenstephan, Inst. f. landw. Technologie.) GROSZFELD.

A. Frey und **E. Malenke**, *Die Dämpfung von Roggen im Hochdruckverfahren*. (Brennerei-Ztg. **53**. 74—75. 78. 1936. — C. **1936**. II. 2626 u. vorst. Ref.) GROSZFELD.

E. Jalowetz, *Erzeugung von lichtem Qualitätsbier*. (Vgl. C. **1936**. II. 2812.) Unter Berücksichtigung der Brauverhältnisse in Pilsen werden das Kochen u. Abläutern der Maische sowie Würzekochen u. -kühlen besprochen. (Brau- u. Malzind. **29** (36). 97 bis 99. 109—10. 1/10. 1936.) SCHINDLER.

Albrecht Haselbach, *Stärkesirup als Braustoff für Malzbier*. Angaben über die Verwendung von Stärkesirup als vollständigen oder teilweisen Ersatz für den bisher gebrauchten Rüben-, Invert- oder karamelisierten Zucker bei der Herst. von hellen oder dunklen obergärigen Malzbieren. Die Glucose enthält noch ziemlich viel Dextrine u. erhöht dadurch Schaumhaltigkeit u. Vollmundigkeit des Bieres, ohne es übermäßig zu süßen. (Tages-Ztg. Brauerei **34**. 649. 18/9. 1936.) SCHINDLER.

Clément Morraye, *Vorteile des Caramelmalzes*. Vf. tritt für die Verwendung von 5—7% lichten Caramelmalzes zur Schüttung auch bei der Herst. von hellen Bieren mit Pilsener Charakter ein, da hierdurch ohne Veränderung des Biertyps das Bier gehaltvoller, schaumhaltiger u. haltbarer wird. (Petit J. Brasseur **44**. 821—23. 28/8. 1936.) SCHINDLER.

J. Ribéreau-Gayon, *Die in Wein durch Verbrennung von Schwefel eingeführte schweflige Säure*. Bericht über prakt. Verss. zur Behandlung von SO_2-haltigen Fässern. Trotz der außerordentlich schwankenden Beziehungen zwischen SO_2-Menge im Faß u. vom Wein aufgenommenem Anteil ist dieser bei Berücksichtigung der Einflüsse prakt. hinreichend genau zu ermitteln. (Progrès agric. viticole **104** (52). 565—67. 600—604. 22/12. 1935.) GROSZFELD.

K. Sichert, *Der Wert und die Bedeutung der Beerenweine*. Vf. behandelt die Heilwrkg. von Heidelbeer-, Hagebutten- u. Johannisbeerwein sowie die Eignung von

Beerenweinen für Getränke mit aromat. Zugaben. (Obst- u. Gemüse-Verwertg.-Ind. **23**. 689—90. 29/10. 1936. Weihenstephan, Inst. f. landw. Techn.) Groszfeld.

Bertil Elmfeldt, *Einiges über die biologische Betriebskontrolle.* Die biol. Betriebskontrolle in Brauereien. (Svenska Bryggaréfören. Månadsbl. **51**. 474—85. Okt. 1936.) Mylius.

Yves Deux, *Schnelle und genaue Bestimmung des Alkoholes im Bier.* Der A.-Geh. des Bieres wird in eine saure Dichromatlsg. mit bestimmten $K_2Cr_2O_7$-Geh. dest.; nach Zusatz von Na_2SO_3-Lsg. wird jodometr. die unverbrauchte $K_2Cr_2O_7$-Lsg. zurücktitriert. Genaue Angaben über die Herst. der erforderlichen Lsgg. u. Durchführung der Best.-Methoden. Abb. (Petit J. Brasseur **44**. 790—92. 21/8. 1936.) Schindler.

André Kling, *Zur Bestimmung der Weinsäure in Form von Calciumracemat.* Bemerkungen zu Peynaud (vgl. C. **1936**. II. 1810). (Ann. Falsificat. Fraudes **29**. 409—11. Juli/Aug. 1936. Paris, Lab. Municipal.) Groszfeld.

Arthur M. Buswell und **Clair S. Boruff**, Monmouth, Ill., V. St. A., *Gewinnung von Methan durch Gärung.* (Vgl. A. P. 1880773; C. **1933**. I. 2485.) Man beobachtet während der Vergärung der cellulosehaltigen Stoffe die NH_3-Konz., die man durch Zugabe von NH_3 auf einem Wert von 23,8—600‰ hält. Es gelingt, ein 50% CH_4 enthaltendes Gas u. zwar in einer Ausbeute von 10000—20000 Kubikfuß je Tonne Kornspelzen zu gewinnen. (**A. P. 1 990 523** vom 9/6. 1932, ausg. 12/2. 1935.) Altpeter.

Edward Gibson Corbett, Sydney, Australien, *Gewinnung von Alkohol oder Butylalkohol, Aceton und Äthylalkohol durch Gärung.* Vorher entöltes Sojabohnen- oder Erdnußmehl wird allein oder in Mischung beider zunächst mit W. gekocht, auf 61° abgekühlt, mit Weizenmalz verzuckert u. mit NaOH auf 0,2—0,8 Säure eingestellt. Hierauf wird entweder mit Hefe auf A., oder mit einem Butylbacillus, z. B. Bac. Acetobutylicus, auf Butanol, Aceton u. A. vergoren. In letzterem Falle kann die Verzuckerung durch Dampfsterilisation ersetzt werden. (**Aust. P. 23 456/1935** vom 11/7. 1935, ausg. 10/9. 1936.) Schindler.

Harold Edwin Potts, Liverpool, und **Raffael Arroyo**, Porto Rico, *Äthyl-, Butylalkohol und Acetongärung.* Melasse wird invertiert u. in 4,5—6%ig. Lsg. bei 35° u. p_H = 6,0 mit dem *Bac. tetryl* vergoren. Angaben über die Morphologie, physikal. u. biochem. Eigg. des Bac. Entgegen den bisher bekannten Ausbeuteverhältnis von 6 : 3 : 1 für Butylalkohol, Aceton, A. wird mit dem neuen Bac. ein solches von 14 : 4 : 1 erreicht. Zweckmäßig wird der Gärlsg. Kieselgur oder Ruß zugefügt. Gärdauer 24 bis 48 Stdn. (**E. P. 453 524** vom 13/3. 1935, ausg. 8/10. 1936. A. Prior. 13/3. 1936.) Schindler.

Heinrich Himmelsbach, Freiburg i. B., *Gärungsgetränk.* Weizen wird mit Milchsäurebakterien geimpft u. hierauf mit akt. Kohle erhitzt, wobei das koagulierte Eiweiß absorbiert wird. Dann wird nach Entfernen des Kohle-Eiweißgemisches verzuckert, vergoren u. die Fl. nach dem Filtrieren pasteurisiert u. abgefüllt. (**Can. P. 357 254** vom 7/6. 1935, ausg. 21/4. 1936.) Schindler.

Vereinigte Deutsche Metallwerke Akt.-Ges. Zweigniederlassung Heddernheimer Kupferwerk, Frankfurt a. M., *Biertransportfaß* aus Al mit einer Holzumhüllung u. aus Bitumen oder behandeltem Korkabfall bestehenden isolierenden Zwischenschicht. Die Innenwand des Al-Fasses wird zweckmäßig vor dem Auskleiden mit Lack, Pech oder Kunstharzen mittels einer 5%ig. Na_2CO_3- u. 1,5%ig. Na_2CrO_4-Lsg. oxydiert. (**E. P. 452 072** vom 1/11. 1935, ausg. 10/9. 1936. D. Priorr. 2/11., 8/11., 6/12. 1934 u. 28/6. 1935.) Schindler.

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

Johannes Prescher, *Über Art und Menge der für Konservierung von Lebensmitteln als zulässig in Vorschlag gebrachten chemischen Stoffe.* Besprechung der Konservierungsmittelverordnung. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **77**. 657—59. 22/10. 1936. Cleve.) Groszfeld.

Samuel C. Prescott und **Laurence P. Geer**, *Beobachtungen über Lebensmittelvergiftungen durch Organismen unter Kühlbedingungen.* Vff. haben gefunden, daß bei Clostridium botulinum Abkühlen von richtig zubereiteten Lebensmitteln unter 50° F die Bldg. von Toxin über große Zeiträume hin verhindern u. so zum Schutze des Verbrauchers beitragen kann. Verderben durch andere Bakterientypen kann aber bei dieser Temp. eintreten. Im Falle von Lebensmittelvergiftungsbakterien von Typen

der Salmonellagruppe, die beim Menschen akt. Infektion hervorrufen, ist nur Abwesenheit oder Begrenzung der Organismenzahlen auf ein Minimum zu erreichen; hierzu reicht aber erst Abkühlung auf unter 39° aus. (Refrigerating Engng. **32**. 211—12. 282. Okt. 1936. Massachusetts Inst. of Technol.) Groszfeld.

K. Th. Andersen, *Kornkäfergefahr für Mehl.* Wird Mehl zwecks haltbarer Lagerung gepreßt, so findet der Käfer in diesem wie im Getreidekorn die nötigen Bedingungen, um sich fortzupflanzen. (Mehl u. Brot **36**. Nr. 41. 1—3. 9/10. 1936. Freising bei München.) Haevecker.

A. I. Gerschson, *Physikalische Chemie der Oberflächenerscheinungen und der dispersen Systeme im Brotbacken. Die Bestimmung der Mehl- und Stärkedispersität mittels dauernder Sedimentierung.* Die kontinuierliche Sedimentometrie nach Rehbinder ist ein geeignetes Verf. zur Best. des Dispersitätsgrades von Mehl u. Stärke. Die Klassifikation der Mühlenprodd. nach der Ausbeute kann nicht zur Charakterisierung des Dispersitätsgrades der Mehle dienen. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **2**. 375—81. 1936.) Schönfeld.

A. I. Gerschson, *Die molekularen Oberflächeneigenschaften der Mehlkolloide. Untersuchung der Mehlstruktur nach der Methode der sedimentometrischen Analyse (nach der Stabilisierbarkeit).* (Vgl. vorst. Ref.) Die sedimentometr. Unters. der Oberflächeneigg. von Mehl- u. Stärkepulvern nach ihrer Stabilisierbarkeit mit Hilfe von Ölsäure in Toluol ergab folgendes: Weizen-, Roggen-, Soja-, Maismehl verhalten sich gegenüber oberflächenakt. Stoffen indifferent. Dieses Verh. ändert sich nicht nach Entölen. Ganz anders verhält sich von Eiweiß sorgfältig gereinigte Stärke; ihre Sedimentationsgeschwindigkeit wird in Ggw. von 1% Ölsäure sehr stark herabgesetzt. Der Kleber ist dagegen völlig indifferent gegen oberflächenakt. Stoffe. Das Anfangsstadium der Teigbldg. trägt nicht den Charakter der Additivität der Eigg. von Stärke u. Kleber, sondern ist im wesentlichen eine Funktion der Klebereigg. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **2**. 383—89. 1936.) Schönfeld.

W. Utotschkin, *Freies und gebundenes Wasser im Weizeneiweiß in Abhängigkeit vom p_H.* Nach der refraktometr. Methode von Dumanski (C. **1934**. I. 1171) wurde die vom Weizeneiweiß (Kleber) bei verschiedenem p_H gebundene W.-Menge bestimmt. Bei $p_H = 1{,}95$ wurde die kleinste W.-Menge (4,27%), bei $p_H = 7{,}32$ wurden 6,38% H_2O, bei $p_H = 4{,}08$ 32,66% H_2O gebunden. Am wenigsten H_2O bindet das Eiweiß bei einem dem isoelektr. Punkt nahen p_H-Wert. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **2**. 399—401. 1936.) Schönfeld.

D. S. Binnington und **W. F. Geddes**, *Experimentelle Durumweizenvermahlung und Makkaroniherstellung.* Beschreibung der Durumversuchsmüllerei u. einer Makkaroniapparatur, bestehend aus Mischer, Kneter, Presse u. Trockenschrank. Helligkeit u. Reinheit der Prodd. werden spektrophotometr. gemessen. Der Einfluß von Knetzeit, Preßdruck u. Dauer auf die Helligkeit u. Reinheit war bei den untersuchten Mustern verschieden. (Cereal Chem. **13**. 497—521. Sept. 1936.) Haevecker.

L. J. Bohn und **C. H. Bailey**, *Einfluß des Mischens auf die physikalischen Teigeigenschaften.* Wird die Teigmischung über den optimalen Teigentw.-Punkt ausgedehnt, so resultieren Gebäcke mit kleinerem Vol. u. schlechter Porung. Schnellaufende Knetmaschinen ergeben höheres maximales Gebäckvol. als niedrigtourige. Übermäßig ausgedehntes Kneten kann hinsichtlich der physikal. Teigeigg. nicht an die Stelle des Gärvorganges gesetzt werden. (Cereal Chem. **13**. 560—75. Sept. 1936.) Haevecker.

Kamala Bhagvat und **Motnahalli Sreenivasaya**, *Der „Nicht-Protein"-Stickstoff bei Hülsenfrüchten. II. Die Verteilung des Stickstoffs und die Bestimmung der wichtigsten Aminosäuren.* (I. vgl. C. **1935**. II. 707.) Die „Nichtprotein"-Stickstofffraktionen der 3 Hülsenfrüchte, P. aconitifolius, C. arietinium u. P. mungo wurden mittels verd. Essigsäure extrahiert u. die Konzentrate zur Analyse benutzt. Diese Stickstofffraktion wurde mit der von Damodaran modifizierten van Slyke-Methode analysiert. Gleichzeitig wurde eine Best. von Tyrosin, Tryptophan, Cystin u. Arginin mittels der Arginase-Ureasemethode durchgeführt. Die Ergebnisse deuten auf Vorliegen einer neuen Base hin. (Biochemical J. **30**. 1416—18. Aug. 1936.) Bredereck.

Ed. Emblik, *Untersuchungen über die Gaslagerung von Obst und Gemüse.* Die Verdunstungszahlen für W. in verschiedenen Gasen zeigen erhebliche Unterschiede: In CO_2 verdunstet in derselben Zeit nur die Hälfte, in H_2 mehr als das Doppelte der der W.-Menge, verglichen mit Luft von gleicher Temp. In N_2 war die Verdunstung die gleiche wie in Luft. Bei aufgezwungener Strömung ist der Unterschied zwischen diesen Verdunstungszahlen gering, so war das Verhältnis für CO_2/Luft bei Gas-

geschwindigkeit von 0,1 m/Sek. = 0,92. Obst- u. Gemüsearten zeigen große Unterschiede in der Empfindlichkeit gegen O_2-Mangel. Als Kenngröße für die Lagerungsfähigkeit einer Frucht in N_2 wurde das Atmungsverhältnis $\varepsilon_0 = y_n/y_l$, gewählt, wobei y_n u. y_l die CO_2-Produktion in N_2 bzw. in Luft bedeuten. Bei in N_2 nicht lagerbaren Früchten ist $\varepsilon_0 > 0{,}5$, bei gut lagerbaren $< 0{,}1$. Ferner wurde ein Zusammenhang zwischen Reifegrad, gekennzeichnet durch den Verlauf der Atmungskurve bis zum betrachteten Zeitpunkt, u. Lagerungsfähigkeit in N_2 bzw. ε_0 festgestellt. Bei allen gut lagerbaren Früchten war der Gradient $(\partial y_l/\partial z)_t < 0$, bei den nicht lagerbaren > 0. Für Äpfel ergab sich keine ausgeprägte Abhängigkeit des ε_0 vom $(\partial y_l/\partial z)_t$. Als objektiver Maßstab für die bei der Lagerung in N_2 auftretenden physiol. Störungen kann die auf den Frischwert bezogene Zunahme des Acetaldehydgeh. dienen. Bei Äpfeln bestand prakt. keine Abhängigkeit der Atmung von der Feuchtigkeit. (Z. ges. Kälte-Ind. **43**. 173—76. 196—202. Sept. 1936. Karlsruhe, Kältetechn. Inst. der Techn. Hochschule.) Groszfeld.

A. A. Horvath, *Extraktion von Phosphatiden aus Sojabohnen.* Besprechung von techn. Verff. u. Patenten. (Chem. metallurg. Engng. **43**. 418. Aug. 1936. Newark, Del., Agricult. Experiment Station.) Groszfeld.

Tiao-Hsin Wang und **Sung-Mou Ni**, *Chemische Untersuchungen über die Herstellung von Sojabohnensauce nach dem Kwantouverfahren.* Beschreibung des Verf., Analysen der Rohstoffe, Zwischen- u. Endprodd., Einzelheiten in Tabellen. Bei der Herst. von Koji ist die Hauptänderung die Hydrolyse von Protein u. Kohlenhydrat durch Schimmel. Das dem Verf. eigene Waschen u. Einweichen von Koji bewirkt Entfernung von Pilzmycelien, die der Sauce einen unangenehmen Geschmack erteilen würden. Der Enzymverlust dabei wird durch eine 2. Gärung ersetzt. Die Gärung wird schließlich in Holzbehältern durch Mischen des Koji mit Kochsalz beendet, wobei aber die Zers. von Protein u. Kohlenhydraten weitergeht. Die Konzentrierung von roher Sojabohnensauce ist von chem. Umsetzungen begleitet. Der Fettgeh. der Sojabohne hat für die Herst. der Sauce keine erhebliche Bedeutung. (J. chem. Engng. China **3**. 284—96. Sept. 1936.) Groszfeld.

G. Igolen, *Der Tee.* Vf. gibt einen Überblick über die Botanik der Teearten, die Verarbeitung der Blätter auf grünen u. schwarzen Tee, die ostasiat. Handelssorten, die chem. nachgewiesenen Bestandteile, ferner Hinweise auf die Möglichkeit der parfümist. Verwendung von Tee-Extrakten. (Parfums de France **14**. 98—102. April 1936.) Ellmer.

* **Marcel Pichard**, *Schutz den Vitaminen — Kampf der Verfälschung.* Krit. Besprechung der bei der *Schokoladenherst.* üblichen Behandlungen u. Chemikalienzusätze in bezug auf Schonung der Aromastoffe u. Vitamine. Aufzählung von Prüfungsverff. für Kakaobutter als Vitaminträger auf Fremdfette. (Bull. off. Office int. Cacao Chocolat **6**. 324—29. Okt. 1936.) Groszfeld.

Hubert Schott, *Zukunftsmöglichkeiten im deutschen Tabakbau.* Besprochen werden Anlagen, Düngung, Sortenfrage, Trocknung (Verf. des Vf.) u. Fermentation von Zigarettentabak. (Ernährg. d. Pflanze **32**. 334—36. 15/10. 1936. Forchheim b. Karlsruhe.) Luther.

C. C. Cassil und **C. M. Smith**, *Bleigehalt von Kau- und Schnupftabak.* 7 Proben Schnupf- (I) u. 9 Proben Kautabak (II) enthielten nach dem Dithizonverf. (Einzelheiten im Original) an Pb: I 0,012—0,131‰, II 0,0035—0,085‰; an As_2O_3: I 0,0049 bis 0,051‰, II 0,0041—0,036‰. Das gefundene Verhältnis von Pb/As_2O_3 (1,7—2,7 bei I, 0,4—2,3 bei II) deutet darauf hin, daß Pb-Arsenat zur Bestäubung des Tabakfeldes verwandt wurde. (Amer. J. publ. Health Nation's Health **26**. 901—04. Sept. 1936. Washington, U. S. Dep. of Agriculture.) Groszfeld.

F. M. Fronda und **D. D. Clemente**, *Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften der Hühnereier.* IV. *Änderungen des Durchleuchtungsbildes von Los-Baños-Cantoneseeiern unter dem Einfluß des Alterns.* (III. vgl. C. **1936**. I. 3594.) Von insgesamt 2200 Eiern wurden 185 im Laboratorium aufbewahrt u. auf Verh. beim Altern 1 Jahr lang beobachtet. Dabei wurde u. a. als Folge des Alters gefunden: Die Schalen wurden heller. Die Höhe der Luftblase stieg im Mittel von 0,142 auf 1,27 cm, die Breite von 1,314 auf 3,432 cm, Luftblasenindex von 0,108 auf 0,370, Luftblase in % der Eihöhe von 2,78 auf 25,01, Luftblase in % des Eidurchmessers von 33,84 auf 90,14. In den trockenen Monaten waren die Änderungen größer als in den nassen. Am wenigsten Schwankungen zeigten Zunahme des Luftblasendurchmessers u. sein Verhältnis zum Eidurchmesser. Für Handelszwecke ist aber der Luftblasenindex, weil leichter be-

stimmbar, als Ausdruck für das Alter vorzuziehen. (Philippine Agriculturist **25**. 191 bis 206. Juli 1936.) Groszfeld.

H. Edin und **Albert Andersson**, *Über den Mineralstoffbedarf von Hühnern.* Verss. ergaben, daß weder 2% Austernschalen, noch 2% Kalksteingrit zum Mehlfutter das Eiergewicht nennenswert beeinflussen, auch nicht den durch die Schale bedingten Aschengeh. des Eies, die Schwankungen im Körpergewicht, die Höhe der Eiproduktion u. den spezif. Futterverbrauch. Einzelheiten im Original. (Medd. Centralanst. Försöksväs. Jordbruksområdet. Husdjursavdel. Nr. **91**. 40 Seiten. 1936.) Groszfeld.

P. Mazé, *25 Jahre Fortschritt in den Milchindustrien.* I. Vf. behandelt die Haltbarmachung der Milch im Zusammenhange mit ihrem Nährwert für Säuglinge u. Erwachsene. (Annales Fermentat. **1**. 216—29. 1935.) Groszfeld.

P. Mazé, *25 Jahre Fortschritt in den Milchindustrien.* II. *Die Butterherstellung.* (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. behandelt Einführung der Säurekulturen bei der Rahmreifung, Pasteurisierung des Rahms, Aromabldg. in der Butter, ihre Haltbarmachung u. a. (Annales Fermentat. **2**. 152—70. Juni 1936.) Groszfeld.

E. Banik, *Der Arbeitsschutz in der Molkereiindustrie.* (Zbl. Gewerbehyg. Unfallverhütg. **23** [N. F. 13]. 201—07. Sept. 1936. Stralsund.) Groszfeld.

H. Damm und **W. Hornbostel**, *Betabakterien als Bombageerreger in zuckerreichen Milchkonserven.* In Milchfruchtgelee, das 8-tägige Bombageprüfung bei 37° nicht aushielt, waren β-Bakterien Bombageerreger, die wahrscheinlich durch Fruchtsaftzusatz hineingelangt waren. Von 7 Fruchtsäften zeigten 3 latente Infektion mit β-Bakterien. Bei Zugabe von Fruchtsäften zu Milchkonserven kann eine Infektion durch $^1/_2$-std. Pasteurisierung bei 70—72° verhindert werden. (Milchwirtschaftl. Forschg. **18**. 107—10. 16/10. 1936. Kiel, Preuß. Vers.- u. Forschungsanstalt f. Milchwirtschaft.) Groszfeld.

G. Block, **W. Mirontschik** und **S. Heimberg**, *Über die Ursache des Schimmelns von Butter und Pergament bei der trockenen Verpackung in paraffinierten Kästen.* Es wurde festgestellt, daß das Paraffinieren des Verpackungsmaterials (Kisten, Pergamentpapier) das Verschimmeln der Butter begünstigt. Zurückgeführt wird diese Erscheinung auf das Fehlen der Luftzirkulation, ferner darauf, daß in unparaffinierter Verpackung die äußere Bretterschicht leichter austrocknet. (Milch-Ind. USSR. [russ.: Molotschnaja Promyschlennost] **3**. Nr. 2. 38—40. Febr. 1936.) Schönfeld.

H. Stanley Redgrove, *Carotin.* Chem. Struktur, Zusammenhang mit Vitamin A, physiol. Wrkgg. u. Verwendung von Carotin als Butterfarbstoff im Zusammenhange. (Food Manuf. **11**. 364—66. Okt. 1936.) Groszfeld.

F. H. McDowall, *Die Käseausbeute bei Milch und ihre Beziehung zur Art der Bezahlung von Käsereimilch.* Eine geeignete Grundlage bilden nur die bestimmten Werte für Casein u. Fett. Immer aber verschwindet ein Teil des Fettes in der Molke u. die Labwrkg. bewirkt Spaltung des Caseinmoleküls in einen l. u. unl. Anteil. Aus statist. Feststellungen wurden die Gleichungen abgeleitet: Käseausbeute aus 100 lb Milch = 2,08 Casein (Walker) + 1,19 Fett oder = 2,42 Casein (A. O. A. C.) + 0,98 Fett oder = 10,65 N + 1,14 Fett. Bei Käse aus 785 Kesseln Milch, 14 Tage nach Herst., betrug im Mittel Geh. an W. 34,9 (32,8—37,4), an Fett i. T. 54,7 (50,6—58,8)%. Das mittlere Verhältnis für Walker-Casein/Gesamtprotein in Milch von 7 Käsereien war 0,772 (0,770—0,775), für 177 Proben Herdenmilch 0,764, für A. O. A. C.-Casein/Gesamtprotein bei Kesselmilch 0,767. Für Casein + Fett (C + F) wurde folgende Beziehung ermittelt: Käseausbeute aus 100 lb Milch aus Casein nach Walker bzw. A. O. A. C.-Verf. 1,33 (C + F) + 1,42 bzw. 1,20 (C + F) + 2,29. Der mittlere Fettgeh. der Milch in den Vers.-Kesseln war 4,31, der Geh. an Casein (nach Walker) 2,488%. Auf Grund der Unters. wird Bezahlung nach Casein/Fett-Verhältnis in der Milch der nach (Casein + Fett) oder Fettgeh. allein vorgezogen. Zahlreiche weitere Einzelheiten, ausgedehnte Literaturübersicht u. a. im Original. (New Zealand J. Sci. Technol. **18**. 137—364. Aug. 1936. Palmerston North, New Zealand.) Groszfeld.

C. B. Lane und **B. W. Hammer**, *Die Herstellung von Blaukäse (Roqueforttyp) aus homogenisierter Kuhmilch.* Der frische Quarg war infolge Lipasewrkg. von ranzigem Geruch u. Geschmack, der nach 2—3 Monaten dem typ. scharfen Geschmack des Roquefortkäses Platz machte. Durch die Reifung hatte der Käse weiche, blätterige (flaky) Konsistenz u. die erwünschte helle Farbe angenommen u. zeigte schön gefärbtes Pilzwachstum. (Iowa State Coll. J. Sci. **10**. 391—93. Juli 1936. Iowa Agricult. Experiment Station.) Groszfeld.

Ernest Vanstone, *Chemische Zusammensetzung und Nährwert von Gras.* Vf. berichtet über Graszus. unter dem Einfluß der Düngung u. Trocknung nach Ergebnissen verschiedener engl. Versuchsstationen. Einzelheiten (Tabellen) im Original. (Fertiliser, Feed. Stuffs Farm Suppl. J. **21**. 575—79. 7/10. 1936. Seale-Hayne, Agricultural College.) Groszfeld.

C. D. V. Georgi, *Chemische Zusammensetzung des Teppichgrases von Serdang.* Bericht über die chem Zus. von Teppichgras, Axonopus compressus, bei verschiedenen Schnitten. Das Gras wird vom Weidevieh nicht gern gefressen. Bestimmt wurden W., Rohprotein, Fett, Kohlenhydrate, Rohfaser, Asche, CaO u. P_2O_5, sowie HCN. Die erhaltenen Werte wurden mit denen von Guineagras verglichen. Vor allem fällt der geringe W.-Geh. auf, worauf die schwerere Aufnahme durch das Weidevieh zurückgeführt wird. Auch der Proteingeh. ist geringer u. nimmt mit fortschreitender Reife schnell ab. Der HCN-Geh. gibt zu keinen Schlußfolgerungen Anlaß. Tabellen im Original. (Malayan agric. J. **24**. 393—96. Aug. 1936.) Grimme.

Emmett Bennett, *Ein Vergleich der chemischen Zusammensetzung von Weidegras und einem Mischkraftfutter.* Weidegras enthält hochwertige N-Verbb., unabhängig von der Anwendung von Düngemitteln. Düngung erhöht den Geh. an Rohprotein u. Asche, senkt Rohfaser u. N-freie Extraktstoffe; dabei wird Saccharosezunahme durch Abnahme der Hemicellulosen ausgeglichen. Der Geh. an Rohfaser war bei Gras prakt. 3-mal so groß wie beim Kraftfutter, wobei der Unterschied hauptsächlich durch Cellulose bedingt war. Der Ligningeh. bei den Gräsern betrug etwa 30% der Cellulose, beim Kraftfutter 42%. Die Gräser enthielten etwa 1,75% mehr Lignin als das Kraftfutter. Das Kraftfutter enthielt relativ viel Zucker u. Stärke. — Im ganzen betrachtet, ist die Trockensubstanz von wachsendem Weidegras mit der von Kraftfuttermitteln vergleichbar; seine chem. Zus. läßt sich durch Düngung so beeinflussen, daß sein Charakter nahezu den von N-Kraftfuttermitteln erreicht. (J. Dairy Sci. **19**. 623—29. Sept. 1936. Amherst, Massachusetts Agricult. Experiment Station.) Gd.

* **J. E. Hunter**, *Anwendung von Forschungsergebnissen zur Herstellung von verbessertem Geflügelfutter.* Prakt. Angaben über Zus., Geh. an Vitamin A, D u. G, an Mineralstoffen u. Verhütung der Perosis. (Amer. Miller **64**. Nr. 10. 58—59. Okt. 1936.) Groszfeld.

T. S. Hughes, *Der Vitamin-A-Gehalt von Handelsfuttermitteln.* Tabelle über Carotingeh. verschiedener Futtermittel, Angaben über Vitaminbedarf von Groß- u. Kleinvieh u. Vitaminverluste durch Zers. (Amer. Miller **64**. Nr. 9. 66—70. Sept. 1936.) Groszfeld.

Ella Woods, F. W. Atkeson, Harry Wellhousen und **R. F. Johnson**, *Vitamin-A-Wirkung von drittem Schnitt von Alfalfaheu unter dem Einfluß von Trocknungsmethoden.* Verss. mit Ratten ergaben, daß in Haufen getrocknetes, nicht im Schober verpacktes (not sweated in the stack) Heu an Vitamin A in 1 g 308 ± 13 Ratteneinheiten, Blätter u. Stengel 483 ± 34 bzw. 121 ± 7 enthielten; etwa 85% der Vitamin-A-Wrkg. ging von den Blättern aus. Eine Probe des gleichen Heues hatte nach 4-monatiger Aufbewahrung bei Zimmertemp. in zerstreutem Licht 24% des Geh. der frischen Probe eingebüßt. Zunächst in Schwaden (swath) 3 Tage, dann in Haufen 1 Tag lang getrocknetes Heu enthielt 116, 1 Tag in Schwaden, dann in Haufen getrocknetes u. schließlich im Schober verpacktes Heu 114 Einheiten. Die Wrkg. des Einpackens (sweating) in Schober für 39 Tage äußerte sich in einer Vitamin-A-Abnahme von etwa $^1/_3$. (J. Dairy Sci. **19**. 581—96. Sept. 1936. Moseou, Idaho Agricult. Experiment Station.) Groszfeld.

W. Z. Hassid, *Vergleich der nach einer modifizierten Kjeldahl- und nach der Dumasschen Verbrennungsmethode erhaltenen Gesamtstickstoffwerte des Saatweizens.* Beide Methoden ergeben dieselben Werte. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 2075. 9/10. 1936.) Bred.

T. H. Fairbrother, *Analytische Methoden in Anwendung auf Getreideerzeugnisse.* Vf. beschreibt die neueren Methoden zur Best. von W., Protein, Kleber, Kleberbestandteilen, Stärke, Zucker, Diastase, Asche, Rohfaser, Cellulose, Farbstoffen u. Bleichungsmitteln. (Food Manuf. **11**. 311—14. 317. 356—58. 359. Okt. 1936. London, Mc Dougalls.) Groszfeld.

D. Costa und **C. Cannella**, *Über den Nachweis von Leguminosenmehlen in Getreidemehlen und -pasten.* Als Leguminosenmehle lagen bei den Verss. zugrunde gelbes Nutraliamehl (eine Mischung von Reismehl mit 10—20% Leguminosenmehl) u. rotes Nutraliamehl, ein reines Bohnen- u. Kichererbsenmehl. Bei der mkr. Unters. kennzeichnet sich ersteres vor allem durch den hohen Geh. an Reisstärke, letzteres durch den hohen

Geh. an Leguminosenstärke aus. (Figuren im Original.) Zum chem. Nachweis eignet sich am besten die Best. des in 70 Vol.-%ig. A. l. Proteins, welches in Weizenmehlen zu ca. 7,3%, in den Nutraliamehlen zu nur ca. 1,4% vorhanden ist. Näheres durch die Tabellen des Originals. (Ann. Chim. applicata **26**. 309—17. Juli 1936. Triest.) Gri.

* **O. Flieg**, *Über die Erfassung der Qualität von Gemüsen mittels chemischer, physikalischer und biologischer Wertzahlen.* Die Best. des Nährwertes pflanzlicher Nahrungsmittel (Geh. an Eiweiß, Fett, Kohlenhydraten u. Vitaminen) ist ohne weiteres möglich, die der Geschmack, Geruch, Haltbarkeit u. Bekömmlichkeit bedingenden — unbekannten — Inhaltsstoffe dagegen nicht. Es muß daher indirekt vorgegangen werden, indem analyt. greifbare Ersatzgrößen gesucht werden, die mit obigen Eigg. regelmäßig gleichlaufen. Vf. schlägt folgende Beistst. vor: Säuregrad u. Gesamtsäure im Preßsaft; Trockensubstanz bzw. W.-Geh. (Rohfaser); Asche, Alkalität der Asche u. CaO : K_2O-Verhältnis; Roh-, Rein- u. verdauliches Protein; N-freie Extraktstoffe; Stärke; Vitamine, Carotin u. Chlorophyll; Keimzahl, Gär- u. Indolprobe sowie Enzymaktivität. (Forschungsdienst **2**. 268—74. 1/9. 1936. Limburgerhof.) Luther.

Je. I. Kowalenko, *Schnellmethode zur Bestimmung der Kohlenhydrate des Tabaks.* Best. der Kohlenhydrate u. anderer direkt die Fehlingsche Lsg. reduzierender Stoffe zwecks objektiver Bewertung der Tabakqualität: 5 g Tabak werden mit sd. W. im 250-ccm-Meßkolben 10 Min. durchgeschüttelt; nach Abkühlen wird zur Marke aufgefüllt. Nach Klären der Fl. werden 50 ccm abpipettiert u. mit 3 ccm bas. Pb-Acetatlsg. 5 Min. geschüttelt; das überschüssige Pb wird mit 4 ccm 10%ig. Sodalsg. gefällt u. die Fl. sofort filtriert. Man entnimmt genau 28,5 ccm (0,5 g Einwaage) in einen Erlenmeyer, gibt 21,5 ccm H_2O hinzu u. bestimmt das Reduziervermögen für die Fehling-Lsg. nach Bertrand oder Schoorl. — Aus der im wss. Tabakauszug gebildeten Trubschicht entnimmt man 10 ccm (0,2 g Tabak) zur direkten Best. des Red.-Vermögens der Kohlenhydrate u. Polyphenole des Tabaks. Man verd. die 10-ccm-Probe mit 40 ccm H_2O, gibt Fehling-Lsg. hinzu u. analysiert nach Bertrand oder Schoorl. (Tabak-Ind. USSR. [russ.: Tabatschnaja Promyschlennost SSSR.] **1936**. Nr. 2. 10—14. Febr.) Schönfeld.

Karl J. Demeter und **Max Löweneck**, *Zur Vereinheitlichung des Plattenverfahrens bei der Milchkeimzahlbestimmung (Art des Nährbodens).* (Mit Unterstützung von **Max Miller**.) Wie Verss. zeigten, verhalten sich Standardagar, Lactosestandardagar u. Tryptonglucosemagermilchagar bei Prüfung von Rohmilch mit mittlerem Keimgeh. hinsichtlich Eignung zur Keimzahlbest. ziemlich gleich. Bei Unters. pasteurisierter Milch liefert Standardagar wesentlich niedrigere u. unregelmäßigere Ergebnisse als mit vergärbarem Kohlenhydrat versetzte Agarnährböden; auch treten dabei Störungen durch Hungerkolonien (Pin-point-Kolonien) sowie verspätetes Auswachsen anderer Kolonien ein. Trypton-Glucoseagar besitzt einige techn. Vorzüge, die aber seine Einführung an Stelle von Lactoseagar nicht rechtfertigen. Für prakt. Unterss. ist 48-std. Bebrütung bei 30° zur Gewinnung vergleichbarer Ergebnisse voll genügend. (Milchwirtschaftl. Forschg. **18**. 131—49. 16/10. 1936. Weihenstephan, Süddtsch. Forschungsanst. f. Milchwirtschaft.) Groszfeld.

W. Mohr und **J. Wellm**, *Anwendung der polarographischen Methode auf die Untersuchung milcheiweißhalliger Lösungen.* Polarograph. Eiweißunterss. in NH_4Cl-haltiger ammoniakal. Hexamminkobaltichloridlsg. ergaben: Fett u. Ultrafiltrat der Milch sind polarograph. unwirksam. Casein u. genuines Albumin ergeben stark voneinander abweichende Polarogramme. Auch die alkohollösliche Caseinfraktion K_3 u. die alkoholunl. K_6 weisen deutliche Unterschiede auf. Die Fällung der polarograph. wirksamen Stoffe der Milch war durch Sättigung mit Na_2SO_4 bei 35° prakt. vollständig, nicht die Fällung mit Essigsäure u. nachträgliches Erhitzen auf Kp.-Temp. Süße, saure u. mit Lab versetzte Milch sowie andererseits saure Molke u. Labmolke zeigte das gleiche Polarogramm. (Milchwirtschaftl. Forschg. **18**. 123—30. 16/10. 1936. Kiel, Preuß. Vers.- u. Forschungsanstalt f. Milchwirtschaft.) Groszfeld.

E. van Reeth, Antwerpen, *Konservierung von Getreide und Pflanzenprodukten.* Das Getreide o. dgl. wird in Räumen aufbewahrt, oder in Schiffen transportiert, welche unter teilweisem Vakuum gehalten werden, so daß die Keimkraft nicht zerstört wird. (**Belg. P. 407 881** vom 13/2. 1935, ausg. 8/7. 1935.) Karst.

Honora Dermy, Frankreich, *Weizenflocken.* Gereinigter Weizen wird entschält, dann zwecks Bldg. von Diastase angefeuchtet u. erwärmt, darauf gekühlt u. getrocknet

u. schließlich zwischen Walzen zerquetscht. (**F. P. 797 197** vom 24/1. 1935, ausg. 22/4. 1936.) Bieberstein.

Standard Brands Inc., New York, *Verbesserung der Backfähigkeit* durch Zusatz von 2—6 (Teilen) einer *Vanadiumverb.* zu 10 Millionen Mehl. Daneben werden noch zugesetzt: Bromate, Jodate, $(NH_4)_2SO_4$, Ca-Phosphate. (**E. P. 452 483** vom 21/2. 1935, ausg. 17/9. 1936. A. Prior. 21/2. 1934.) Vielwerth.

Takanoshin Domoto, Oakland, Calif., *Dosenkonservierung von Reis.* Der Reis wird mit W. bis zum Kochen erhitzt, dann die Temp. allmählich herabgesetzt, bis alles freie W. verdampft ist, hierauf auf etwa 3° abgekühlt, in Dosen verpackt u. diese unter Vakuum geschlossen. (**A. P. 2 055 120** vom 27/10. 1934, ausg. 22/9. 1936.) Vielwerth.

Soc. An. Buss, Schweiz, *Konzentrieren von zuckerhaltigen Lösungen, Fruchtsäften, Fruchtextrakten u. dgl.* durch Eindampfen im Vakuum unter Gewinnung der wertvollen Aromastoffe, die bei dem Eindampfen abdest. Die Aromastoffe werden nicht allein durch Kondensation, sondern hauptsächlich durch Adsorption mittels W., wss. Zuckerlsgg., geruchloser mineral. oder pflanzlicher Öle, Fettstoffen oder akt. Kohle gewonnen. Die isolierten Aromastoffe werden der konz. Lsg. wieder zugesetzt. — Zeichnung. (**F. P. 802 272** vom 21/5. 1935, ausg. 1/9. 1936.) M. F. Müller.

Horace John Green und **H. J. Green & Co. Ltd.**, Hove, *Alkoholfreie Getränke.* Um das Aroma von Mischungen zur Herst. von Limonaden zu erhalten, wird der entsprechende Duftstoff getrennt von den übrigen Bestandteilen, aber in gemeinsamer Packung mit diesen angeordnet. Beispiel: 21 (Teile) Gelatine, 17 Glycerin, 7 Zucker, 17 W. u. 38 Extraktstoffe aus Citronen werden durch Schmelzen zu Pastillen verarbeitet. Diese Pastillen werden z. B. in gewachstes Papier verpackt u. getrennt von der zur Herst. des Getränkes noch notwendigen Zucker-Citronensäure-Farbstoffmischung in den Behälter eingebracht. (**E. P. 449 051** vom 20/5. 1935, ausg. 16/7. 1936.) Nitze.

Sardik Inc., Jersey City, N. J., übert. von: **William W. Cowgill**, Fairfield, Conn., V. St. A., *Pektin* wird in W. ohne Klumpenbldg. ll., wenn man es in Form einer dünnen, zusammenhängenden, porösen Schicht gewinnt, die an allen Teilen gleichzeitig vom W. benetzt werden kann. (**Can. P. 356 481** vom 25/1. 1935, ausg. 10/3. 1936. A. Prior. 28/4. 1934.) Nitze.

George L. N. Meyer, Milwaukee, Wis., V. St. A., *Behandeln von Kaffee.* Rohe Kaffeebohnen werden einer Vorerhitzung bei einer Temp. unter der Rösttemp. unterworfen, u. zwar ca. 15—30 Min. auf 250—275° F. Hierdurch werden die unerwünschten Bestandteile abgetrieben. Dann röstet man die so behandelten Bohnen in geschlossenen Behältern, die vorher evakuiert worden sind. (**A. P. 2 043 443** vom 8/2. 1933, ausg. 9/6. 1936.) Bieberstein.

Northwest Paper Co., übert. von: **Walter F. Hoffman**, Cloquet, Minn., V. St. A., *Herabsetzen des Coffeingehaltes von Kaffeebohnen.* Die rohen Bohnen werden zunächst in W. oder stark verd. HCl eingelegt u. geweicht. Dann leitet man durch die Bohnen einen elektr. Strom. Das Coffein wandert an die Kathode bzw. in den Kathodenraum u. kann dort gewonnen werden. Nach der elektr. Behandlung werden die Bohnen mit einer $Ca(OH)_2$-Lsg. neutralisiert u., vorzugsweise in einer CO_2 enthaltenden Atmosphäre getrocknet. (**A. P. 2 045 854** vom 22/7. 1931, ausg. 30/6. 1936.) Bieberstein.

Frank A. Garbutt, Los Angeles, übert. von: **George A. Hatherell**, Roscoe, Calif., *Kaugummigrundmasse.* Man schm. ein Harz in Sodalsg., setzt kleine Stücke von Gummi (Latex) zu, dispergiert die M., neutralisiert mit Säure u. wäscht gut mit W. nach. (**A. P. 2 036 577** vom 6/7. 1934, ausg. 7/4. 1936.) Vielwerth.

C. de Gendre und **P. Bary**, Paris, *Nicotinsalze.* (Vgl. F. P. 787194; C. **1936**. I. 1335.) Nachzutragen ist, daß man auch *Milchsäure* verwenden kann. (**Belg. P. 409 815** vom 6/6. 1935, ausg. 28/10. 1935. F. Prior. 6/6. 1934.) Altpeter.

Kiyonobu Hatta, Sakyoku, Kyoto, Japan, *Fleisch- und Fischextrakt.* Man verwendet als Konservierungsmittel für Fleisch- u. Fischextrakt einen Auszug, der aus dem jodhaltigen Seetang gewonnen worden ist. Der Auszug wird zunächst mittels einer Casein- oder anderen Eiweißlsg. von den Schleimstoffen befreit. Den Überschuß des Eiweißes entfernt man mit einem proteolyt. Enzym, z. B. Trypsin. Dann wird der Auszug konz. u. dem Fleischextrakt o. dgl. zugesetzt. (**A. P. 2 045 949** vom 3/7. 1934, ausg. 30/6. 1936.) Bieberstein.

J. D. Riedel-E. de Haën Akt.-Ges., Berlin-Britz (Erfinder: **Richard Rosenbusch** und **Gustav Reverey**, Berlin), *Gewinnung von Lipoiden des Zentralnervensystems.*

Man wäscht das Rohmaterial zunächst zwecks Entwässerung u. Vorreinigung mit einem Alkohol u. zieht es alsdann mit in W. unl. Lipoidlösungsmm. aus, worauf man den zweckmäßig noch eingeengten Extrakt mit einem vorzugsweise schwach angesäuerten verd. Alkohol wäscht u. auf die Lipoide verarbeitet oder die aus dem Extrakt ausgeschiedenen Lipoide nach Überführung in wss. Emulsion mit Aceton umfällt. Zwecks Gewinnung eines cholesterinarmen Lipoidpräparates fällt man aus der im Vakuum eingeengten Lsg. die Lipoide mit Aceton oder verarbeitet die nach Abdestillieren des Lösungsm. erhaltenen Lipoide mit gegebenenfalls alkoholhaltigem Aceton, worauf man aus den Laugen nach Krystallisation des Cholesterins durch Zusatz von Aceton Lecithin fällt. (**D. R. P. 635 325** Kl. 53 i vom 31/10. 1930, ausg. 15/9. 1936.) Bieber.

Theodor Margutsch jun., Wien, *Kunstdarm*, bestehend aus *Papier* (I), das mit Eiweißstoffen, z. B. *Gelatine* (II), behandelt ist. Harzleimfreies I wird z. B. in eine Lsg. von 250 g II in 4—5 l W. mit etwa 8% Zusatz einer 40%ig. *HCHO*-Lsg. eingetaucht, getrocknet u. mit *Glycerin* nachbehandelt. (**Oe. P. 147 008** vom 23/4. 1934, ausg. 25/9. 1936.) Vielwerth.

Edward David, Monterey, und **Arno F. Schmidt**, Pacific Grove, Calif., *Fischkonservierung*. Die rohen, gereinigten u. gewaschenen Fische (Sardinen) werden in den Dosen mit Salzlake gekocht, hierauf wird die Fl. entfernt, die Dosen mit Inhalt werden dann sog. „trockener" Hitze unterworfen, worauf sie mit Öl, Gewürzstoffen usw. aufgefüllt u. verschlossen werden. (**A. P. 2 055 230** vom 30/12. 1930, ausg. 22/9. 1936.) Vielwerth.

Arnold K. Balls, Washington, und **Theodore L. Swenson**, Chevy Chase, *Behandlung von Eiereiweiß*. Frisches Eiereiweiß besteht aus einem dünnfl. u. einem dickfl. Teil. Letzter wird beim Stehen während mehrerer Tage unter dem Einfluß von *Trypsin* ebenfalls dünnfl. Dieser Vorgang wird, z. B. für Zwecke der Herst. von Trockenprodd., durch Zugabe von *Enterokinase* (1: 2000) aus Schweineeingeweiden beschleunigt. Man mischt bei 25—40°. Den gleichen Erfolg bewirken *Benzoylderivv.* von *Aminosäuren* u. *Peptiden*, z. B. *Benzoylglcin* (1: 5000). (**A. P. 2 054 218** vom 6/3. 1934, ausg. 15/9. 1936.) Vielwerth.

Samuel Tranin, Kansas City, Mo., V. St. A., *Behandlung von Eiereiweiß*. Zu etwa 95 (Teilen) Eiweiß gibt man 5 einer alkoh. Kultur, die man sich durch Vergären eines Breies aus Reismehl, Zucker u. W. bereitet hat, läßt etwa 30 Stdn. säuern, hebt die ausgeschiedenen Verunreinigungen, insbesondere die Chalaza ab, unterbricht die Gärung durch 2% NH_3-Lsg. u. verarbeitet die M. in üblicher Weise zu Pulver. (**A. P. 2 056 082** vom 20/2. 1933, ausg. 29/9. 1936.) Vielwerth.

J. Foulon, Uccle-Bruxelles, *Konservieren von Lebensmitteln*, hauptsächlich *Eiern*. Man bringt das Gut in Stahlkammern. Beim Verschließen wird durch Entzünden von Schwefelstückchen SO_2 erzeugt, das dann durch CO_2 ersetzt wird. Die Temp. wird auf etwa 0° gehalten. (**Belg. P. 406 902** vom 19/12. 1934, ausg. 27/4. 1935.) Vielw.

Joseph Willmann, Derby, Conn., V. St. A., *Behandeln von Rahm*. Rahm wird emulgiert oder homogenisiert u. dann langsam auf eine Temp. zwischen 65 u. 95° F erhitzt. Hierdurch wird seine Viscosität bedeutend erhöht, so daß er sich leicht zu Schlagsahne verarbeiten läßt. (**A. P. 2 037 405** vom 29/6. 1934, ausg. 14/4. 1936.) Bieberstein.

Soc. d'études et applications industrielles, Schweiz, *Milcherzeugnis*. Man löst Milchpulver, das z. B. nach dem Sprühverf. gewonnen ist, in W. oder einer wss. Fl., impft die Lsg. mit einer Kultur von Joghurtbakterien u. überläßt sie der Gärung. Man kann auch die Milch vor dem Trocknen impfen u. vergären. (**F. P. 800 707** vom 4/12. 1935, ausg. 17/7. 1936. Schwz. Prior. 5/12. 1934.) Bieberstein.

Édouard Pochat, Frankreich, *Käse*. Man erhitzt die geronnene Milch, indem man sie unter Rühren mit w. W. versetzt; die Temp. soll 60° nicht überschreiten. Hierdurch wird die Abtrennung des Milchserums erleichtert. Außerdem erhält man eine M. von großer Geschmeidigkeit unter Erhaltung des Aromas der frischen Milch. Das Prod. ist für die Herst. feiner Käsesorten geeignet. (**F. P. 797 791** vom 2/2. 1935, ausg. 4/5. 1936.) Bieberstein.

David Ronald Tullis, Sutton Coldfield, und **Percy Oakley**, Liverpool, *Futtermittel*. Getreide, Getreideabfälle, Gras, Grünfutterarten, Hackfrüchte oder Lebensmittelabfälle werden in reduzierender Atmosphäre (CO_2 oder N) getrocknet, dann fein gemahlen u. unter Anfeuchtung bis auf einen W.-Geh. von 30—50% mit Bakterienkulturen, z. B. Bacillus prodigiosus Tullensi, Hefen u. Milchsäurebakterien, oder Enzymen geimpft bzw. aktiviert. Die M. wird darauf so lange auf Tempp. von etwa 35°

gehalten, bis sie einen pH-Wert von 7—4 aufweist, u. schließlich bei Tempp., welche die Tätigkeit der Bakterien unterbinden, getrocknet. (E. P. 448 176 vom 29/11. 1934, ausg. 2/7. 1936.) KARST.

Soc. An. Laiterie Centrale de Strasbourg und **Fernand Sornet**, Frankreich, *Futtermittel für Geflügel.* Trockene oder fl. Buttermilch wird mit Heumehl u. fl. Bierhefe zu einer Paste vermischt, welche man darauf bei 50° nicht übersteigenden Tempp. vorsichtig trocknet. Der Vitamingeh. des Futtermittels bleibt erhalten. (F. P. 801 185 vom 27/4. 1935, ausg. 29/7. 1936.) KARST.

[russ.] **Die Biochemie der Teeproduktion.** Sammlung von Aufsätzen. Moskau-Leningrad: Isd. Akad. nauk. SSSR. 1936. (99 S.) Rbl. 3.00.

Ministry of Health, Bacteriological tests for graded milk. London: H. M. S. O. 1936. 3d.

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

I. Subow, *Raffinierung der „dunklen" Öle zur Hydrierung.* Schlecht hydrierbares, dunkles *Leinöl* wird vor der Härtung wie folgt gereinigt: Zu 7,5 t Öl gibt man bei 70° 100 l 5%ig. H_2SO_4 u. rührt 1 Stde. Nach Absitzenlassen wird der Satz abgelassen u. das Öl in 2 Stufen mit Lauge (Hälfte 12° Bé, andere Hälfte 8° Bé) raffiniert. Auch *Rüböl* läßt sich auf diese Weise gut für die Härtung raffinieren. Die Reinigung (Hydratation) kann auch mit W. vorgenommen werden: Das Rüböl wird bei 50—55° mit 3% H_2O 40 Min. gerührt u. weiter wie oben behandelt. Die entsäuerten Öle werden noch mit Kieselgur behandelt. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] **12**. 248—49. Mai 1936.) SCHÖNFELD.

K. Butkowski und **A. Kolju,** *Kupfer-Nickelkatalysator.* Im Ölhärtungskatalysator, enthaltend auf 1 Cu 4 Ni waren 5% Fe ohne Einfluß; bei Ggw. von 10% Fe war die Härtungsgeschwindigkeit herabgesetzt; aber erst 20% Fe verringern erheblich die Aktivität. Durch 0,03—1,5% Cl (als NaCl, Cl-Geh. berechnet auf Ni) wird der Katalysator geschwächt, 3—6% Na_2SO_4 waren ohne Einfluß auf die Aktivität; erst 27% Na_2SO_4 (vom Ni) waren schädlich. Zur Red. des Ni-Cu-Katalysators genügt eine Temp. von 180° (reduziert im Öl). Beste Hydriertemp. für Baumwollsaatöl 260°. Die Aktivität des Cu-Ni-Katalysators entsprach den Katalysatoren aus Ni-Formiat. Durch Niederschlagen auf Kieselgur konnte die Aktivität des Ni-Cu nicht gesteigert werden. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] **12**. 249—50. Mai 1936.) SCHÖNFELD.

A. Laptew und **M. Powarowa,** *Verwendung von Abfallsäure der Mineralölraffination zur Regenerierung von verbrauchten Katalysatoren.* Zur Wiederbelebung, d. h. zum Auflösen des Ni aus den erschöpften Ölhärtungskatalysatoren, kann man die bei der Raffination von rohem Vaselindestillat anfallende H_2SO_4 (Säureteer) verwenden. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] **12**. 250—52. Mai 1936.) SCHÖNF.

A. Goldowski, *Wege zur Erniedrigung des Ölgehaltes des Ölkuchens bei der Herstellung von Baumwollsamenöl.* Es wird auf die Bedeutung der richtigen Feuchtung der zerkleinerten Saat in den Wärmpfannen für die beim Pressen erzielbare Baumwollsaatölausbeute hingewiesen. Als optimaler Feuchtigkeitsgeh. des Mahlguts werden 11—12% angegeben. Eine gleichmäßige Feuchtung in der Wärmpfanne erscheint nicht möglich. Vorgeschlagen wird Feuchten des Guts in Schnecken vor den Wärmpfannen oder noch besser Zuführung zur trockenen Saat unmittelbar vor der Verarbeitung von Luft mit 60—70% relativer Feuchtigkeit durch im Speicher befindliche Ventilationsrohre. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] **12**. 227—32. Mai 1936.) SCHÖNFELD.

I. K. Matzurewitsch, *Die Untersuchung des Öls aus den Samen von Asclepias Cornuti.* Vf. untersucht das aus den lufttrockenen Samen von Asclepias cornuti (vgl. C. **1936**. I. 2226) durch Extraktion mit Ä. erhaltene Öl u. gibt folgende Konstanten an: $D.^{15,5}_{15,5}$ 0,9286; SZ. 10,3; Verseifungszahl 188,9; Esterzahl 178,6; HEHNER-Zahl 95,2; REICHERT-MEISSLsche Zahl 1,6; Acetylzahl 28,17; Hydroxylzahl 27,4; JZ. 122,9; Rhodanzahl 75,62. Das Öl gehört zur Klasse der halbtrocknenden Öle u. besteht in der Hauptsache aus Glyceriden der Olein- (oder der isomeren Säure) u. Leinölsäure u. einer geringen Menge von Glyceriden, wahrscheinlich der Palmitin- u. Stearinsäure. Der spezif. Geruch wird durch die Ggw. eines besonderen Phytosterins bedingt. (Chem.

J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **9**. 509—17. 1936.) v. Füner.

Francis Brian Shorland und **Ian Gordon McIntosh**, *Neu Seeland-Fischöle. I. Zusammensetzung des Aalöles (Anguilla Aucklandii). Aalöl* (PAe.-Extrakt, 7%): Verseifungsäquivalent 290,4, JZ. 122,5, Unverseifbares 0,80%. Fettsäuren: 1. gesätt. 2,4% C_{14}, 15,9% C_{16}, 0,8% C_{18}; 2. ungesätt. 21,2% C_{16} (— 2,0 H), 46,3% C_{18} (— 2,6 H). 12,9% C_{20} (— 6,2 H), 0,5% C_{22} (— ? H). Die fl. C_{18}-Säuren enthielten *Stearidonsäure*; Linol- u. Linolensäure scheinen zu fehlen. (Biochemical J. **30**. 1775—77. 1936. Wellington, Neu-Seeland.) Schönfeld.

W. Rubinstein, W. Charitonowa, Je. Schewljagina und **Je. Michailowa**, *Neues Verfahren zur Gewinnung von Estern des Cetylalkohols aus Pottwalöl.* Das untersuchte Pottwalöl hatte E. unter 15°, VZ. 154,9, JZ. 66,0, Unverseifbares 32,5%. Nach Abkühlen auf 0° konnten aus dem Öl bis 4,1% Walrat gewonnen werden (F. 40,8°, VZ. 130,3, JZ. 7,8, Fettsäuren 50,18%, Unverseifbares 49,15% mit F. 48°). Die Hydrierung des fl. Anteiles (Walratöl) u. des Pottwalöles ergab ein Prod. vom F. 44°, VZ. 144,6, JZ. 9,8, Fettsäuren 64,21% (F. 40°), Unverseifbares 34,44% (F. 48°, AZ. 190,0). Das Prod. enthielt 31,2—36% Glyceride u. 64—68% Cetylester der Stearin- u. Palmitinsäure. Das hydrierte Öl wird in der Kosmetik verwendet. Für kosmet. Zwecke sind Prodd. geeignet mit JZ. 9—10 u. F. 48—50°. Die Durchführung der Verseifung in einer Richtung, daß nur die Glyceride verseift werden u. nicht die Wachsester, gelang nicht. Die Verseifung des hydrierten Pottwalöles mit der $1^1/_2$-fachen Menge NaOH in der Kälte u. Entfernung der Seifen mit A. lieferte ein aus 75—85% Wachsestern, 2—4% Glyceriden u. 10—20% Cetylalkohol bestehendes Prod. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] **12**. 254—55. Mai 1936.) Schönfeld.

Colin H. Lea, *Antioxydantien und die Erhaltung der Speisefette.* Wasserlösliche Antioxydantien werden an Schmalz u. einer Mischung von gehärtetem Heringstran mit Heringstran geprüft (vgl. C. **1931**. II. 930. 3170. **1933**. I. 4062. **1935**. I. 324. 2106). Dünne Schichten der Fette wurden mit Pökellake oder Boraxpufferlsgg. überschichtet, in denen die zu untersuchenden Antioxydantien gel. waren. Durch Best. der Peroxydzahl wurde die Induktionszeit u. der Schutzfaktor ermittelt. Die Oxydation von Schmalz in Gläsern in Berührung mit W. erfolgt bei alkal. p_H rascher als im sauren p_H, wahrscheinlich durch Aufnahme von Cu aus dem Glas. Nitrite sind bei p_H unter 5 sehr starke Beschleuniger, ein Zusatz von 0,03% Nitrit wird durch 5% Antioxydantien nicht kompensiert, Cu u. Fe beschleunigen die Oxydation, Cu wirkt 20-mal stärker u. ist noch bei 0,01 : 1 Million wirksam. Fe ist in neutraler oder alkal. Lsg. inakt. Die Wrkgg. von Cu-Mengen bis 1 : 1 Million werden von Protein u. Cyaniden aufgehoben, größere Cu-Mengen werden auch nicht von 4% Protein kompensiert. Aliphat. Polyoxyverbb., Glycerin, Zucker sind schwache Antioxydantien, aliphat. Oxysäuren, Milchsäure, Glykolsäure, die Äthanolamine u. Maleinsäure sind gut wirkend, die mehrbas. Oxysäuren, Weinsäure, Citronensäure sind stark wirkende Antioxydantien. Malonsäure ist wirksam. Aliphat. Aminosäuren, Glykokoll, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Asparagin sind starke Antioxydantien. Protein ist gut wirksam u. ist für die Beständigkeit der natürlichen Fette mindestens teilweise verantwortlich zu machen. Bei Schmalz führt ein 8-min. Erwärmen mit 2,5% NaOH (30%) oder ein Kochen mit 8% HCl oder ein 15-min. Erhitzen mit 2% akt. Kohle auf 100° im N-Strom zur Verminderung der Induktionszeit auf die Hälfte. Orthophosphorsäure ist ein ganz gutes, Pyrophosphorsäure ein sehr gutes, phosphorige Säure ein mittleres Antioxydans. Die geprüften wasserlöslichen Zusätze wirken auch bei einem W.-Geh. von nur 0,25%. Unter den angewandten Bedingungen sind die geprüften gut wirkenden Mittel schon bei Konzz. von 0,01% wirksam. Sie verlängern bei 20° die Induktionszeit 2—6-mal. Spuren von Cu beeinträchtigen die Wrkg. u. tragen Schuld an Unstimmigkeiten der Ergebnisse. Mengen von über 0,01% verstärken oft die Wrkg. Bessere Wrkgg. werden bei Verwendung von Mischungen erzielt, so von citronensaurem Na + Glykokoll oder Glykokoll + Pyrophosphat. Protein gibt in Mischungen keine steigernden Wrkgg. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **55**. Trans. 293—302. 16/10. 1936. Cambridge, The Low Temperature Res. Station.) Wittka.

W. M. Urbain und **L. B. Jensen**, *Seifen: Elektrische Ladung und dispergierende Wirkung.* Die Wrkg. der Seifenlsgg. auf die Ladung der Öltropfen einer Emulsion u. desinerten Materials einer Suspension kann durch Best. des ζ-Potentials in einer elektrophoret. Zellen bestimmt werden. Das Potential wurde unter Anwendung der Na- u. K-Seifen von *Capryl-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-* u. *Ölsäure* bestimmt.

Als Öle wurden Paraffin- u. Baumwollsaatöl verwendet, als inerte Stoffe die A-Kohle Nuchar GL (Durchmesser bis 1 mm). Die Messungen wurden an Emulsionen von 1 ccm Öl mit 100 ccm W. oder Seifenlsg., die Suspensionen durch Schütteln von 0,1 g Substanz mit 100 g Seifenlsg. bereitet. Die Ggw. von Seife hat in beiden Fällen das (negative) ζ-Potential erhöht. Sehr hohe Werte für das ζ-Potential wurden für die emulgierten Öltropfen gemessen, was die Stabilität der Emulsionen zu erklären vermag. Die ζ-Potentiale der in Seifenlsgg. suspendierten inerten Stoffe (A-Kohle) waren viel höher als in Lsgg. anderer Salze. Innerhalb der Reihe der fettsauren Salze nehmen die Potentiale zu mit der Länge der C-Kette der Fettsäure. Das freie Alkali der Seifenlsg. genügt nicht, um die große Wrkg. der Seifenlsg. auf das ζ-Potential zu erklären. Gemische von Seifenlsgg. aus Öl- u. Stearinsäure wirken bei 75° ebenso wie die individuellen Seifenlsgg. Seifenlsgg., welche ein hohes negatives Potential an den Kohlepartikeln erzeugen, bilden auch stabile Suspensionen mit der Kohle. Umgekehrt vermögen Salze, welche das Potential nicht wesentlich ändern, in der Lsg. keine stabilen Emulsionen zu bilden. Die Steigerung des ζ-Potentials der Öltropfen u. der festen Partikel wird als der eigentliche Mechanismus ihrer Emulgierung oder Suspendierung durch Seifenlsgg. betrachtet. Die Best. des Potentials kann als Maß für das Waschvermögen der Seifen dienen. (J. physic. Chem. **40**. 821—32. Juni 1936. Chicago, Swift & Co.) Schönfeld.

—, *Gewinnung von Fettsäuren besonders für die Seifenindustrie aus Rohparaffin.* Vergleich der Verff. zur Gewinnung von Fettsäuren aus Paraffin nach D. R. P. 626 787; C. **1936**. I. 4859, u. nach L. Sherdewa u. Mitarbeitern über die Oxydation von Ceresin ohne Katalysatoren. (Seifensieder-Ztg. **63**. 557—58. 1936.) Neu.

—, *Neue Wasch-, Reinigungs- und Bleichmittel.* Über Lösungsmm. enthaltende Waschpräparate, seifenfreie Waschmittel usw. (Československý Mydlář a Voňavkář **14**. 97—100. 1/3. 1936.) Schönfeld.

Nikolaj Spasskij, *Die schnelle Bestimmung des Wassergehaltes in Seifen und anderen organischen Stoffen.* In einen Tiegel werden 15 g techn. Stearinsäure (I) u. 5 g der zu untersuchenden Seife eingewogen u. bei 140—145° im Trockenschrank erwärmt. In einem Kontrolltiegel wird nur I zur Best. der Flüchtigkeit erwärmt. Nach 45 Min. werden die Tiegel abgekühlt u. gewogen. Erwärmt man zuerst die I auf 110—120° u. gibt dann erst die Seife dazu, so kann die Best. bis zu 30 Min. verkürzt werden. Das Verf. kann auch zur Best. des W.-Geh. in organ. Stoffen, wie Fettemulsionen, dienen. (Seifensieder-Ztg. **63**. 795—96. 23/9. 1936. Moskau.) Neu.

William Sieck, Hubbard Woods, Ill., V. St. A., *Nickelkatalysator für die Ölhydrierung.* Auf in Na-Acetatlsg. aufgeschwemmter Kieselgur wird von Ni-Elektroden durch Elektrolyse $Ni(OH)_2$ niedergeschlagen. (**A. P. 2 054 889** vom 29/4. 1933, ausg. 22/9. 1936.) Möllering.

Edward Murdoch James, Swarthmore, Pa., V. St. A., *Raffinieren von pflanzlichem Öl.* Fettes Öl wird nicht länger als 5 Min. innig mit Alkalilauge vermischt, der Seifenstock unmittelbar danach abgetrennt, das Neutralöl mit W. ausgewaschen u. einer raschen Trocknung unterworfen. (**Can. P. 355 720** vom 24/1. 1934, ausg. 4/2. 1936. A. Prior. 7/3. 1933.) Salzmann.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Georg Knöffler**, Düreberg b. Geesthacht), *Abspaltung von Wasser aus Oxygruppen enthaltenden Fettsäureglyceriden.* Die W.-Abspaltung wird in Ggw. von akt. Bleicherden bei solchen Tempp. durchgeführt, bei denen die Öle für sich allein noch keine W.-Abspaltung erleiden. Als akt. Bleicherden werden genannt: „Tonsil", Fullererde, Terranaerde u. dgl. Beispiele: 1. 100 kg *Ricinusöl* werden unter Zusatz von 4—6 kg Tonsil in einer Dest.-Blase mehrere Stdn. im Vakuum auf 140° erhitzt. Das vom Katalysator abfiltrierte Rk.-Prod. ist im Gegensatz zu Ricinusöl mit KW-stoffen der Paraffinreihe mischbar u. daher zur Verbesserung von *Schmierölen* (Erhöhung der Viscosität) brauchbar. 2. 1000 kg Ricinusöl werden in einem Firniskessel auf 180—200° erhitzt, „Tonsil" allmählich eingetragen u. das Ganze in üblicher Weise verrührt. Bei Herst. eines Öles mit möglichst niedriger SZ. empfiehlt es sich, dem Gemisch gleich noch 20 kg Glycerin zuzusetzen. Nach 5 Stdn. wird abfiltriert. Das Filtrat stellt ein gelb bis gelbbraunes Öl dar, das etwa ebenso schnell wie *Leinöl* trocknet. Der ölhaltige Tonsilschlamm kann zur Verarbeitung weiterer Mengen Ricinusöl benutzt werden. Statt Ricinusöl kommen auch andere Oxygruppen enthaltende Fettsäureglyceride, wie *Traubenkernöl*, das *Mono-* u. *Diglycerid der Ricinölsäure* usw. in Betracht. An Stelle

von Alkohole wie Glycerin kann man, um die Säurezahl des Öles während des Erhitzens möglichst niedrig zu halten, auch Basen, wie Metalloxyde oder -hydroxyde hinzugeben. Durch geeignete Wahl des Metalloxydes kann das trocknende Ricinusöl gleich in *Firnis* übergeführt werden. Die nach dem Verf. hergestellten Prodd. eignen sich ferner zur Herst. von *Lacken* u. *Firnissen* aller Art, *Linoleum*, wasserfesten Massen u. *Überzügen*, *Wachstuch* u. *Kunstleder*, Standölen u. dgl. (**D. R. P. 632 478** Kl. 12o vom 7/12. 1929, ausg. 9/7. 1936.) Nitze.

Hermann Plauson und **Karl Braun**, Deutschland, *Herstellung von Seife. Sulfitlauge* wird mit 5—50% $CaCl_2$ u./oder $Ca(OH)_2$ unter Einleiten von Cl in einer Molaroid- oder Kolloidmühle zur Rk. gebracht, die M. nach dem Neutralisieren von Kalk befreit, eingedampft oder durch Zugabe von $CaSO_4$ getrocknet. Dann oxydiert man unter Zufügung von 0,1—1% HClO mit O_3 oder H_2O_2 u. vermischt k. oder w. mit Seife. (**F. P. 801 584** vom 6/2. 1936, ausg. 7/8. 1936. D. Prior. 7/2. 1935.) Salzmann.

Tampereen Saippuatehdas O. Y., Tampere, Finnland, *Verbesserung der Färbung und Vergrößerung des Volumens von Seife.* Man vermischt die Seife mit 0,002—0,005% Al-Bronze, Zn-Staub, aktiviertem Mg, Si o. dgl. bzw. mit Gemischen solcher Metalle in Pulverform. Zur Verwendung gelangen nur solche Metalle, die mit Alkali u. W. H_2 entwickeln. Die Menge des Zusatzes wird so abgepaßt, daß die Seife nicht zum fließen kommt. (**Finn. P. 17 109** vom 22/3. 1934, ausg. 25/9. 1936.) Drews.

N. V. Ned. Research Centrale, 's Gravenhage, Holland, *Erhöhung der reinigenden Wirkung von Seifen.* Man stellt die Seifen aus elaidinierten Ölen, Fetten oder Fettsäuren oder aus solchen Verbb. her, deren Doppelbindung näher an der COOH-Gruppe steht als die 9,10-Stellung. (**Belg. P. 411 767** vom 12/10. 1935, ausg. 14/4. 1936.) Donle.

Betrian Bayo, Frankreich, *Flüssige Rasierseife.* Cocosseife wird in K_2CO_3-Lauge w. gel., die Lsg. abgekühlt, mit einer genau bemessenen Menge der gleichen Lauge höherer Konz. verrührt u. gegebenenfalls mit chem. reinem W. verd.; die Zugabe der K_2CO_3-Lauge kann auch während der Seifenherst. erfolgen. (**F. P. 801 365** vom 28/1. 1936, ausg. 3/8. 1936.) Salzmann.

M. M. Nikiforow und **L. A. Magnitzki**, U. S. S. R., *Gewinnung von Fettsäuren aus den Unterlaugen.* Die Unterlaugen werden erhitzt u. dann mit Fett- oder Mineralsäuren in einer solchen Menge versetzt, daß auf 1 Mol Alkali in der Unterlauge 2 Mol Fettsäuren kommen. Hierbei scheiden sich die sauren Seifen ab u. werden abgetrennt, während das Filtrat auf Glycerin weiter verarbeitet werden kann. (**Russ. P. 47 767** vom 21/1. 1936, ausg. 31/7. 1936.) Richter.

Research Corp., New York, N. Y., übert. von: **Chester G. Gilbert**, Washington, D. C., V. St. A., *Reinigungsmittel*, insbesondere für Fensterscheiben, Badewannen u. dgl., bestehend aus 73—60% in h. Luft gesintertem Sphärolit (bzw. Glas, vulkan. Asche oder Quarz), 20—30% durch ein 150-Maschensieb gesiebtem Sphärolit u. 7 bis 10% *Seife* (Fettalkoholsulfonat). (**A. P. 2 038 653** vom 20/9. 1933, ausg. 28/4. 1936.) Salzmann.

Raymond Vidal, Frankreich, *Reinigungsmittel.* Wasserfreies Na_2CO_3 wird gegebenenfalls in Ggw. von organ. Fll., insbesondere KW-stoffen, Bzl., Cyclohexanol, Tetra- oder Dekahydronaphthalin, CCl_4 u. anderen Cl-KW-stoffen mit Harz u./oder höheren Fettsäuren, z. B. *Abietin-*, *Olein-* bzw. *Physetolein-*, *Cocosnußölfett-*, *Ricinol-*, *Undecylen-* oder *Palmitinsäure* trocken vermischt. (**F. P. 797 201** vom 24/1. 1935, ausg. 23/4. 1936.) Salzmann.

Herbert D. Pease, New York, übert. von: **Axel Leonard Sodergreen**, Malverne, N. Y., V. St. A., *Reinigungsmittel.* Hülsenfrüchte, z. B. 45 kg Mehl, werden bei 120° unter Druck mit 18 kg W. erhitzt, bis die Farbe umzuschlagen beginnt, d. h. die Proteine abgebaut u. die Stärke hydrolysiert ist, mit 5,62 kg wasserfreier NaOH versetzt u. weitere 30 Min. erwärmt. Unter Druckminderung läßt man NH_3 u. dgl. entweichen, evakuiert u. leitet CO_2 ein, bis der Druck 0,7 at beträgt. Man erhält ein Gemisch von Alkaliprotein, -stärke, Seife u. Na_2CO_3. Ein Zusatz von Seife ist statthaft. (**A. P. 2 049 476** vom 12/9. 1933, ausg. 4/8. 1936.) Salzmann.

L. de Saint-Rat, Brüssel, *Reinigungs- und Entfettungsmittel.* Eine Gallerte pflanzlicher Herkunft, z. B. Pektin, wird Alkalisalzen, wie Na-Phosphaten, Ammoniumstearat, einverleibt. (**Belg. P. 409 974** vom 17/6. 1935, Auszug veröff. 24/12. 1935.) Nitze.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **Charles Dunbar**, Manchester, England, *Trockenreinigung.* Man verwendet ein übliches Trockenreinigungsmittel, wie *Bzn.* oder *Trichloräthylen*, dem ein Salz einer *quartären Ammoniumbase*, die in ihrem

Molekül einen oder mehrere aliphat., OH-gruppenfreie KW-stoffreste mit mindestens 8 C-Atomen mittelbar oder unmittelbar an den N gebunden enthält, wie *Cetylpyridiniumbromid* (I), *Cetyltrimethylammoniumbromid*, *Dimethyldicetylammoniumbromid*, zugesetzt ist. Z. B. kann man eine Lsg. von 0,5 Teilen I in 1000 Trichloräthylen benutzen. (**E. P. 453 523** vom 13/3. 1935, ausg. 8/10. 1936.) R. Herbst.

Standard Oil Co., übert. von: **George L. Parkhurst**, Chicago, Ill., V. St. A., *Trockenreinigungsmittel*. Den bekannten, aus *chlorierten KW-stoffen* u. *KW-stoffölen* bestehenden unentflammbaren Trockenreinigungsmitteln werden geringe Mengen *Alkalisalze öllöslicher Mineralölsulfonsäuren* zugesetzt. Z. B. setzt sich ein Mittel dieser Art aus 60 Vol.-% CCl_4, 20 *Tetrachloräthylen*, 20 *Petroleum-KW-stoff* u. 0,01—1 Gewichts-% eines Alkalisalzes einer öllöslichen Mineralölsulfonsäure zusammen. (**A. P. 2 053 007** vom 30/6. 1932, ausg. 1/9. 1936.) R. Herbst.

S. F. Bowser & Co., Inc., übert. von: **Paul B. Renfrew** und **Leona E. Marsh**, Fort Wayne, Ind., V. St. A., *Reinigung von Lösungsmitteln*, insbesondere solchen Erdöldestillaten, die zur *Reinigung von Kleidern* gedient haben. Es wird ein einbas. Alkali zu den verunreinigten Lösungsmm. zugesetzt, mit einem Gemenge von Dampf u. Luft behandelt, die entweichenden Dämpfe kondensiert u. das Erdöldestillat vom W. getrennt. Bei der Dest. sollen Tempp. von 340—370° F eingehalten werden. Besondere Vorr. hierfür. (**A. P. 2 048 140** vom 16/11. 1931, ausg. 21/7. 1936.) Nitze.

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

—, *101 Textilhilfsmittel*. Liste mit Handelsnamen, Hersteller, Konstitution, Eigg. u. Verwendung. (Silk and Rayon **10**. 692—96. 776—78. Okt. 1936.) Süvern.

—, *Die Bäuche mit Peraktivin*. Besonderheiten u. Vorzüge der *Peraktivinbäuche*. Man geht ohne Entschlichtung in den Bäuchkessel, der für 1000 kg Ware 20 kg NaOH, 2—3 kg Na_2CO_3 u. 2—3 kg *Peraktivin* enthält. Man bäucht 5—6 Stdn. bei $1^1/_4$—$1^1/_2$ atü. (Appretur-Ztg. **28**. Fachh. 3. 162—65. 15/9. 1936.) Friedemann.

A. Foulon, *Textale zum Schlichten und Appretieren*. Eigg., Vorzüge u. prakt. Anwendung der Textalmarken. Für Schlichte u. Appretur: *Textal P*, *K*, *T* u. *TH*; die ersten beiden sind völlig echt gegen hartes W., *T* u. *TH* nur in Konzz. über 2%. Als Avivagemittel in der Appretur von Kunstseide u. Leinen benutzt man *Textal AN*. (Appretur-Ztg. **28**. Fachh. 3. 159—62. 15/9. 1936.) Friedemann.

P. Bellecour, *Technik der Appretur gedruckter Gewebe*. Prakt. Ratschläge zur Aufbringung von Appreturen, welche den Geweben weichen Griff verleihen, ohne die Schärfe u. Brillianz der Drucke zu beeinträchtigen. (Ind. textile **53**. 455—57. Sept. 1936.) Friedemann.

—, *Wie erzielt man bei einer Imprägnierung einen weichen Griff?* Ramasit KW konz. der I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. hat sich besonders für Vistragewebe gut bewährt, auch für Wollstoffe, bei denen ein besonders weicher Griff verlangt wird, ist es in Verwendung. (Melliands Textilber. **17**. 816. Okt. 1936.) Süvern.

Townend, *Reinigung von Rohwolle durch Tieftemperaturbehandlung*. (Canad. Text. J. **53**. Nr. 19. 39—40; Text. Manufacturer **62**. 212. 18/9. 1936. — C. **1936**. II. 2636.) Friedemann.

H. Phillips, *Einige Grundregeln der Rohwollwäsche*. (Text. Manufacturer **62**. 218. Text. Recorder **54**. Nr. 639. 38—39. Juni 1936. — C. **1936**. II. 2635.) Friedemann.

R. Beha, *Die Technik des Entklettens*. Ausführliche Abhandlung über die Befreiung der Wolle von vegetabilen Verunreinigungen in der losen Wolle oder im Stück. Winke für die prakt. Ausführung. (Ind. textile **53**. 192—94. 300—301. 350—51. 397 bis 398. 451—52. Sept. 1936.) Friedemann.

Walter Garner, *Oxydation von Wollkämmölen*. Das Oxydieren, Ranzig- u. Klebrigwerden von Ölen, besonders *Olivenöl*, schrieb man bisher einem zu hohen Geh. an *Linolein*, einem Glycerid der Linolsäure, zu. Nach neuen Unterss. (C. **1936**. II. 3019) tragen metall. Katalysatoren, Verbb. von Fe, Co u. Mn, die Hauptschuld. Diese Stoffe können aus dem Boden aufgenommen werden oder durch die Öl- oder Wollverarbeitungsapparaturen in das Öl gelangen. Unbehandeltes Olivenöl, mehr noch *Arachisöl*, geben zu vielen Schwierigkeiten in der Wollverarbeitung Anlaß. Auch der bekannte *Mackeytest* ist im höchsten Maße von Fe, z. B. in der Form von Fe-Oleat, abhängig. Nach einem nicht näher beschriebenen Verf. wird Oliven- oder Arachisöl die Fe-Empfindlich-

keit völlig genommen, so daß die so behandelten Öle einen vorzüglichen Mackeytest geben. (Text. Manufacturer **62**. 370—71. Okt. 1936.) Friedemann.

Weigelt, *Die Motten kommen.* Auf Grund vergleichender Verss. mit Campher, Naphthalin u. p-Dichlorbenzol empfiehlt Vf. entschieden das letztere zur Mottenbekämpfung in allen Entw.-Stadien. (Seifensieder-Ztg. **63**. 608—09. 22/7. 1936.) Gri.

Chujiro Matano und **Minoru Nakamoto**, *Über die Festigkeit regenerierter Seidenfasern und ihre Röntgenstrahlendiagramme.* In $MgNO_3$ dispergiertes Fibroinsol wurde koaguliert u. unter verschiedenen Bedingungen von Spannung u. Reibung versponnen. Tabellen u. Bilder der Röntgenstrahlendiagramme. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **39**. 194 B—97 B. Juni 1936. [Nach engl. Ausz. ref.]) Süvern.

Paul L. Björnstad, *Arbeit und Aufgaben des Laboratoriums in der Zellstoff- und Papierindustrie.* Allgemeine Übersicht u. kurze Angaben über die Spezialeinrichtungen u. Methoden der Zellstoff- u. Papierfabrik Halden. (Svensk Pappers-Tidn. **39**. Sond.-Nr. 56—60. 8/9. 1936. Songbrugsforeningen, Halden.) E. Mayer.

Otto Kress und **Howard Morgan**, *Definition der Eigenschaften von Papier.* Aufzählung u. genaue Definition der Grundeigg. von Papier. Im Auftrag des Central Grading Committee der American Paper and Pulp Association ausgeführt. (Paper Mill Wood Pulp News **59**. Nr. 38. 35—36. 39. 42. 19/9. 1936.) Friedemann.

Charles G. Weber und **Martin N. V. Geib**, *Behandlung von Offsetpapieren zur Erzielung des besten Registers.* Die Schwierigkeiten infolge der Maßänderungen der Druckpapiere werden am besten überwunden, wenn man das Papier bei einer relativen Luftfeuchtigkeit konditioniert, die 5—8% über der im Druckereiraum herrschenden Luftfeuchtigkeit liegt. (Paper Trade J. **103**. Nr. 12. 36—40. 17/9. 1936.) Friedemann.

—, *Das Beschweren des Papiers.* Allgemeine Übersicht über die Verwendung mineral. Füllstoffe, wie *Kaolin* (*China clay*), *Talkum*, *Gips* u. $BaSO_4$ (*Blanc fixe*). (Zbl. Papierind. **54**. 215—17. 1/10. 1936.) Friedemann.

—, *Pergamentpapier und seine Bedruckbarkeit.* Zur *Verpackung von Butter* ist echtes *vegetabiles Pergament*, sowie für die geringeren Sorten, *Pergamentersatzpapier* vorgeschrieben. Pergamentpapier wird für diesen Zweck hergestellt: 1. n., 2. mit NaCl behandelt, 3. ebenso, stärker, 4. mit NaCl u. Zucker, 5. mit NaCl u. Glycerin behandelt als „*Feuchtpergament*". Die Papiere sind je nach Zweck blau, rot, grün u. schwarz zu bedrucken, was gewöhnlich mit den sog. „*Glanzfarben*" geschieht. Das Trocknen des Farbstoffs bietet bei n. Pergament keine Schwierigkeiten, erfordert aber bei „Feuchtpergament" die 2—5-fache Trockenzeit. Vf. legt dies tabellar. für Glanzblau I (*Miloriblau*), Glanzblau II (Kornblumenblau) u. Glanzrot dar. (Papier-Ztg. **61**. 1534—37. 7/10. 1936.) Friedemann.

Leif Grøgaard, *Sulfitzellstofftechnische Probleme in Verbindung mit der Holzqualität.* Vf. befürwortet eine forstwirtschaftliche Methode, die hohe astfreie Fichtenstämme mit gleichmäßig dichten Jahresringen ergibt zwecks Erzielung eines reinen Zellstoffs hoher Festigkeit u. Ausbeute. Allgemeine Angaben über Entrindung, Aufschluß von frischem Holz, Kochung mit Zirkulation, Harzentfernung. (Svensk Pappers-Tidn. **39**. Sond.-Nr. 25—32; Papir-Journalen **24**. 189—94. 206—08. 15/9. 1936. Skoyen.) E. Mayer.

Carl-Robert Sahlberg, *Ein System zur praktischen Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit der Sulfitzellstoffkochung.* Vf. zeigt, wie durch Analyse einer Stoffprobe u. Lauge gegen Ende der Kochperiode, sowie Temp.-Best. eine Rk.-Konstante erhalten werden kann, welche es ermöglicht, an Hand von Kurven den Zeitpunkt festzustellen, bei welchem die Kochung zur Erreichung einer bestimmten Chlorzahl des Stoffes abzubrechen ist. (Svensk Papperstidn. **39**. 331—33. 30/9. 1936. Ortviken, Skönsberg.) E. Mayer.

P. P. Schorygin, **I. P. Lossew** und **W. N. Below**, *Untersuchung des organischen Teiles der Sulfitlaugen, mit Ausnahme der Ligninsulfonsäuren.* Bei der W.-Dampfdest. der Sulfitlauge gingen nur organ. Säuren u. SO_2 über; Aldehyde, Cymol u. organ. Basen enthielt das Destillat nicht. Bei der Extraktion der angesäuerten Sulfitlauge mit Ä. gelang die Isolierung des „Sulfitlaugelactons" (F. 252—255°) u. von 2 weiteren krystallin. Stoffen. (Holzchem. Ind. [russ.: Lessochimitscheskaja Promyschlennost] **5**. Nr. 6. 26. Juni 1936.) Schönfeld.

A. W. Karatejew, *Die Technologie der Herstellung von „Gießextrakten" aus Sulfitcelluloselaugen.* Die für Gießextrakte bestimmte Sulfitablauge wird in der Hitze mit Soda neutralisiert, von dem dabei ausfallenden Nd. befreit u. in zwei Stufen bis zu fester Konsistenz eingedampft. Die einzelnen Vorgänge werden eingehend (mit

schemat. Darst. der App.) beschrieben. (Holzchem. Ind. [russ.: Lessochimitscheskaja Promyschlennost] **5**. Nr. 4. 15—19. April 1936.) R. K. Müller.

M. W. Muntjan, *Zur technischen Gewinnung von absolutem Alkohol aus Sulfitlaugen.* Vorgeschlagen wird die azeotrop. Methode unter Anwendung von Trichloräthylen (Dravinolverf.). Beschreibung der Anlage. (Holzchem. Ind. [russ.: Lessochimitscheskaja Promyschlennost] **5**. Nr. 4. 14—15. April 1936.) Schönfeld.

T. Suda und **F. Matsubara**, *Untersuchungen über Viscose von G. Kita und Mitarbeitern.* 62. *Verwendung von diaphragmatischem Ätznatron bei der Viscoseherstellung.* (61. vgl. C. **1936**. I. 3608.) Wiederholung der in der C. **1935**. I. 1147 referierten Mitt. beschriebenen Verss. mit größeren Mengen. Es wurde erneut bestätigt, daß NaOH mit 3% NaCl keinen ungünstigen Einfluß auf die Bldg. der Viscose u. ihre Filtrierbarkeit ausübt. Die Veränderung der Hottenroth-Zahl u. der Viscosität während der Reifung, die Zus. des Xanthogenates, sowie die Festigkeit u. Dehnbarkeit der daraus gesponnenen Fäden waren bei Verwendung von diaphragmat. NaOH (NaCl-Geh. 2,85%) dieselben wie bei NaOH nach dem Amalgamationsverf. (NaCl-Geh. 0,06%). (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **38**. 665B—666B. 1935. [Nach dtsch. Ausz. ref.]) Neumann.

S. Monden, **G. Kanno**, **K. Kadowaki** und **T. Ikeda**, *Untersuchungen über Viscose von G. Kita und Mitarbeitern.* 63. *Spinnen der normalen Viscose im konzentrierten Schwefelsäurebad zwecks Herstellung von zugfesten Feinfäden.* (62. vgl. vorst. Ref.) Unters. des Einflusses von angewandter CS_2-Menge, Alkali- u. Cellulosegeh. u. Badlänge auf die Eigg. der Viscoselsgg. u. -fäden. Tabellar. Anordnung der Vers.-Bedingungen u. -Ergebnisse. Frühere Ergebnisse wurden bestätigt. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **39**. 26B—31B. Jan. 1936. Kyôto, Japan, Univ., Chem. Inst. [Nach dtsch. Auz. ref.]) Neumann.

S. Riko, **Y. Akizuki** und **Y. Kikuti**, *Untersuchungen über Viscose von G. Kita und Mitarbeitern.* 64. *Spinnversuch nach dem Zweibadverfahren zwecks Herstellung von zugfesten Feinfäden.* (63. vgl. vorst. Ref.) Nachbehandlung der im üblichen verd. Schwefelsäurebad erhaltenen Fäden in einem konz. unter Veränderung der Schleppläge, der Badzus. u. -temp. u. der Streckung. Tabellen der Vers.-Bedingungen u. -Ergebnisse. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **39**. 31B—35B. Jan. 1936. Kyôto, Japan, Univ., Physikal. u. Chem. Inst. [Nach dtsch. Ausz. ref.]) Neumann.

S. Monden, **T. Ikeda** und **Y. Kikuti**, *Untersuchungen über Viscose von G. Kita und Mitarbeitern.* 65. *Herstellung zugfester Feinfäden bei Verwendung von Viscose aus nicht gealterter Alkalicellulose.* (64. vgl. vorst. Ref.) Zur Verminderung der Viscosität von Viscose aus ungenügend gealterter Alkalicellulose ist Herabsetzung des Cellulosegeh. auf 4—3,5% bei 7% NaOH wirksamer als Zusatz von Na_2SO_3. Bei einer Reifungsdauer unterhalb 4 Tagen (18°), sowie bei zu hohem NaOH-Geh. (9%) war die Viscose nur schwer spinnbar. Für die Gewinnung zugfester Fäden erwies sich 60%ig., für dehnbare Fäden 40%ig. H_2SO_4 als Fällbad am günstigsten. Durch Zusatz von Igepon T zur Viscose wurden zugfeste, dehnbare Fäden erzielt. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **39**. 166B—170B. Mai 1936. [Nach dtsch. Ausz. ref.]) Neumann.

S. Suzuki und **S. Suehiro**, *Untersuchungen über Viscose von G. Kita und Mitarbeitern.* 66. *Zusammenhang zwischen der Alterung der Alkalicellulose und der Viscosität der Viscose.* (65. vgl. vorst. Ref.) Alkalicellulose aus Zellstoff wurde bei 31, 45 u. 55° gealtert. Die Viscosität der regenerierten Cellulose in Kupferoxydammoniak wurde mit einem Wasserstoffcapillarviscosimeter gemessen. Bei gleicher Alterungsdauer war die Viscosität um so niedriger, je höher die Alterungstemp. war. Bei konstanter Alterungstemp. war bei allen Tempp. die Abhängigkeit der Viscosität von der Alterungsdauer (beide in logarithm. Maßstabe) linear. Dieselbe Abhängigkeit ergab sich für die Viscosität der aus den verschieden gealterten Alkalicellulosen hergestellten Viscoselsgg. — Aus den niedrigsten Viscositäten der Viscoselsgg. wurde die absol. Viscosität η_p nach Stokes berechnet. $1/\log \eta_p$ in Abhängigkeit von der Alterungsdauer stellt für die verschiedenen Alterungstempp. Geraden dar, die sich auf der $1/\log \eta_p$-Achse in einem Punkt schneiden. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **39**. 232B—233B. Juli 1936. [Nach dtsch. Ausz. ref.]) Neumann.

P. Woronzow und **I. Falkowski**, *Untersuchung über die Trocknungsbedingungen von Viscoseseidespinnkuchen.* Die Einflüsse der Temp., Zeit, Luftgeschwindigkeit u. Kuchendicke werden eingehend untersucht. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] **1**. 336—42. März 1936.) Hanns Schmidt.

—, *Verwertung der kurzen Viscosefasern.* Kurze Schilderung der Eigg. u. der textilen Verwertung der auf bestimmte Stapellängen geschnittenen Kunstfasern (*Stapelfaser, Zellwolle* usw.). (Ind. textile **53**. 448. Sept. 1936.) Friedemann.

—, *Einige Sorten von Kunstseidefäden und -bändern französischer Herstellung. Celtagall* aus der hohlen Viscoseseide *Celta* hat die halbe D. u. die doppelte Deckkraft wie n. Viscoseseide; dieselben Eigg. in verstärktem Maße hat *Superceltagall. T châc, Celtacyl, Flamingall* u. *Bigoudi* sind Garne von 500—6000 den. auf Basis der hohlen Celtaseide. *Viscosebänder* sind *Beyana* u. *Toffia*, letztere aus extra leichter u. deckender *Celta*, ferner das extra matte *Raipailla* u. die *Cellophanbänder. Einfaser-Viscosefäden* werden in 100—600 den. hergestellt. Acetate sind *Rhodiaseta*, das halbmatte *Opalba* u. das hochmatte *Albène*; ähnlich sind *Suralbène* u. *Enjorène*. Ein *Acetatband* von 150 den. heißt *Crystal. Kunstseide in Spinnkuchen* wird mit Erfolg auf perforierten Hülsen mit direkten, Küpen- u. Naphtholfarbstoffen gefärbt. (Ind. textile **53**. 445 bis 446. Sept. 1936.) Friedemann.

A. Herzog, *Neuere Kunstbändchen.* Nach Art der Kunstseide gesponnene u. aus Films geschnittene Bändchen sowie aus ihnen hergestellte Handelsprodd. sind beschrieben u. durch Mikrophotographien veranschaulicht. (Mellians Textilber. **17**. 772—80. Okt. 1936. Dresden.) Süvern.

John Muir, *Neuere Anwendungen der Kontrolle der Wasserstoffionenkonzentration in der Textilveredlung.* Bemerkungen über die Wichtigkeit der p_H-Kontrolle beim Entschlichten mit Enzymen, bei der alkal. Beuche, der Cl-Bleiche, beim Mercerisieren, Färben, beim Seifen von Küpen- u. Azofärbungen u. bei der Ausrüstung. (Mellands Textilber. **17**. 808—10. Okt. 1936. Dunblane, Engl.) Süvern.

J. H. Rigby, *Feuchtigkeit und ihre Kontrolle bei textilen Vorgängen.* Angaben über stationäre Hygrometer u. Schleuderpsychrometer. Hygrometer müssen öfter geprüft werden. (Rayon Text. Monthly **17**. 599—601. 605. Sept. 1936.) Süvern.

J. L. Spencer-Smith und **J. A. Matthew**, *Schnellmethode zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehalts von Textilien.* Die Methode bezweckt die Feuchtigkeitsmessung an größeren Mustern, z. B. ganzen Strängen, u. beruht auf dem Prinzip, daß Luft, die mit Material von bestimmter Feuchtigkeit in Berührung ist, sich auf eine entsprechende Feuchtigkeit einstellt. Als Hygrometer hat sich der „*Humatagraph*" bewährt, der an Stelle des üblichen Haars Fasern von den äußeren Deckblättern von Nadelhölzern enthält. Verss. an Flachssträngen zeigten, daß Messungen mit einem durchschnittlichen Fehler von 0,25% durchführbar sind. (J. Text. Inst. **27**. Nr. 9. Trans. 219—28. Sept. 1936.) Friedemann.

Arthur B. Green, *Einige Hilfsmittel zur Kontrolle der Stoffbereitung.* Der *Mahlungsgradprüfer*, der erstmalig 1913 von M. Riegler vorgeschlagen wurde; vereinfachte Ausführung für den prakt. Betrieb (*Automatic Slowness Tester*). Vorrichtungen zur Herst. standardisierter Stoffblätter in Kreisform. Vorarbeiten für die automat. Kontrolle der Arbeit im Holländer u. im Jordan. (Paper Mill Wood Pulp News **59**. Nr. 38. 19—20. 23. 19/9. 1936.) Friedemann.

Stephen A. Buckingham, *Genaue Methode für die Stoffdichtemessung im Holländer.* Mit einem Metallbecher von 3 Zoll Tiefe u. 2 Zoll Durchmesser wird eine Stoffprobe an der Holländerwalze entnommen. Zahlenbeispiele für die Verläßlichkeit der Methode. (Paper Trade J. **103**. Nr. 12. 33—34. 17/9. 1936.) Friedemann.

Linton E. Simerl und **D. S. Davis**, *Bestimmung von Alaunkonzentrationen.* Nomogramm u. Hinweise für die *Best. des Alaungehalts von Lsgg.* mit Hilfe der Baumé-Spindel. (Paper Ind. **18**. 460. Sept. 1936.) Friedemann.

N. Kamyschan, *Bestimmung der Homogenität von Spinnlösungen.* Die Änderung der opt. Eigg. eines Flüssigkeitsstromes wird mit einem Photometer aufgenommen. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] **1**. 224—26. 1936.) Hanns Schmidt.

I. Maximow, *Kontrollfärbung von Viscoseseide.* Über die Kontrolle der Faserherst. mit *Anilinhellblau FF.* (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] **1**. 222—24. 1936.) Hanns Schmidt.

Gill Corp., Cambridge, übert. von: **Augustus H. Gill**, Belmont, Mass., V. St. A. *Behandeln von Textilien* für Web-, Strick- usw. Zwecke. Man mischt 60 (Teile) Baumwollsamenöl, 35 Cocosöl, 5 Ölsäure u. löst hierin 0,02—2,5 *α-Naphthol.* 1 Teil der Mischung mischt man unter Zugabe von 0,1—2% NH_3. Triäthanolamin oder NaOH

mit 3 Teilen W. (Vgl. hierzu A. P. 1 791 057; C. **1931**. I. 2287. (**A. P. 2 046 555** vom 30/8. 1933, ausg. 7/7. 1936.) Altpeter.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Mittel zur Behandlung von Faserstoffen*, bestehend aus Verbb. $RX(COOH)_n$, wobei R = Fettrest mit wenigstens 8 C-Atomen, n = ganze Zahl, X = Aryl oder Alkyl, die N, O, S oder P enthalten können. Z. B. *Sarcosid der Ölsäure*, *N-Dodecylmethyldiglykolamid*, $C_{12}H_{25}N(CH_3)COCH_2OCH_2 \cdot COOH$, durch Erhitzen bis zur Lsg. erhaltenes Prod. aus *Dodecylaminoessigsäure* u. *Dibutylenglykol*. Verbessern der Eigg. beim Krempeln, Spinnen. (**F. P. 802 362** vom 24/2. 1936, ausg. 3/9. 1936. D. Prior. 23/2. 1935.) Altpeter.

Soc. Bianchini, Ferrier, Frankreich, *Behandlung von Textilien aus Natur- oder Kunststoffen* in einem Bad, z. B. bestehend aus 22 kg Leinöl, 3 kg Wachs u. 75 l Bzl., zu dem 1 kg eines Ölsulfonats u. 500—5000 g W. mit einem Na_2CO_3-Geh. von 25—250 g hinzugefügt werden. Statt Na_2CO_3 kann auch Na_3PO_4, Na-Silicat, Borax oder Alaun verwendet werden. (**F. P. 796 662** vom 12/1. 1935, ausg. 11/4. 1936.) Schindler.

Henry Dreyfus, London, *Behandeln von Kunstfäden, insbesondere Acetatseide*, mit einer 4%ig. ammoniakal. Lsg. des Carboxymethylcelluloseäthers bei 40—50° u. anschließendem Trocknen. Statt des NH_3 können Methyl- oder Äthylamin, die 3 Äthanolamine oder Salze der Alkylamine verwendet werden. (**E. P. 445 109** vom 2/10. 1934, ausg. 30/4. 1936.) Schindler.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Knitterfestes Textilgut*. Textilmaterial aus *Cellulose*, wie *Baumwolle* u. *Kunstseide*, wird mit schwach sauren Lsgg. solcher Einw.-Prodd. von NH_2- u. *NH-Gruppen enthaltenden Verbb.* auf *Formaldehyd*, die ohne Bldg. wasserunl. Harze in der Wärme Formaldehyd abspalten, wie *Methylolformamid* (I), *Dimethylolformamid*, *Methylolurethan*, *Methylolbutylurethan*, *N-Methylol-p-toluolsulfamid*, *Dimethylolälhanolamin*, getränkt u. danach einer Wärmebehandlung bei höheren Tempp. unterworfen. Z. B. wird ein mercerisiertes Baumwollgewebe mit einer wss. Flotte, enthaltend pro Liter 100 g I u. 5 g *Amidosulfonsäure*, getränkt, abgequetscht u. einige Zeit einer Temp. von 120—150° ausgesetzt. (**F. P. 795 112** vom 19/9. 1935, ausg. 4/3. 1936. D. Prior. 27/9. 1934.) R. Herbst.

Alfred Pierre Honoré Pouteaux, Frankreich, *Knitterfeste Gewebe*. Man tränkt die zu appretierenden Gewebe mit einer wss. Lsg. von *NH_4-Salicylat* u. *NH_4-Borat* oder einem anderen *Alkaliborat*, gegebenenfalls unter Zufügung von Stoffen wie *Casein*, *Gelatine* oder *Formaldehyd*, worauf dieselben getrocknet u. einige Zeit einer Temp. zwischen 80 u. 100° ausgesetzt werden. (**F. P. 800 299** vom 9/4. 1935, ausg. 1/7. 1936.) R. Herbst.

Rice-Stix Dry Goods Co., übert. von: **Jules Bebie** und **George L. Doelling**, St. Louis, Mo., V. St. A., *Wasserfestes Klebmittel für Textilien*, z. B. Kragen, bestehend aus z. B. 69 g Dibenzylcellulose, 4 g Kondensationsprod. aus HCHO u. Toluolsulfonsäureamid, 17½ g TiO_2, 22½ g ZnO, 240 ccm Toluol, 40 ccm A., wobei man noch 0,015 g blauen oder roten Farbstoff, wie „D. P. Anthrachinon Iris R-Base" zusetzen kann. (**A. P. 2 040 819** vom 24/4. 1933, ausg. 19/5. 1936.) Altpeter.

Frederick W. Hochstetter, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Flammenschutzmittel für cellulosehaltige Stoffe*. 5000 ccm Metagelatine (vgl. A. P. 1 772 081; C. **1930**. II. 2347) werden auf etwa 110° F erwärmt u. 100 g $(NH_4)_2SO_4$ u. 500 g $(NH_4)_2CO_3$ zugegeben. Eine zweite Lsg von 500 g Borsäure in 2500 ccm W. wird bei 150° F hergestellt u. auf 110° F gekühlt u. mit der erstgenannten Lsg. gemischt. Drittens wird eine Lsg. von 430 g $ZnSO_4$ in 2500 ccm W. bei 110° F hergestellt u. mit dem gewünschten Farbstoff versetzt. Diese Lsg. wird der erstgenannten Mischung zugegeben. Schließlich gibt man noch 1000 ccm einer 2%ig. neutralen Ca-Seifenaufschlämmung, die noch 2% Stärke enthält, hinzu u. die ganze Mischung etwa 30 Min. bei 120° F, die dann auf die betreffenden Gegenstände aufgetragen wird. (**A. P. 2 045 139** vom 13/7. 1933, ausg. 23/6. 1936.) Nitze.

Alfred Zenoble Goulet und **François Joseph Eugène Christin**, Frankreich, *Feuerschutzmittel*. Man weicht 1 kg Leinsamen in 10 l W. 5 Stdn. ein, kocht dann 1 Stde., wobei sich an der Oberfläche eine leimartige Schicht abscheidet, die man nach Erkalten abtrennt. Hiermit mischt man 5 kg Mergel u. 4 kg Alaun. Das Mittel kann zum Überziehen von Gegenständen aller Art oder auch als trockenes Pulver verwendet werden. (**F. P. 799 699** vom 22/3. 1935, ausg. 17/6. 1936.) Altpeter.

Soc. Industrielle des Dérivés du Joufre und **Edgar Boulogne**, Frankreich, *Feuersichermachen von Geweben*. Es wird entweder eine 10%ige Lsg. von 5 (kg) Na-Borat, 4 H_3BO_3 u. 1 Seignettesalz oder eine 20%ige Lsg. von 161 (kg) $ZnSO_4$, 132 Am-

monphosphat, 10 Senegalgummi u. soviel H_3PO_4, daß die Salze gel. werden, verwendet. Letztere Lsg. ist auch zum Tränken von Holz u. Papier geeignet. Lediglich zur *Holzimprägnierung* dient eine 25%ige Lsg. von 370 (kg) Ammonphosphat, 6 Zinkphosphat, 3 Harnstoff u. 2 Zucker. (**F. P. 802 241** vom 17/5. 1935, ausg. 31/8. 1936.) Schindler.

Jewsons Ltd. und **Cyril Driver Humphrey**, Plymouth, England, *Wasserfeste Gewebe.* Feinmaschiges Baumwollgewebe wird mit Bitumen, Teer o. dgl. etwa zur Hälfte überzogen, worauf man ein Drahtgewebe aufbringt, nochmals mit Bitumen überzieht u. die andere Hälfte des Gewebes darüber fügt. Die Massen dienen als Baustoffe, Ersatz für Zn, Pb bei Bauzwecken, Isoliermittel für Dampfrohre usw. (**E. P. 444 437** vom 18/3. 1935, ausg. 16/4. 1936.) Altpeter.

Maurice Ferdinand Monbiot, London, *Wasserdichtmachen von Fäden und Folien aus Cellulosederivaten, regenerierter Cellulose und eiweißhaltigen Produkten, wie Gelatine usw.* Verwendet wird z. B. eine Lsg. von 35 kg Nitrocellulose, 8 kg Dimethylphthalat, 1 kg Diäthylphosphat, 1 kg Triphenylphosphat u. 21 kg Dammarharz, enthaltend etwa 20% Wachs oder wachsähnliche Stoffe, in 340 l Äthylacetat u. 140 l Toluol. Diese Lsg. wird gemischt mit einer Lsg. von 3.5 kg Chlorkautschuk u. 13 kg Wachs in 70 l Toluol u. bei 38—40° aufgetragen. Das Wachs kann Paraffin oder ein ähnliches KW-stoffprod. sein. (**E. P. 447 371** vom 16/11. 1935, ausg. 11/6. 1936.) Schindler.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., V. St. A., *Wasserdichtmachen von Geweben* durch Auftragen einer Lsg. von 3% eines Cellulosederiv., z. B. Nitrat, 4—6% Weichmachungsmittel, z. B. Dibutylphthalat, 3—4% Wachs, z. B. Ceresin, 3—9% Mineralöl, 81—84% Lösungsm.-Gemisch aus z. B. 22,6% Äthylacetat, 32,6 A. u. 28,7 Toluol u. Trocknen bei 150—200°. Hierauf wird eine Gewebeseite noch mit einer Lsg. von 32—39% Cellulosenitrat, 44—46% Weichmachungsmittel u. 15—24% Farbstoff überzogen. (**E. P. 451 669** vom 8/2. 1935, ausg. 3/9. 1936. A. Prior. 9/3. 1934.) Schindler.

Henry Dreyfus, England, *Imprägnieren von Geweben.* Als Mittel hierzu dienen: Polyvinyl- oder Polyacrylsäureester, Kondensationsprodd. von Aldehyden mit Harnstoff- oder Thioharnstoffderivv., Aldehyd-Amin- oder -Keton-Kondensationsprodd., Glyptalharze oder Naturharze, Casein oder andere Naturstoffe ähnlicher Art mit hohem Mol.-Gew. Z. B. wird das Gewebe in eine verd. Lsg. aus äquimolekularen Mengen Phenylharnstoff u. HCHO $^1/_4$ Stde. getaucht. Nach dem Trocknen wird $^1/_4$ Stde. auf 130° erhitzt. Weichmachungsmittel sowie Öle, z. B. Olivenöle, können ebenfalls zugesetzt werden. (**F. P. 800 241** vom 3/1. 1936, ausg. 30/6. 1936. E. Priorr. 21/1. u. 22/6. 1935.) Schindler.

Soc. an. Établissements Gillet et Fils, Frankreich, *Imprägnieren von Velour und Plüsch.* Die Stoffe werden zunächst mit Phenol, Harnstoff, Thioharnstoff oder ähnlichem behandelt u. darauf bei 40—100° den Dämpfen von HCHO oder HCOOH ausgesetzt, worauf Nachbehandlung bei Tempp. von 100—150° erfolgt. (**F. P. 801 166** vom 26/4. 1935, ausg. 29/7. 1936.) Schindler.

British Celanese Ltd., London, *Prägeverfahren.* Papiere oder Gewebe, die mit thermoplast. Massen, wie z. B. Celluloseestern imprägniert sind, werden erst in einer h., inerten Fl., wie Hg oder einer niedrig schm. Metallegierung oder in hochsd. Mineralöl plast. gemacht u. dann k. geprägt. (**E. P. 449 364** vom 1/7. 1935, ausg. 23/7. 1936. A. Prior. 29/6. 1934.) Brauns.

Edouard Justin-Mueller, Frankreich, *Metallisieren von Geweben.* Das Verf. beruht auf dem Tauchen der Stoffe in eine mit geeigneten Weichmachungsmitteln versehene Lsg. von Phenol- oder Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodd. u. eiweißhaltigen Stoffen pflanzlichen oder tier. Ursprungs (z. B. Casein) bei geeigneten Tempp. Der Badfl. werden Metallpulver oder, um dem Stoff ein lederähnliches Aussehen zu verleihen, Pigmente zugefügt. (**F. P. 799 671** vom 19/3. 1935. ausg. 17/6. 1936.) Schindler.

Wingfoot Corp., Wilmington, Del., übert. von: **Lorin B. Sebrell**, Silver Lake, Oh., V. St. A., *Wärmebeständige Baumwolle*, z. B. für Autoreifengewebe, erhält man durch Behandeln mit Aminen, wie Anilin, 2,4-Diaminodiphenylamin, o-Toluidin, Dimethyl-α-naphthylamin, m-Toluylendiamin, Di-n-propyl-, Diisoamyl-, Dibutyl-, Diäthyl-, Allyl-, Butyl-, Thiophenyl-β-naphthylamin. Man arbeitet bei erhöhten Tempp., z. B. 3 Stdn. in Anilin bei 120°, wobei man mit CS_2 3 Stdn. bei 25° oder 3 Stdn. mit 30%ig. HCHO-Lsg. bei 90° nachbehandeln kann. (**A. P. 2 050 196** vom 1/3. 1932, ausg. 4/8. 1936.) Altpeter.

Wingfoot Corp., Wilmington, Del., übert. von: **Lorin B. Sebrell**, Silver Lake, Oh., V. St. A., *Wärmebeständige Baumwolle*, z. B. für Autoreifengewebe, erhält man durch Behandeln mit Phthalsäure (I), Tannin, Gallus-, Essigsäure, Phenol, Kresol, Hydrochinon, p-Oxydiphenyl, p-Nitrosophenol, Pyrogallol, Butyr-, Benz-, Croton-, Hept-, Furfur-, Formaldehyd, z. B. $18^1/_2$ Stdn. in 10%ig. alkoh. Lsg. von I. (**A. P. 2 050 197** vom 10/3. 1932, ausg. 4/8. 1936.) Altpeter.

Hansawerke Lürman, Schütte & Co. (Erfinder: **Hans Grabbe**), Deutschland, *Waschen tierischer Fasern, besonders Wolle.* Man wäscht in Abwesenheit alkal. Stoffe mit wss. Lsgg. sulfonierter Fettsäuren oder ihrer Glyceride, welche durch Behandeln der Fettstoffe mit mehr als 100% aber nicht über 300% Sulfonierungsmittel erhalten u. mit Basen bis zum $p_H = 7$—8 neutralisiert sind. (**F. P. 801 920** vom 15/2. 1936, ausg. 21/8. 1936. D. Prior. 18/2. 1935.) Altpeter.

Richard M. Ritter, Elkins Park, Pa., V. St. A., *Mottenschutzmittel.* Tier. Faserstoffe werden zum Schutze gegen Motten u. Schimmelpilze mit Lsgg. von Brucinanilin oder dessen Salzen oder salzähnlichen Verbb. z. B. mit HCl, CH_3COOH oder anderen organ. Säuren, wie Milch-, Stearin-, Palmitin-, Öl-, Leinöl-, Ricinusöl- oder Ameisensäure, in wasserfreien Lösungsmm., wie Naphtha, CCl_4, CS_2, $CHCl_3$, Bzn., Alkohole oder Äther, behandelt. (**A. P. 2 015 533** vom 16/3. 1932, ausg. 24/9. 1935.) Gräger.

Gunnar Flemming Juncker, Kopenhagen, *Trocknen und Altern von Holz.* Das Holz wird möglichst unter Ausschluß von Luft mittels Dampf, der aus der Feuchtigkeit des Holzes entwickelt worden ist, dadurch getrocknet, daß der Dampf im Kreislauf an Überhitzern vorbeigeführt wird u. bei gewöhnlichem Druck u. Tempp. wenig unter 170° auf das Holz einwirkt. Das Holz wird hierdurch in der Struktur etwas verändert, es ist fäulnisfest u. leichter bearbeitbar. Es hat einen einheitlichen niedrigen Feuchtigkeitsgeh. von etwa 5—6%. (**E. P. 439 860** vom 8/3. 1934, ausg. 16/1. 1936.) Gräger.

Conservation Corp. of America, übert. von: **George Elton Rice**, New York, N. Y., V. St. A., *Altern, Konservieren und Härten von Holz und Holzerzeugnissen* durch Imprägnieren mit einer wss. Lsg. (100 Teile W.) von Invertzucker (21 Teile), Glycerin (5), $Al_2(SO_4)_3$ ($^1/_2$) u. Dextrose (5). (**A. P. 1 999 969** vom 30/4. 1930, ausg. 30/4. 1935.) Gräger.

Industrial Research Corp., übert. von: **Robert H. White jr.**, und **Joseph A. Vaughan**, Atlanta, Ga., V. St. A., *Holzkonservierung.* Das Holz wird zuerst mit einem Imprägnieröl, wie Kreosot, dem $^1/_4$—2%, zweckmäßig 1% Phosphatide oder Lecithin, z. B. von Sojabohnen, zugesetzt sind, z. B. nach dem Rüping-Verf. bei einer Temp. zwischen 65 u. 82° imprägniert u. dann mit einer schwachen ($^1/_{10}$-n.) wss. Alkalilsg. (I) unter Druck zwecks Verteilung des Imprägnieröls, z. B. bei einer Temp. zwischen 65 u. 80° behandelt. Zur Entfernung des den Fasersättigungspunkt übersteigenden W.-Geh. wird das behandelte Holz einem teilweisen Vakuum unterworfen. Es kann für die Ölimprägnierung vorteilhaft sein, wenn das Holz vorher mit I „vorgenetzt" wird. (**A. PP. 2 054 399** vom 13/10. 1933, u. **2 054 400** vom 31/12. 1934, beide ausg. 15/9. 1936.) Gräger.

Osmose Holzimprägnierung G. m. b. H., Leipzig, *Holzkonservierung.* Die quer zur Faserrichtung verlaufenden Schnittenden von zweckmäßig nicht entrindeten Hölzern, wie Holzmasten oder Eisenbahnschwellen, werden zwecks Verhinderung der W.-Verdunstung mit einem pastenförmigen wasserlöslichen Imprägniermittel, z. B. einem Gemisch von NaF (50—80%), Dinitrophenol (10—35%) u. einem Klebmittel, wie Stärke, Leim, Gelatine (5—30%), bestrichen u. darauf mit einem wasserabweisenden bzw. -undurchlässigen Schutzüberzug versehen, z. B. mit Natur- oder Kunstharzfirnis, Celluloselack, Harz oder Wachs, mit Teer, Bitumen oder Wachs imprägniertem Papier oder Gewebe oder Metallblech. (Vgl. auch N. P. 52 444; C. **1934**. I. 481 u. A. P. 2 012976; C. **1936**. I. 923.) (**F. P. 795 448** vom 27/9. 1935, ausg. 13/3. 1936. A. Priorr. 28/9. u. 22/10. 1934. **Ind. P. 22 401** vom 2/12. 1935, ausg. 2/5. 1936.) Gräger.

E. W. Frenkel, Mölkau b. Leipzig, *Holzkonservierung.* Das Holz wird mit einer Lsg. oder einem Lack von Kunstharz oder Phenol u. HCOH getränkt u. bei niederer Temp., z. B. zwischen 60—80°, gehärtet. (**Belg. P. 410 379** vom 12/7. 1935, Auszug veröff. 27/11. 1935. D. Priorr. 21/1., 28/2., 12/4. u. 21/6. 1935.) Nitze.

Peter C. Reilly, übert. von: **Ira H. Derby** und **Francis Edward Cislak**, Indianapolis, Ind., V. St. A., *Behandlung von Holz.* Das Holz, z. B. von der Douglasfichte, wird mit SO_2, entweder in Gasform oder in 70%ig. wss. Lsg. behandelt u. darauf mit einem

Konservierungsmittel, wie Kreosotöl oder wss. $ZnCl_2$-Lsg., imprägniert. (**A. P. 1 995 499** vom 17/9. 1931, ausg. 26/3. 1935.) Gräger.

C. P. Gable, Gable, S. C., **Samuel D. Butterworth** und **Josephine M. Butterworth**, Detroit, Mich., V. St. A., *Behandlung von Holz*, besonders von Nadelholzbäumen. Das Holz wird erst in ein Bad von Mineralöl mit Paraffin (2 Pfund auf 1 Gallone) u. einem Pflanzenöl, wie Leinöl (5%), eingelegt, das auf etwa 65° erwärmt u. gehalten wird. Es kann auch nur Paraffinöl verwendet werden. Dann wird das Holz mit einer ebenfalls auf etwa 65° erwärmten alkal. Lsg. von Wasserglas behandelt, der soviel Alkali, wie KOH oder NaOH, zugesetzt wird, wie für die gewünschte Färbung des Holzes notwendig ist. (**A. P. 1 996 567** vom 7/11. 1930, ausg. 2/4. 1935.) Gräger.

„**S. A. T. I. B.**" **Soc. An. pour le Traitement et l'Injection des Bois**, Frankreich, *Holzimprägnierungsmittel*, besonders für harzhaltige Hölzer von der Art der Strandkiefer, bestehend aus einer Lsg. eines Harzes, wie Kolophonium, das an der Luft leicht oxydierbar ist u. daher die Oberfläche des imprägnierten Holzes schnell härtet u. undurchdringlich macht, in einem zweckmäßig antisept. Öl, wie Kreosot, der noch Metallsalze, wie Cu- oder Zn-Salze, zwecks Bldg. der Metallresinate zugesetzt werden. (**F. P. 800 305** vom 9/4. 1935, ausg. 2/7. 1936.) Gräger.

Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer Akt.-Ges., Deutschland, *Holzimprägnierung*. Man setzt den Lsgg. der fungiciden oder schwerentflammbar machenden Imprägniermittel, wie Silicate, Fluoride, Silicofluoride, Phosphate, Borate, Chloride, Carbonate oder NH_4-Salze, wasserlösliche organ. Verbb. zu, die nur mit den Holzinhaltsstoffen Farbrkk. geben, wie die Amidoderivv. von Bzl.-KW-stoffen. Beispiele: Anilin u. Dimethylanilin oder deren Salze, wie die Sulfate u. Chloride, p-Phenylendiamin, Anthranilsäure, Dimethyl-p-phenylendiamin oder Amidophenolsulfosäure, die gelbe u. rote Färbungen geben. Die Mittel werden in solchen Mengen zugesetzt, daß Imprägniermittel u. Farbstoff vom Holz gleichzeitig verbraucht wird. (**F. P. 800 712** vom 24/12. 1935, ausg. 17/7. 1936. D. Prior. 29/3. 1935.) Gräger.

E. L. Bruce Co., übert. von: **Frank H. Lyons**, Memphis, Tenn., V. St. A., *Imprägnieren von Holz*. Das zu imprägnierende Holz mit einem Feuchtigkeitsgeh. von etwa 5—25% wird auf etwa 88° in einem Raum mit einer solchen relativen Luftfeuchtigkeit erhitzt, daß der Feuchtigkeitsgeh. des Holzes nicht wesentlich geändert wird, worauf das Holz mit einem nichtwss. Imprägniermittel zweckmäßig durch Eintauchen bei niedrigeren Tempp. behandelt wird. Vor Beendigung des Erhitzens ist der Feuchtigkeitsgeh. der Luft vorteilhaft zu verringern, damit bei Zutritt von k. Luft sich auf dem Holz kein W. kondensiert. Es ist eine geeignete Vorr. beschrieben. (**A. P. 1 991 811** vom 17/2. 1932, ausg. 19/2. 1935.) Gräger.

Standard Oil Development Co., übert. von: **Per K. Frolich**, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Imprägnierung von Holz*. Ein harzartiges Prod., das aus dem bei der Zers.-Dest. von harzfreiem Petroleumöl zurückbleibenden viscosen teerigen Rückstand, z. B. durch Behandlung mit einem selektiv wirkenden Lösungsm. Chlorierung, darauffolgende Entchlorierung, Dest. bei Tempp. zwischen 150 u. 350° u. 1 mm Hg-Druck u. Kondensation gewonnen wird, wird in geeigneten KW-stofflösungsmm. gel. u. so oder nach einem Zusatz eines bei etwa 65° schmelzenden Wachses zur Holzimprägnierung verwendet. Das harzartige Prod. ist ein fester, unverseifbarer, heller Körper von lichtgelber bis rötlichbrauner Farbe, der über 27° erweicht, in Naphtha, Gasolin, Schweröl, Leinöl, Chinaholzöl, Bzl. u. Estern, wie Amylacetat l. u. in W., niederen Alkoholen u. Aceton unl. ist. (**A. P. 2 052 172** vom 11/2. 1932, ausg. 25/8. 1936.) Gräger.

Carl Schmittutz, Deutschland, *Osmoseimprägnierung*. Die frischgefällten Baumstämme werden entrindet u. entbastet u. darauf mit pastenförmigen oder festen wasserunl. Imprägniermitteln umgeben. Die so hergerichteten Baumstämme werden pyramidenartig aufgeschichtet u. zwar so, daß zwischen den Stämmen möglichst wenig Luftraum vorhanden ist. Dann wird das aufgestapelte Holz möglichst luft- u. winddicht abgedeckt. In kurze Stücke zerschnittenes Holz, das zweckmäßig berindet zu lassen ist, wird mit den Imprägniermitteln an den Schnittflächen versehen u. mit den Schnittflächen aneinanderliegend aufgestapelt. Diese Stapel sind dann ebenfalls luftdicht abzudecken. Hierdurch wird die Feuchtigkeit im Holz gehalten u. der Imprägniervorgang gefördert. (**F. P. 46 355** vom 19/6. 1935, ausg. 2/6. 1936. D. Prior. 19/6. 1934. **Zus. zu F. P. 729 600; C. 1932. II. 2411.**) Gräger.

Brown Co., übert. von: **George A. Richter** und **Milton O. Schur**, Berlin, N. H., V. St. A., *Herstellung von weichem, porösem und saugfähigem Papier* von guter Zerreißfestigkeit aus gewöhnlichem Papierstoff, dem etwa 0,5—1,0% regenerierte Cellulose

zugesetzt worden sind, u. der mit etwa 12—30% *Glycerin* in Form einer 25—50%ig. wss. Lsg. getränkt worden ist. An Stelle von Glycerin können auch andere mehrwertige Alkohole, wie *Äthylenglykol* oder *Glucose*, verwendet werden. Das Papier dient insbesondere zur Herst. von Hand- u. Taschentüchern, Servietten u. Reinigungstüchern. (**A. P. 2 048 293** vom 20/10. 1932, ausg. 21/7. 1936.) M. F. Müller.

John Gurney Callan, Cambridge, Mass., V. St. A., *Schreibmaschinenpapier* mit einem höchstens 3% Füllstoffe enthaltenden Überzug aus Casein, gehärtetem Leim, Stärke u. ähnlichen Überzugsstoffen, dad. gek., daß der für Durchschreibefarbe nur langsam durchlässige, gegebenenfalls Farbstoffdiffundiermittel enthaltende Überzug infolge seiner geringen, von der Oberflächenbeschaffenheit des Papiers abhängigen, insbesondere zwischen 0,0025 u. 0,0050 mm liegenden Stärke den Oberflächenunregelmäßigkeiten des Papiers folgt, ohne sie zu beseitigen, so daß die auf den Überzug übertragene Farbe zunächst in leicht radierfähigem Zustande aufgenommen wird, mit der Zeit aber durch diesen hindurchtritt u. schließlich in das Papier selbst eindringt. — Zeichnung. (**D. R. P. 637 103** Kl. 55 f vom 23/9. 1934, ausg. 23/10. 1936. A. Prior. 23/9. 1933.) M. F. Müller.

Sylvania Industrial Corp., New York, übert. von: **Frank H. Reichel**, Fredericksburg, *Herstellung von stark durchsichtigem, wasserdichtem Wachspapier*, insbesondere für Einwickelzwecke. Eine Bahn aus regenerierter Cellulose, die vorteilhaft noch etwas W. u. eine geringe Menge eines hygroskop. Materials, wie Glycerin, enthält, wird mit einem Überzug aus einem Cellulosederiv., wie Nitrocellulose, Weichmachungsmitteln, Gummistoffen, Harzen, geblasenen Ölen u. dgl. versehen. Darauf wird eine dünne Wachsschicht aufgestäubt. Geeignete Wachse sind Paraffin, Bienenwachs oder Ozokerit. Diese werden in geschmolzenem Zustande durch eine Düse zerstäubt u. nach Abtrennung der größeren Tröpfchen auf die Papierbahn aufgespritzt. Eine geeignete Zwischenschicht, die insbesondere zur Erhöhung der Haftfestigkeit der Wachsschicht dient, besteht aus 74,5% Nitrocellulose, 25 Dibutylphthalat u. 0,5 geblasenem Rüböl. Dieses Gemisch wird in Form einer Lsg. aufgebracht, indem z. B. 10 g davon in 300 ccm eines Gemisches aus 40 Teilen Äthylacetat u. 60 Bzn. gel. werden. (**A. PP. 2 053 781** u. **2 053 782** vom 4/6. 1932, ausg. 8/9. 1936.) M. F. Müller.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Albert Hershberger**, Kenmore, N. Y., V. St. A., *Herstellung von wasserdichtem Papier* oder ähnlichem Material durch Eintauchen u. Überziehen mit einem Gemisch, welches ein Paraffinwachs mit einem F. von etwa 60° u. Kautschuk enthält. Gegebenenfalls enthält das Gemisch noch Transparens- u. Homogenisierungsmittel, wie Harze, hydriertes Ricinusöl (I), hydriertes Cocosöl, Stearinsäure, wasserfreies Wollfett, Diphenyl oder β-Naphthol. — Ein Gemisch enthält 47 (Teile) weißes Paraffin (F. 60—61°), 47 gereinigtes Carnaubawachs u. 6 Kautschuk, — oder 55 Paraffin (F. 64°), 25 Candelillawachs, 16 I u. 4 Kautschuk. — Zeichnung. (**A. P. 2 051 944** vom 20/7. 1933, ausg. 25/8. 1936.) M. F. Müller.

Raybestos-Manhattan, Inc., übert. von: **Izador J. Novak**, Bridgeport, Conn., V. St. A., *Herstellung von wasser- und bzw. oder fettdichtem Papier- oder Pappenmaterial* unter Verwendung der üblichen Imprägniermittel in gel., suspendierter oder emulgierter Form, darin bestehend, daß die Faserstoffbahn bei der Herst. nach dem Abpressen des größten Teiles des W. zwischen den Walzen, aber in noch feuchtem Zustande mit dem Imprägniermittel getränkt wird, dann von dem überschüssigen Durchtränkungsmittel durch Abpressen befreit u. anschließend getrocknet wird. — Z. B. wird eine Papierbahn, die etwa 60% W. enthält, mit einer 20%ig. Na_2SiO_3-Lsg. getränkt. Der Feuchtigkeitsgeh. der Bahn beträgt nach dem Abpressen etwa 70%. Er wird beim Trocknen auf 10—20% herabgesetzt. (**A. P. 2 049 469** vom 16/8. 1933, ausg. 4/8. 1936.) M. F. Mü.

Newark Paraffin & Parchment Paper Co., Newark, N. J., übert. von: **John Helfrich**, Westfield, N. J., V. St. A., *Herstellung von Einwickelpapier u. dgl. für verderbliche Nahrungsmittel*, wie Brot, Kuchen, Käse, Fleisch oder Hefe. Papier, Cellophan, Pergament- oder Pergaminpapier wird ein- oder beiderseitig mit einem fettsäurefreien Wachsüberzug, vorzugsweise aus Paraffinwachs, versehen. Anschließend wird auf den Überzug eine dünne u. festhaftende Schicht eines Amins in Form einer 3 bis 5-vol.-%ig. wss. Lsg., z. B. von *Mono-* oder *Triäthanolamin*, aufgebracht. (**A. P. 2 051 170** vom 29/11. 1933, ausg. 18/8. 1936.) M. F. Müller.

Herman B. Kipper, Accord, Mass., V. St. A., *Herstellung von Cellulose*. Die auf Cellulosefasern zu verarbeitenden pflanzlichen Erzeugnisse werden während des Kochens mit geeigneten Chemikalien, wie $Ca(OH)_2$ oder einem NaOH ergebenden

Gemisch von Na_2CO_3 u. $Ca(OH)_2$, mit schnell rotierenden Metallstücken, wie Stangen, unter Durchleiten von Luft oder O durchgearbeitet, nachdem das zweckmäßig zerkleinerte Holz in gleicher Weise mit Dampf, O (Luft) u. Stickoxyden (HNO_3) unter Druck behandelt worden ist. (**A. P. 1 987 195** vom 3/3. 1934, ausg. 8/1. 1935.) Gräger.

Willi Schacht, Weimar, *Gewinnung von Cellulose aus Fasermaterial (Stroh u. dgl.).* Man setzt der Aufschlußlauge als Katalysatoren Phenole, in denen das Hydroxyl-H-Atom durch Metalle ersetzt ist, zu. — Z. B. werden 1000 kg zerkleinertes Stroh mit 2 cbm einer Lauge, die 110 kg alkal. Salze u. 0,5 kg Fe-haltigen Phenols enthält, bei 145° 4—5 Stdn. unter Dampf behandelt. (**It. P. 290 245** vom 10/4. 1930. D. Prior. 13/4. 1929.) Donle.

Zentralni nautschno-issledowatelni lessochimitschesko institut, L. M. Demidtschuk und **P. N. Odinzow**, U. S. S. R., *Hydrolyse von Holz und anderen Cellulosestoffen.* Die Hydrolyse erfolgt mit konz. HCl in zwei Stufen, wobei in der zweiten Stufe eine verdünntere HCl u. $CaCl_2$ allein oder in Mischung mit $ZnCl_2$ oder ähnlichen Stoffen verwendet werden. Das Regenerieren der HCl erfolgt durch Durchleiten von Luft u. darauffolgende fraktionierte Auswaschung der Säure. (**Russ. P. 47 956** vom 13/8. 1935, ausg. 31/7. 1936.) Richter.

J. C. de Nooij, Wigton, England, **D. J. Gerritsen**, Arnhem, Holland, und **E. Fontana Jucker**, Grayshott, England, *Darstellung von homogenen Lösungen von Cellulose in Säuren.* Man behandelt die Cellulose kurze Zeit mit Säure von einer Konz., die geringer ist als diejenige, welche man für die n. Auflösung benötigt. (**Belg. P. 407 074** vom 29/12. 1934, ausg. 8/7. 1935.) Donle.

L. Lilienfeld, Wien, Österreich, *Celluloseabkömmlinge.* Man erwärmt 1 Mol. Cellulose mit $^1/_2$—4 Moll. Alkalihydroxyd, $^1/_3$—3 Moll. Alkylierungsmittel u. soviel W., daß eine 12—25%ige Alkalilsg. vorliegt. (**Belg. P. 407 685** vom 5/2. 1935; ausg. 8/7. 1935.) Donle.

Henry Dreyfus, London, *Herstellung und Behandlung von Cellulosematerialien. Lignocellulosematerial* (I), wie *Holz, Zellstoff, Stroh*, wird zwecks Verwendung zur Herst. von *Cellulosederivv.* mit 40—60, besonders ca. 50% HNO_3 (vom Gewicht des I) in Form von 2—20, besonders 4—10%ig. wss. HNO_3 bei unterhalb 100°, besonders bei 70—95° u. dann eventl. mit k. 15—20%ig. u./oder h. 1—5, besonders 1,3—3,5%ig. NaOH bei 100—130° u. eventl. 6—10 at behandelt; auch kann das I mit sd. W. oder Dampf von 100—150° vorbehandelt werden. — 1 (Teil) Fichtenholz (II) behandelt man 2—3 Stdn. mit 15 10%ig. HNO_3 bei 90°, verd. die abgetrennte, als Stammlsg. (III) dienende Fl. auf 3%, bringt dann mittels konz. HNO_3 auf 6% u. behandelt damit Pappelsulfitzellstoff (IV) 3 Stdn. bei 80°, oder mit A.-W. oder A.-Bzl. extrahiertes II 2 Stdn. mit 4%ig. III bei 90° oder eine Mischung von IV mit 5% Sägespänen aus Pappelholz (V) oder anderem Holz 4 Stdn. mit 8%ig. III, wäscht säurefrei, kocht 90 Min. mit 3%ig. NaOH bei 1—3 at u. behandelt schließlich mit 15%ig. k. NaOH u./oder bleicht mit Cl_2 oder Hypochlorit. — II wird 3 Stdn. mit 10 Teilen 8%ig. III bei 90° u. dann mit 2,5%ig. NaOH bei 125° unter Druck erhitzt. — 1 Teil II oder V behandelt man 5 Stdn. mit 5 10%ig. HNO_3 bei 60—65°, dann 3 Stdn. mit 2,5%ig. sd. NaOH u. schließlich mit k. 15%ig. NaOH oder 5—7 Stdn. mit 7,5%ig. HNO_3 bei 70—75° oder 3—5 Stdn. mit 10 Teilen 5%ig. HNO_3 bei 90—95°. — 1 Teil entharztes II dämpft man 1 Stde. bei 128° u. 1,75 at, erhitzt dann 8 Stdn. mit 10 Teilen 7%ig. HNO_3 bei 80°, kocht 1 Stde. mit 3%ig. NaOH u. behandelt noch mit k. 15%ig. NaOH. (**E. PP. 438 433, 438 435** u. **438 436** vom 16/5. 1934, ausg. 12/12. 1935.) Hanns Schmidt.

Hercules Powder Co., übert. von: **Eugene J. Lorand**, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung hochviscoser Cellulosearalkyläther.* Die Cellulose wird mit ca. 18—22%ig. NaOH getränkt, soweit gepreßt, daß das 2—3-fache ihres Trockengew. an Lauge in ihr zurückbleibt, mit *Benzylchlorid, Phenyläthylchlorid* u. dgl. behandelt u. unter Rühren bis zur beginnenden Dest. (104—110°) erhitzt. Das übergehende azeotrop., aus Aralkylhalogenid u. W. bestehende Gemisch wird zerlegt, das Aralkylhalogenid läßt man in das Rk.-Gefäß zurückfließen. Auch Bzl., Toluol u. dgl. können zugegen sein. Wenn 40—80, vorzugsweise 50% W. dest. sind, fügt man Alkalihydroxydlsg., die höherer Konz. ist als die zuerst benutzte Lauge, hinzu, dest. erneut W. ab. Man wiederholt die Behandlung mehrmals u. verwendet immer stärker konz. Laugen (bis 33%). (**A. P. 2 051 492** vom 11/5. 1934, ausg. 18/8. 1936.) Donle.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, übert. von: **Alfred Stoyell Levesley**, Saltcoats, und **James Craik**, Stevenston, England, *Erhöhung der Löslichkeit von Celluloseäthern* (Methyl-, Äthyl-, Oxyäthyl-, Oxypropyl-, Dioxypropylcellulose,

Cellulose-glykol-, -oxypropion-, -oxybutter-, -oxyvaleriansäure), die weniger als einen Substituenten je Glucoseeinheit besitzen, unl. in W., nicht völlig l. in verd. wss. NaOH bei gewöhnlicher Temp., aber l. in verd. NaOH beim Abkühlen unter 0° bis zur Bldg. von Eiskrystallen u. allmählichem Erwärmen zu gewöhnlicher Temp. sind. Man behandelt eine Mischung des Äthers u. von wss. NaOH (5—10%ig) bei 10—40°, gegebenenfalls in Ggw. eines Dispergiermittels (Alkylarylsulfonate, Mineralölsulfonate, Türkischrotöl usw.) in einer Kolloidmühle. — Z. B. werden 40 (Teile) Oxyäthylcellulose, die man aus 11 Äthylenoxyd u. 162 Cellulose gewonnen hat, in 960 NaOH-Lsg. (enthaltend 75 NaOH, 885 W.) bei Zimmertemp. gut verrührt; die faserige, zähe M. wird auf 10° abgekühlt u. zweimal durch eine Kolloidmühle gegeben. Man erzielt eine prakt. vollständige Lsg., die man nach Entfernung von Fasern u. Luft, auf Filme u. dgl. verarbeiten kann. (**A. P. 2 046 174** vom 7/9. 1933, ausg. 30/6. 1936. E. Prior. 29/9. 1932.) Donle.

British Celanese Ltd., London, *Herstellung von Celluloseestern.* Zwecks Verseifung des Cellulosetriacetats versetzt man z. B. ein Acetylierungsgemisch aus 100 (Teilen) Linters, 240 Essigsäureanhydrid, 900 Eg. u. 5—8 H_2SO_4 (bzw. $ZnCl_2$, $NaHSO_4$, Methylsulfat) nach vollzogener Lsg. mit 20—23 W. u. dest. nach Zufügung von etwas Na-Acetat unter Rühren bei 105° im Vakuum so lange, wie noch der Celluloseester durch CH_3COOH in Lsg. gehalten wird; dann wird mit W. gefällt. (**E. P. 449 066** vom 28/10. 1935, ausg. 16/7. 1936. A. Prior. 26/10. 1934.) Salzmann.

Canadian International Paper Co., Hawkesbury, Ontario, Canada, *Herstellung von Celluloseestern*, dad. gek., daß ungereinigter cellulosehaltiger Rohstoff, insbesondere Holzzellstoff, mit einem organ. Lösungsm. u. einem geeigneten Katalysator bei mäßiger Temp. so lange vorbehandelt wird, bis die Cellulose für die Veresterung akt. geworden ist, u. die Verunreinigungen in Lsg. gegangen oder in l. Form gebracht worden sind, worauf dann abgepreßt u. die abgepreßte M. mit einem organ. Lösungsm. bis zur Entfernung von l. Verunreinigungen ausgewaschen u. ohne Trocknen anschließend verestert wird. — Z. B. werden 100 kg gebleichten, lufttrockenen Sulfitzellstoffs (α-Cellulosegeh. ca. 87,5%) mit einer Lsg. von 10 kg H_2SO_4 in 500 kg CH_3COOH (I) durchtränkt, die Lsg. nach 10-tägigem Stehen bei 35° filtriert, die M. auf 300 kg abgepreßt, der Preßkuchen mit 350 kg I zu einem Brei verrührt, dieser filtriert, auf 300 kg abgepreßt. Man wiederholt diese Behandlung mit 350 kg Säure, acetyliert dann die M. zwischen 16 u. 30° mit 200 kg I, 350 kg Essigsäureanhydrid u. 10 kg H_2SO_4. Nach einigen Stdn. wird die viscose, faserfreie Lsg. mit so viel 60%ig. I, in der 5 kg H_2SO_4 gel. sind, versetzt, daß die Konz. an ersterer 94% beträgt. Man läßt stehen, bis das Acetat acetonlöslich geworden ist, fällt mit W., wäscht, trocknet. (**D. R. P. 636 868** Kl. 12o vom 11/6. 1932, ausg. 15/10. 1936. Can. Prior. 30/6. 1931.) Donle.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Thomas F. Murray, jr.**, und **Cyril J. Staud**, sämtlich: Rochester, N. Y., V. St. A., *Herstellung von gemischten Celluloseestern.* Mit Eg. u. Fettsäureanhydriden (mit mindestens 3 C-Atomen) angesetzte übliche Veresterungsgemische werden klar, u. die übrig gebliebenen festen Teilchen gel. durch Zusatz von wenig *Essigsäureanhydrid* (I) gegen Ende der Rk. — 50 (Teile) Linters werden behandelt: 1 Tag bei 25° mit 400 Eg. in Ggw. eines Katalysators, nach Zusatz von 170 *Propionsäureanhydrid* weiter bei 35° u. nach Zusatz von 30 I noch eine kurze Zeit; oder: 1—2 Tage bei 20° mit 350 Eg. u. etwas H_2SO_4, nach Zusatz von 156 *Buttersäureanhydrid* 20 Stdn. bei 30—35° u. dann noch eine Zeitlang nach Zusatz von 50 I; oder: 18 Stdn. bei 20—25° mit 368 Eg. u. 2 H_2SO_4-H_3PO_4 1:3, nach Zusatz von 116 *Crotonsäureanhydrid* bei 30° 28 Stdn. u. nach weiterem Zusatz von 48 I 2,5 Stdn. bei 30°; dieser Ester enthält 40,5% Acetyl u. 3% Crotonyl. (**A. P. 2 024 658** vom 16/7. 1932, ausg. 17/12. 1935.) Hanns Schmidt.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Carl J. Malm**, Rochester, N. Y., und **Charles L. Fletcher**, Kingsport, Tenn., V. St. A., *Hydrolyse von Celluloseestern, die Reste höherer Fettsäuren enthalten (z. B. Celluloseacetatstearat, -palmitat, -margarat usw.).* Der Geh. der Ausgangsstoffe an höheren Fettsäuren beträgt mindestens 25% der Gesamtzahl an Säureresten; man beendet die Hydrolyse, die in üblicher Weise erfolgt, bevor der Gesamtacylgeh. auf 37% zurückgegangen ist. (**A. P. 2 053 527** vom 28/12. 1935, ausg. 8/9. 1936.) Donle.

Du Pont Viscoloid Co., Wilmington, Del., übert. von: **Johannes Alfthan**, New York, N. Y., V. St. A., *Reinigen von Celluloseacetat von der Acetylzahl 50—54.* Man stellt eine 9—18%ig. Lsg. des Esters in einer Mischung aus A. u. W., die 25—55% W. enthält, her, erhitzt diese bis in die Nähe des Kp., klärt sie (durch Filtrieren, Zentri-

fugieren, Absitzenlassen) in der Hitze, fällt den Ester durch Abkühlenlassen aus, trennt ihn ab. (**A. P. 2 045 628** vom 3/11. 1934, ausg. 30/6. 1936.) Donle.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung eines im wesentlichen aus Triformylcellulose bestehenden Erzeugnisses* durch Behandlung von Cellulose mit Mischungen von HCOOH u. $ZnCl_2$, dad. gek., daß auf Cellulose bei gewöhnlicher oder bis höchstens ca. 40° erhöhter Temp. eine Lsg. unter Verkneten der Mischung zur Einw. gebracht wird, die auf 100 (Teile) HCOOH mehr als 30, aber nicht mehr als 75, vorzugsweise 50—60 $ZnCl_2$, enthält. — Z. B. werden 20 Linters in eine Lsg. von 40 $ZnCl_2$ in 100 hochkonz. HCOOH eingetragen, bei 20° verknetet. Nach 50 Stdn. wird aufgearbeitet. Reinweißes, kurzfaseriges Prod. mit 53% Formylgeh. (**D. R. P. 636 307** Kl. 12o vom 18/12. 1930, ausg. 6/10. 1936.) Donle.

British Celanese Ltd., London, übert. von: **Camille Dreyfus**, New York, und **William Whitehead**, Cumberland, Md., V. St. A., *Trockenspinnverfahren für Kunstseide aus Cellulosederivaten.* Den aus der Düse tretenden Fäden wird in einem Abstand von höchstens 51 mm zusätzlich ein feuchter Dampfstrom zugeblasen. Die Seide besitzt eine selbst gegen feuchtes Plätten beständige Mattheit u. einen flachen Querschnitt. (**E. P. 448 570** vom 15/2. 1935, ausg. 9/7. 1936. **Can. P. 355 826** vom 13/2. 1935, ausg. 4/2. 1936. A. Prior [beide]: 20/2. 1934.) Salzmann.

Henry Dreyfus, London, *Herstellung von Kunstseide aus Cellulosederivaten* nach dem Trockenspinnverf., dad. gek., daß in der Spinnzelle ein Unterdruck von mindestens 125 mm Hg aufrecht erhalten u. bei etwa 40° gesponnen wird. Die Fäden zeichnen sich durch gute Festigkeit, Dehnung (22—28%) u. runden Querschnitt aus. (**A. P. 2 035 464** vom 24/10. 1934, ausg. 31/3. 1936.) Salzmann.

Camille Dreyfus, New York, N. Y., übert. von: **William Whitehead**, Cumberland, Md., V. St. A., *Herstellung von Zellwolle* aus Cellulosederivv. Um eine Aufladung mit stat. Elektrizität zu verhindern, verleibt man den Fasern Stoffe mit unbeständigem Farbton ein. (**Can. P. 355 827** vom 28/2. 1935, ausg. 4/2. 1936. A. Prior. 8/3. 1934.) Salzmann.

Henry Dreyfus, England, *Nachbehandlung von Acetatseide* mit 10%ig. Ameisen- oder Essigsäure während 30 Sek. u. anschließendem Waschen bei 70°. Ebenso kann ein Bad aus 80% Tetrachloräthan u. 20% Toluol (I) während 2 Min. verwendet werden. Gewaschen wird mit I. Weitere Badfll. sind: Diäthylenglykol bei 105° u. 10%ig. Glykolacetat. Dient zur Verbesserung des Griffes der Gewebe. (**F. P. 799 103** vom 1/3. 1935, ausg. 6/6. 1936.) Schindler.

American Enka Corp., übert. von: **Adrian J. L. Moritz** und **Jan J. Schilthuis** Enka, N. C., V. St. A., *Nachbehandlung von Kunstseide.* Die in Tücher gewickelten Spinnkuchen werden in einer geschlossenen Kammer unter Vakuum gesetzt, die Kammer wird voll W. gefüllt, CS_2, der in Mengen von 15—40% vorhanden ist, abgesaugt u. in Öl geleitet bzw. von Kohle absorbiert. Das die Verunreinigungen enthaltende W. wird dann wieder abgelassen. (**A. P. 2 042 016** vom 26/12. 1934, ausg. 26/5. 1936.) Salzmann.

Du Pont Rayon Co., New York, übert. von: **Emil Kline**, Buffalo, N. Y., V. St. A., *Herstellung von matter Kunstseide, Filmen u. dgl.* aus Cellulose oder ihren Derivv., gek. durch die Zugabe von 0,05—3% organ., mehr als 4 C-Atome aufweisenden Verbb., z. B. *Stearyl-, Hexyl-, n-Heptyl-, Lauryl-* u. *Fenchylalkohol, α-Terpineol,* $C_6H_5 \cdot OH$, *Resorcinol, β-Naphthol, fl. Terpentineole, pine oil, Amylendichlorid,* $CH_2Cl \cdot CCl_3$, $CCl_2 = CCl_2$ zur Spinnlsg., deren Dampfdruck so hoch ist, daß sie sich während des eigentlichen Spinnprozesses nicht, sondern erst während der Nachbehandlung verflüchtigen. Die Mattierungsstoffe werden in Emulsion mit Türkischrotöl oder Triäthanolamin verwendet. (**A. P. 2 042 944** vom 22/7. 1930, ausg. 2/6. 1936.) Salzmann.

Henry Dreyfus, London, *Herstellung von Celluloseesterkreppfäden.* Die gegebenenfalls vorgezwirnten Fäden werden in gewissen Abständen vollständig oder oberflächlich verseift u. in einer Dampfatmosphäre oder in w. W. hochgezwirnt. (**F. P. 797 658** vom 13/11. 1935, ausg. 1/5. 1936. E. Prior. 27/11. 1934.) Salzmann.

Jorge Soler-Aznar, Spanien, *Erzeugung von Kreppeffekten auf Acetatseidefäden und -stoffen.* Die Behandlung erfolgt in einem Bad aus Oxypropionsäure (I) u. Methanol (II), I u. Propionsäuremethylester (III), Oxyäthylpropionat (IV) u. II oder IV u. III. Nach dem Färben kommen die Stoffe in ein Bad aus 10 Na_2CO_3, 10 Na-Perborat, 10 Seife u. 1000 W. bei 30°. (**F. P. 798 303** vom 26/11. 1935, ausg. 14/5. 1936. Span. Prior. 4/12. 1934.) Schindler.

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

Clayton G. Ball, *Mögliche Beziehungen zwischen den mineralischen Bestandteilen der Kohle und der Kohlebildungszeit.* Zusammenhang zwischen dem Auftreten von Kaolin u. Calcit in Kohlen u. der Zeit der Kohleablagerung. (Fuel Sci. Pract. **15**. 290—91. Okt. 1936. Urbana, Illinois.) Schuster.

G. Stadnikoff, K. Ssyskoff und **A. Uschakowa**, *Über die thermische Zersetzung der Huminsäuren.* (Vgl. C. **1935**. II. 1517. **1936**. I. 3807. II. 3036.) Der Verlauf der Umwandlung der Huminsäuren in den geolog. Zeitabschnitten ist wichtig für die Klärung der Frage nach der Entstehung der Steinkohlen. Um in dieser Hinsicht einen gewissen Anhalt zu erhalten, wurde der Zerfall der Huminsäuren (aus ukrain. Braunkohle) bei 125, 175, 225, 275, 300, 350 u. 375° untersucht u. dabei das Verh. der Carboxyl- u. Phenolhydroxylgruppen eingehend verfolgt. Die Huminsäuren wurden im N_2-Strom jeweils bis zur Gewichtskonstanz erhitzt, die sich bildende Kohlensäure quantitativ bestimmt u. die verbleibenden Umwandlungsprodd. in der angegebenen Richtung untersucht. Da die Phenolhydroxyde bis 350° überhaupt nicht abgespalten werden u. die Abspaltung der Carboxylgruppen auch bei 375° noch nicht beendet ist, kann die Temp. bei der Bldg. der Steinkohlen keine besondere Rolle gespielt haben. Die Steinkohlen müssen in Abwesenheit von Luft entstanden sein. Die Adsorption von $Ba(OH)_2$ wird bei den höher erhitzten Säuren verzögert, was durch kolloide Alterung der Substanz erklärt werden kann. (Brennstoff-Chem. **17**. 381—84. 15/10. 1936. Moskau.) Schuster.

Je. W. Rakowski und **L. A. Giljarowskaja**, *Oxydierte und unoxydierte Huminsäuren des Torfs.* Die Extraktion der Huminsäuren mit Alkalilsg. aus einem Torf (Niedermoor) in N_2-Atm. lieferte Huminsäuren mit 59,8% C, 5,2% H u. 3,0% OCH_3. Bei der Dest. in der Fischer-Retorte ergaben die Huminsäuren 16% H_2O, 0,8% Teer, 52,3% Halbkoks, 30,9% Gas u. Verluste. Eine Änderung der Eigg. der Huminsäuren bei ihrer Extraktion in Ggw. von O_2 ist unwahrscheinlich u. eine Unterscheidung zwischen „*Protohuminsäuren*“ u. *Huminsäuren* erscheint überflüssig. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] **6**. 768—70. 1935.) Schönfeld.

K. K. Apuschkin, *Koagulation und Peptisation der Huminsäure durch Phosphate.* I. Mitt. *Untersuchung der Koagulationsbedingungen von Ammoniak-Huminauszügen und die Verteilung von NH_3 und P_2O_5.* Die Unters. der NH_3-Huminauszüge aus Torf hat folgendes gezeigt: Die koagulierende Wrkg. der H_3PO_4 u. anderer starker Säuren (HCl, H_2SO_4, HNO_3) hängt ab vom p_H, welches die Stabilität der Huminauszüge im Zusammenhang mit der Neutralisation der negativen Ladung der OH′ herabmindert. Die peptisierende Wrkg. der Säureanionen ist geringfügig. Die Säurekoagulation der Huminauszüge ist durch Alkali reversibel. Die Koagulation durch Elektrolyte hängt ab von der Acidität des Mediums u. der Art des Kations, seiner Lage in der lyotropen Reihe u. der Fähigkeit zur Bldg. schwerlöslicher chem. Verbb. Die Reversibilität der Koagulation der Huminsäure hängt von der Natur des Kations ab. H_3PO_4 koaguliert die Huminsäure-NH_3-Lsg. bei einem etwa $NH_4H_2PO_4$ entsprechenden Punkte; die Bldg. swl. Phosphate beschleunigt die Koagulation. Unter gleichen Bedingungen der Acidität des Mediums u. Elektrolytkonz. tritt die Koagulation schneller ein in konz. Lsgg. bei raschem Zugießen der Elektrolyte. Zur Sedimentation der Humate ist ein Überschuß an H-Ionen über die zur Koagulation erforderlichen notwendig. Der Koagulationsverlauf stimmte überein mit den Titrationskurven. Die Filtration der Humate verläuft schwierig; sie hängt ab von der Dispersität des Humats, der Natur des Kations usw. Die rohen Humate enthalten 70—90% H_2O. Bei der Koagulation mit H_3PO_4 gehen 80—93% der H_3PO_4 in das Filtrat; im (ungewaschenen) Humat bleiben nur 7—20% der H_3PO_4 zurück, u. diese Menge ist proportional dem im Humat zurückbleibenden H_2O. Unter denselben Bedingungen bleiben im Humat 10—25% NH_3 zurück, während 75—90% NH_3 in das Filtrat übergehen. Die NH_3-Menge ist um 30 bis 50% größer, als vom W. zurückgehalten werden kann, d. h. das NH_3 wird von der Huminsäure trotz der großen zur Koagulation verwendeten Menge H_3PO_4 ($p_H = 2{,}0$) adsorbiert. Die Koagulation der NH_3-Huminsäureauszüge mit techn. H_3PO_4 unterliegt ähnlichen Regeln, aber die Umkehrbarkeit der Koagulation ändert sich, ebenso die Verteilung von P_2O_5 u. NH_3 im Humat u. Filtrat; sie werden zu 50% im Prod. zurückgehalten, u. bei höherer H_3PO_4-Zugabe u. höherer Acidität nimmt die Löslichkeit der Phosphate zu. Die techn. Herst. von *Humophosphaten* durch Koagulation der Huminsäure-NH_3-Auszüge wird erschwert durch die NH_3-Verluste im Filtrat u. die

Filtrationsschwierigkeiten. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **1**. 495—506. 1935.) Schönfeld.

R. A. Wener und **L. M. Oralnikowa**, *Die Zusammensetzung des Bitumens der Kohlen aus der Sumpfschicht von Tscheremechow.* Unters. des Bitumens A einer Sapropel-Humuskohle, mit Eigg. typ. Steinkohlen. Das mit A.-Bzl. extrahierte Bitumen wurde nacheinander mit PAe., Bzl., A., Chlf. u. A.-Bzl. extrahiert. Der PAe.-Extrakt (I) enthielt KW-stoffe u. O-Verbb. Zur Trennung von Harzstoffen wurde der Extrakt mit Silicagel behandelt u. dann das Gel mit PAe. (I), Bzl. (II) u. Chlf. (III) extrahiert. Der PAe.-Auszug war vaselinartig, VZ. 35,4. Die VZ. der mit Bzl. extrahierten Fraktion war 47,1, der mit Chlf. gel. 235,0. Der verseifbare Anteil dieser 3 Fraktionen hatte noch hohe AZZ. Die durch Verseifen von I erhaltenen Säuren hatten den F. 65—69°, SZ. 152, AZ. 20. Nach weiterer Reinigung über die Ca-Salze wurden hellgelbe Säuren vom F. 76—80°, SZ. 131, AZ. 0, JZ. 9,1 erhalten. Die Fraktion besteht aus gesätt. Fettsäuren der durchschnittlichen Zus. $C_{28}H_{56}O_2$. Aus dem Unverseifbaren von I gelang die Isolierung krystallin. KW-stoffe der Reihe $C_{24}H_{50}$ bis $C_{28}H_{58}$. Durch weitere Fraktionierung aus Aceton wurde der *KW-stoff* $C_{31}H_{64}$, F. 68°, isoliert. Melen war in der Fraktion nicht enthalten. Die vom Paraffin befreiten Ölanteile dürften cycl. Struktur haben. In der Fraktion II wurde die Ggw. von Fettsäuren $C_{24}H_{48}O_2$ nachgewiesen. Die Fraktion III (Chlf.-Extrakt aus Silicagel) besteht im verseifbaren Teil aus Fettsäuren der mittleren Zus. $C_{22}H_{44}O_2$, neben ungesätt. Fettsäuren. Die aus dem Bitumen mit Bzl., A. u. Chlf. isolierten Fraktionen enthielten hochmolekulare *Phenolcarbonsäuren.* Die Elementarzus. der Säuren zeigt, daß sie neben phenol. u. Carboxyl-O auch noch andersartig gebundenen O enthalten. Gezeigt wird, daß der Begriff der „VZ." für Steinkohlenbitumen nicht den Geh. an Estern wiedergibt, weil in ihnen auch Phenole, Anhydride u. Lactone enthalten sein können. Die aus dem Bitumen mit PAe. extrahierbaren Stoffe (33%) sind ein Gemisch gesätt. u. ungesätt. cycl. KW-stoffe (ca. 10%), Fettsäuren (~ 1,3%) u. festen hochmolekularen Paraffinen (~ 1,4%), Polyterpenen $(C_5H_8)_n$ (~ 1%) u. O-Verbb. (~ 8%). Der Rest besteht aus Oxysäuren. Die mit Bzl., A. u. Chlf. extrahierbaren Bitumenanteile bestehen aus hochmolekularen, unschmelzbaren Verbb. der Phenolcarbonsäurenreihe. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] **6**. 619—34. 1935.) Schönfeld.

Je. W. Rakowski, **D. N. Andrejewski** und **A. M. Kunin**, *Veränderung der aktiven Oberfläche von Moskauer Braunkohlen bei ihrer Oxydation.* Es wurde beobachtet, daß die Adsorption von J_2 an akt. Oberflächen durchaus nicht parallel zur Adsorption anderer Stoffe, namentlich von Gasen, verläuft. Zur Unters. gelangten eine Claritkohle (I), eine Duritkohle (II) u. eine fusitartige Braunkohle (Rußkohle) (III). Die Adsorptionsanalyse wurde gegen J_2, Methylenblau u. Phenol ausgeführt, u. zwar vor u. nach Oxydation der Kohleproben. Die akt. Oberfläche der 3 Kohlen vor(*a*) u. nach Oxydation (*b*) hatte folgende Größen: Gegen J_2 (*a*) I 165, II 191, III 64; (*b*) I 131, II 145, III 59,9. Gegen Phenol (*a*) I 36,6, II 36,5, II 30,02; (*b*) I 33,2, II 36,7, III 29,9. Gegen Methylenblau (*a*) I 75,0, II 87,6, III 47,5; (*b*) I 23,3, II 33,4, III 30,3. Nach den Verss. ist die Adsorptionsanalyse für die Unters. des Verh. der Kohlen bei der Oxydation gut verwendbar. Die Moskauer Kohlen zeigen hohes Adsorptionsvermögen, ein weit höheres als die anderen russ. Kohlen. Die akt. Oberfläche der 3 Kohlen war um so kleiner, je mehr O sie in der organ. M. enthielten. Die Duritkohle hatte die höchste akt. Oberfläche, die Rußkohle die kleinste. Die Rußkohle hatte, als oxydierte Kohle, eine sehr kleine akt. Oberfläche u. relativ hohe Selbstentzündungstemp. Bei der weiteren Oxydation änderte sich ihre akt. Oberfläche nur wenig. Bei der Durit- u. Claritkohle sank die akt. Oberflächengröße nach der Oxydation erheblich; die beiden Kohlen zeigen etwa gleiche Beständigkeit, was durch annähernd gleiche akt. Oberfläche der Kohlen vor u. nach Oxydation u. die gleiche Selbstentzündungstemp. bewiesen wird. Hohe Werte der akt. Oberflächen entsprechen tieferen Selbstentzündungspunkten. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] **6**. 593—604. 1935.) Schönfeld.

A. C. Fieldner, *Neueste Entwicklungen in der Kohleherstellung und Nutzbarmachung.* (Vgl. hierzu C. **1936**. I. 4100.) Bericht 1935. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook **1936**. 625—48.) Pangritz.

K. Y. King und **S. Y. Hsiung**, *Eine Untersuchung über die Backfähigkeit von Tatungkohle.* Von den drei Gefügebestandteilen: Glanz-, Matt- u. Faserkohle erwies sich nicht letztere als Ursache der geringen Backfähigkeit der Tatungkohle, sondern

der Anteil an Mattkohle. (J. chem. Engng. China **3**. 256—62. Sept. 1936. Sinyuan Fuel Res. Lab. National Geol. Survey of China.) Schuster.

W. J. Browning, *Die Zusammensetzung fester Abscheidungen aus häuslichen Kesselfeuerungen.* Unterss. an einem mit Koks u. einem mit Anthrazit befeuerten Boiler ergaben, daß Belästigungen durch Staubabgabe an die Atmosphäre nur bei Zentralheizungskesseln zu erwarten sind, wenn entweder der Schornstein zu kurz oder der Zug zu stark ist. (Fuel Sci. Pract. **15**. 284—86. Okt. 1936.) Schuster.

L. N. Plein und **J. B. Clark**, *Brennstoffbriketts.* (Vgl. hierzu Young u. Clark, C. **1936**. I. 3945.) Bericht 1935. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook **1936**. 649—61.) Pangritz.

G. Arrigo Olivieri, *Über die verschiedenen Arten von Schwelöfen für die Erzeugung von Leuchtgas in modernen Gasanstalten.* Besprechung der Vertikal-, Steil- u. Horizontalöfen. (Acqua e Gas **25**. 135—39. Juni 1936.) Consolati.

Walenty Dominik, *Das Problem der Leuchtgasentgiftung in Polen.* Nähere Besprechung des katalyt. Verf. der CO-Entfernung nach $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$. (Gaz i Woda **16**. 271—76. 1936.) Schönfeld.

O. Fuchs, *Die neuere Entwicklung der Waschverfahren für Gase.* Anwendungsgebiete der Waschverff. Physikal. Grundlagen. Gleichgewichte. Absorptionsgeschwindigkeit. Berechnung von Waschtürmen. Auswaschung von Bzl., H_2S, CO_2, SO_2. Ausgestaltung der App. (Dtsch. Licht- u. Wasserfach-Ztg. **1936**. 453—54. 8/10. Darmstadt.) Schuster.

M. Böhm, *Über die Gewinnung des Benzols in kleinen und mittleren Gasanstalten.* Die Teerwäsche des Gases zur Gewinnung von Bzl. u. Homologen ist auch für kleinste Anlagen am rentabelsten. (Acqua e Gas **25**. 139—40. Juni 1936.) Consolati.

H. Kalpers, *Bau und Einrichtung von neuzeitlichen Teerdestillationen.* Beschreibung verschiedener Bauweisen. (Teer u. Bitumen **34**. 237—41. 251—53. Juli 1936.) Cons.

W. Rakowski, **A. Peguschin** und **G. Filkow**, *Die Destillationsmethoden für carboidreiche und leichtverharzende Teere.* Vergleichende Verss. zur Darst. von Torfteer auf offenem Feuer u. Normaldruck, Dest. nach Entfernen der N-Stoffe, Dest. ohne W.-Dampf u. mit W.-Dampf usw. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] **6**. 750—57. 1935.) Schönfeld.

A. Jushilin, *Untersuchung der Methoden zur Entwässerung von Teeren und Zerstörung der Teeremulsionen.* Die Beständigkeit der Teer-W.-Emulsionen nimmt zu mit ihrem Staubgeh., namentlich bei einem Staubgeh. von über 2%. Der Teer aus Tscheljabinkohle kann durch Erwärmen auf 45° u. Stehenlassen auf 5—6% H_2O gebracht werden. Bei Moskauer Generatorteer gelingt die Entwässerung auf 2,5% durch Erhitzen im Autoklaven auf 110°. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] **6**. 757—68. 1935.) Schönfeld.

M. S. Nemzow, *Über die gekoppelte Hydrierung von Kresolen und Naphthalin.* Polemik gegen Kljukwin u. Mitarbeiter (C. **1935**. II. 3613). (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] **6**. 662—64. 1935.) Schönfeld.

I. I. Jeru, *Destruktive Hydrierung von Naphthalin und Tetralin.* II. (I. vgl. C. **1935**. I. 1642.) Bei der Naphthalinhydrierung im Autoklaven in Ggw. von Mo-Katalysatoren bei etwa 510° u. einem Anfangsdruck von 120 at erhält man etwa 50% bis 140° sd. Aromaten, bezogen auf das Endrk.-Prod. Dasselbe gilt für Tetralin u. einen Anfangsdruck von 100 at. Ohne Katalysatoren verläuft die Tetralinspaltung ähnlich wie mit Mo. Die Mo-Katalysatoren zeigten nur schwache Spaltwrkg. Kontinuierliche Hydrierung: In Ggw. von MoS_2 auf Al_2O_3 macht sich die Bldg. leichter Fraktionen erst oberhalb 550° bemerkbar u. bei weiterer Steigerung der Temp. auf 600—610° erreichen die Leichtfraktionen bis 70% der gesamten fl. Prodd. Anwendung so hoher Tempp. führt gleichzeitig zu starker Gasbldg., Vermehrung des Bzl. u. der Isomerisationsprodd. des Cyclohexans auf Kosten höhersd. Aromaten. Bei 560—570° bilden sich bei einmaligem Durchgang durch den Rk.-Raum 25% vom Rk.-Prod. an bis 140° sd. Fraktionen. Wirtschaftlicher ist es deshalb, bei Tempp. bis 570° zu arbeiten, bei größerer Geschwindigkeit u. wiederholter Hydrierung. Steigerung des Druckes begünstigt die Spaltung des Tetralins u. führt zur Anreicherung der Hydroaromaten. Druckerniedrigung steigert den Naphthalingeh. S begünstigt die Bldg. von Hydroaromaten in den niederen Fraktionen. MoS_2 auf Al_2O_3 ist ein schwacher Spaltkontakt, so daß hohe Tempp. angewandt werden müssen. Unter günstigen Rk.-Bedingungen ist ein Naphthalingeh. von 10% sowie Hydroaromatengeh. von 10% in den Fraktionen bis 180° unvermeidlich. Der Geh. an Naphthenen im Temp.-Gebiet des Toluols

ist anscheinend gering. In Ggw. inerter Stoffe ist die Tetralinspaltung selbst bei hohen Tempp. unzureichend. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] **6**. 831—42. 1935.) Schönfeld.

Je. I. Prokopetz und **W. N. Chadshinow**, *Hydrierung von Anthracen.* (Vgl. C. **1936**. II. 3381.) Die destruktive Hydrierung des Rohanthracens verläuft leicht in Ggw. von Mo-Katalysatoren; die Art der Endprodd. ist von den Rk.-Bedingungen abhängig. So erhält man bei etwa 480° u. einem Anfangsdruck von 100 at H_2 in Ggw. von MoS_3 ein rein aromat. leichtsd. Prod., während Erniedrigung der Temp. bis zu 400° u. Steigerung des Druckes auf 120 at zu einem stark naphthenhaltigen Prod. führt. Unter diesen wurden mono- u. bicycl. Naphthene u. auch vollgesätt. KW-stoffe gefunden, vom Kp. 270—275°. Diese Fraktion entsprach der Formel $C_{14}H_{24}$; sie wurde als ein Gemisch von *Perhydroanthracen* u. *Perhydrophenanthren* erkannt. Es wurde nun die Hydrierung von Anthracen bei Tempp. nahe 400° u. einem Arbeitsdruck von etwa 200 at in Ggw. von MoS_3 untersucht. Die Hydrierung des Anthracens verläuft unter diesen Bedingungen über *Tetra-* u. *Octo-* bis zum *Perhydroanthracen.* Die Hexa- u. Dekahydroverb. wurden nicht gefunden. Neben den hydrierten Anthracenen (Tetra- u. Octoverb.) bilden sich auch bedeutende Mengen fl. Prodd. Dasselbe beobachtet man bei der Bldg. des Perhydroanthracens. Der nichtsulfierbare Teil des Rk.-Prod. entspricht der Formel $C_{14}H_{24}$ u. ist ein Stereoisomeres oder ein Isomerengemisch des Perhydroanthracens (vgl. Ipatjew, Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **40** [1908]. 494). Die unerheblichen Mengen der unter 245° sd., bei einer Hydriertemp. von 350—380° gebildeten Rk.-Prodd. sind durch Spaltung des Perhydroanthracens gebildet worden. Bei 460° erleidet das Perhydroanthracen im Gemisch mit dem Prod. seiner weiteren Umwandlung völlige Spaltung zu einem gesätt. Prod., das zu 63,6% zwischen 45—150° sd. ($D.^{20}_4$ 0,8084, n_D^{22} = 1,4555); aus 122 g Ausgangsprod. wurden 51 g fl. Prodd. erhalten, während 71 g auf die Gasbldg. verbraucht wurden. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] **6**. 347—53. 1935.) Schönfeld.

B. L. Moldawski und **S. M. Wainstein**, *Hydrierung von Lignin.* Durch Hydrieren in Ggw. von Ligninteer u. MoS_2 gelingt es, das Lignin vollständig zu verflüssigen. Die fl., bis 300° sd. KW-stoffe (60% des Teers) bestehen aus aromat. u. hydroaromat. KW-stoffen. Die Ergebnisse beweisen die aromat. Struktur des Lignins. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] **6**. 656—62. 1935.) Schönfeld.

F. S. Lott und **G. R. Hopkins**, *Naturgas.* (Vgl. Kennedy u. Fowler, C. **1936**. I. 3946.) Bericht 1935. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook **1936**. 725—48.) Pangritz.

W. C. Edmister, *Thermodynamische Eigenschaften von Methan.* Auf Grund von neueren Literaturdaten werden für Methan innerhalb des Bereiches von 1—120 at u. — 70—200°, die Werte für C_p, C_p—C_v, Joule-Thomson-Koeff., Entropie u. Enthalpie berechnet u. tabellar. u. graph. wiedergegeben. (Ind. Engng. Chem. **28**. 1112—16. Sept. 1936. Whitning, Ind., Standard Oil Co.) J. Schmidt.

V. Fischer, *Zerlegung eines Methan-Äthan-Propangemisches.* Die Zerlegung eines aus Erdgas durch wiederholte Fraktionierung gewonnenen Gemisches aus CH_4, C_2H_6 u. C_3H_8 erfolgt in einer besonderen Rektifikationsanlage. Es wird gezeigt, welchen Einfluß hierbei die Menge u. Zusatz des Rücklaufs für ein bestimmtes Gasgemisch auf die Temp. im Kühler sowie auf die Kälteleistung u. zuzuführende Wärme haben. Druckverminderung im Kühler beeinflußt diese Werte ebenfalls. Sollen alle denkbaren Betriebsfälle rechner. behandelt werden, so wäre hierzu noch die bisher fehlende Kenntnis der Gleichgewichtsisobare der Gemische notwendig. (Z. ges. Kälte-Ind. **43**. 146—52. 1936.) Drews.

B. H. Sage und **W. N. Lacey**, *Phasengleichgewichte in Kohlenwasserstoffsystemen.* XVI. *Löslichkeit von Methan in vier leichten Kohlenwasserstoffen.* (XV. vgl. C. **1936**. II. 2832.) Es werden die Löslichkeiten von Methan in *n-Pentan, n-Hexan, Cyclohexan* u. *Bzl.* in der aus den früheren Arbeiten bekannten Weise untersucht, u. die DD. der Methanlsgg. tabellar. u. graph. mitgeteilt. Sie liegen alle unter der früher für Methanlsgg. in Krystallöl gefundenen D.D. Die DD. der Methan-Bzl.-Lsgg. zeigten nur eine geringe Abnahme der Löslichkeit von Methan in Bzl. mit steigender Temp. an. (Ind. Engng. Chem. **28**. 1045—47. Sept. 1936. Pasadena, Cal., California Inst. of Technology.) J. Schmidt.

P. W. Putschkow, *Entschwefelung der leichten Fraktionen von Ischimbajewerdöl in kontinuierlichen Anlagen.* (Vgl. C. **1936**. II. 3333.) Die Entschwefelung der Bzn.-

u. Leuchtölfraktion mit 0,618% u. 1,659% S in einer kontinuierlichen Anlage mit MoS_2 auf Silicagel wurde bei verschiedenen Tempp., H_2-Drucken u. Geschwindigkeiten untersucht. Die Bzn.-Fraktion kann bei 400° u. 25 at auf 0,1% S entschwefelt werden, die Leuchtölfraktion auf 0,125% S bei 400° u. Drucken von 50 at u. darüber. Ausbeute an entschwefelten Prodd. 96—99 Vol.-%, H_2-Verbrauch 0,25—0,30 Gew.-%, Gasausbeute 1,5—2 Gew.-%. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] **6**. 852—60. Okt. 1935.) Schönfeld.

G. R. Hopkins, *Naturgasbenzin.* (Vgl. hierzu Shea, C. **1936**. I. 4236.) Bericht 1935. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook **1936**. 749—59.) Pangritz.

A. D. Petrow und **W. I. Gnjubkin**, *Über die chemische Zusammensetzung des Crackbenzins aus Torfteer der Dubrowaianlage.* Das Torf-Spaltbenzin war sehr reich an Aromaten, namentlich in der Toluol- u. Xylolfraktion. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] **6**. 723—29. Sept. 1935.) Schönfeld.

Martin Geißler, *Beitrag zur Schwefelsäureraffination von Braunkohlenbenzin.* Nach einem kurzem Überblick über das Gebiet der Braunkohlenverschwelung und einer Zusammenfassung der Beobachtungsergebnisse anderer Forscher über die H_2SO_4-Raffination des Braunkohlenbenzins teilt Vf. das Resultat eigener Unterss. mit. Zwei Bzn.-Fraktionen I (Kp. 90—95°) u. II (Kp. 125—130°) wurden, eine jede für sich, nacheinander mit 60-, 70-, 80-, 90- u. 96%ig. H_2SO_4 bei 10—15° behandelt (Arbeitsweise nach Ruhemann, C. **1931**. I. 2559). Untersucht wurden die entstandenen Kondensations- u. Polymerisationsprodd., ferner wurden S-Geh., JZ. u. die Verluste bestimmt (Tabellen). 60—70%ig. H_2SO_4 ist nur wenig wirksam (wirkt nur wenig polymerisierend auf die ungesätt. KW-stoffe usw.), 80%ig. Säure bewirkt schon erhebliche Senkung des S-Geh., 90%ig. noch stärkere Senkung des S-Geh. u. der JZ. Die schließlich aus beiden Fraktionen entstandenen S-freien, hochsd. Öle ($Kp._{16}$ 110—115° bzw. $Kp._{15}$ 140 bis 150°), deren Kennzahlen in einer Tabelle zusammengestellt sind, wurden untersucht. Durch Fraktionierung wurden zwei KW-stoffe $C_{14}H_{22}$ u. $C_{15}H_{24}$ isoliert, die gegenüber Halogen gesätt. waren u. sich in Sulfosäuren überführen ließen. Bei der Spaltung mit Bleicherde (Frankonit) trat bei 200° ziemlich rasche Depolymerisation ein. Konstant sd. Fraktionen wurden nicht erhalten, immerhin bestanden sie (Verh. gegenüber Halogen) aus gesätt. u. aromat. KW-stoffen. Durch Behandlung mit konz. H_2SO_4 konnte eine Trennung erreicht werden: Der in H_2SO_4 unl. Teil (etwa die Hälfte) erwies sich in dem einen Fall als ein Heptan (2-Methylhexan?), im anderen als ein Octan (2-Methylheptan oder n-Octan?). Der in H_2SO_4 unl. Teil beider Fraktionen war Toluol. Die Bldg. der tiefsd. Prodd. in diesem Prozeß ist demnach kein reiner Depolymerisationsvorgang. Daneben entstanden H-ärmere höhermolekulare Prodd. (Zus. des Hauptanteils $C_{21}H_{30}$—$C_{21}H_{32}$). Um festzustellen, ob die Spaltung von Polymerisaten aus cycl. Olefinen mit Bleicherde zu aromat. u. paraffin. KW-stoffen führt, wurden an Methylcyclohexen u. Limonen gleichlaufende Verss. angestellt. Aus $\Delta^{1,2}$-Methylcyclohexen (mit gleichem Vol. n-Hexan verd.) wurden bei Behandlung mit 90%ig. H_2SO_4 neben Methylcyclohexanol u. Schwefelsäureestern 20% n. polymerisierte KW-stoffe (davon 50% dimer, 10% trimer, 35% höher polymerisiert) erhalten. Das dimere Methylcyclohexen ergab bei der Spaltung mit Frankonit bei 200° einerseits Methylcyclohexan, andererseits H-ärmere, höhere Polymere; Toluol trat n i c h t auf. Monomeres Methylcyclohexen ergab bei der gleichen Behandlung ohne Entw. von Gas gleichzeitig Methylcyclohexan, dimeres Methylcyclohexen u. H-ärmere höhere Polymerisate, k e i n Toluol. Bei der Spaltung von dimerem Limonen trat tiefgreifendere Zers. ein, anscheinend vorwiegend zu gesätt. u. aromat. KW-stoffen. Die Befunde an dem Methylcyclohexenpolymerisat machen es unwahrscheinlich, daß cycl. Olefine an der Bldg. der beiden untersuchten Kondensationsprodd. aus den Bzn.-Fraktionen beteiligt sind; es muß vielmehr Kondensation zwischen aliphat. Olefinen u. aromat. KW-stoffen (Toluol) stattgefunden haben. Bei Kondensation von $\Delta^{2,3}$-Octen mit Toluol (mittels 90%ig. H_2SO_4) entstand denn auch ein hochsd. Öl, das zur Hälfte aus dem KW-stoff $C_{15}H_{24}$ bestand, der in Zus. u. Eigg. dem aus der Bzn.-Fraktion II isolierten sehr nahekommt. Bei der Spaltung ergab das Öl ebenfalls Toluol u. Octan. (Braunkohlenarch. **43**. 1—10. 1935. Berlin, Techn. Hochschule.) Pangritz.

Shunzo Tsuneoka und **Yoshio Murata**, *Über die Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff unter gewöhnlichem Druck.* XXVII. *Untersuchungen über die Ni-Co- bzw. Co-Legierungskatalysatoren.* (XXVI. vgl. C. **1936**. I. 2663). Für die Herst. der Skelettkontakte ist wesentlich, daß die Metallschmelze wirklich homogen ist, was nur im Hochfrequenzofen, nicht im Tammann-Ofen erreicht werden konnte. Mit im

Hochfrequenzofen erschmolzenem Kontakt aus 1 Ni, 1 Co u. 2 Si konnte aus dem Vers.-Gas (CO + 2 H_2) eine Bzn.-Ausbeute von 130 ccm/cbm erzielt werden. Ein Zusatz von Mn erwies sich schädlich, da er die Hydrierungswrkg. gegenüber der Polymerisation hemmte. Ein Co-Si-Kontakt war schlechter als der Ni-Co-Si-Kontakt. Seine Optimalausbeute wurde bei 230° mit 88 ccm/cbm erreicht bei einer Korngröße von unter 1,2 mm; bei einem Korn unter 0,074 mm war die Ausbeute schlechter. Eine Vorbehandlung des Katalysators mit H_2 war schädlich. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **30**. 1—14. [Orig.: dtsch.] J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **39**. 267 B—278 B. Aug. 1936. Kyoto, Inst. of Physical a. Chemical Research. [Nach Dtsch. Ausz. ref.]) J. Schm.

Shunzo Tsuneoka und **Yoshio Murata**, *Über die Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff unter gewöhnlichem Druck.* XXVIII. *Untersuchungen über die Ni-Legierungskatalysatoren.* (XXVII. vgl. vorst. Ref.) Es werden vergleichende Verss. mit Ni-Legierungsskelettkontakten (Ni-Al, Ni-Si, Ni-Mn-Si, Ni-Fe-Al) mitgeteilt. Der beste ist der Ni-Co-Si (1 : 1 : 2)-Kontakt. Der Ni-Si-Kontakt arbeitet bei tieferen Tempp. als der Co-Si-Kontakt, leistet aber weniger. Ni-Al gibt viel Methan, so daß er 240—250° gut zur Methanherst. verwendet werden kann. Eine Vorbehandlung mit H_2 ist bei Tempp. unter 450° günstig, während eine solche für die anderen Kontakte keine besonderen Wrkgg. ergab. Im allgemeinen stieg die Ausbeute etwa mit fallender Korngröße der Kontakte (Ausnahme Ni-Fe-Al). (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **30**. 15—29. [Orig.: dtsch.]. J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **39**. 267 B—278 B. Aug. 1936. [Nach Dtsch. Ausz. ref.]) J. Schmidt.

Shunzo Tsuneoka und **Yoshio Murata**, *Über die Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff unter gewöhnlichem Druck.* XXIX. *Einfluß der Rohrweite und der Schichtlänge des Katalysators.* (XXVIII. vgl. vorst. Ref.) Ausbeute, Gaskontraktion u. Eigg. des Bzn. werden von der Anordnungsweise des Kontaktes im Rk.-Rohr (Rohrweite u. Schichtlänge) beeinflußt. Für 10 g Kontakt war eine Rohrweite von 13 mm die günstigste. Verkleinert man die Rohrweite, so werden mehr gasförmige KW-stoffe gebildet u. auch die Flüchtigkeit des fl. Bzn. nimmt zu. Ähnlich wirkt sich auch eine Verkürzung der Schichtlänge aus, die für ein Rohr von 13 mm optimal 23 cm beträgt. Weitere Rohre erfordern längere Kontaktschichten. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **30**. 30—39. Aug. 1936. [Orig.: dtsch.]) J. Schmidt.

Yoshio Murata und **Shunzo Tsuneoka**, *Über die Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff unter gewöhnlichem Druck.* XXX. *Einfluß der Kontaktmenge auf die Reaktion.* (XXIX. vgl. vorst. Ref.) Es wurde die Bzn.-Synthese über Co-Ni-Si-Skelettkontakten in Abhängigkeit von der Kontaktmenge bei gleichbleibender Gasgeschwindigkeit untersucht. Die optimale Menge betrug bei einem 8 mm weiten Rohr 20 g, bei einem 13 mm weitem Rohr nur 10 g. Größere Kontaktmengen führen zu stärkerer Hydrierung des Bzn. u. weitergehender Polymerisation. Daneben nehmen CO_2 u. die gasförmigen KW-stoffe zu. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **30**. 40—51. Aug. 1936. Kyoto, Inst. of Physical a. Chemical Research. [Orig.: dtsch.]) J. Schmidt.

Yoshio Murata, **Saburo Ishikawa** und **Shunzo Tsuneoka**, *Über die Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff unter gewöhnlichem Druck.* XXXI. *Einfluß der Gasströmungsgeschwindigkeit auf die Reaktion.* (XXX. vgl. vorst. Ref.) Es wurde der Einfluß der Gasgeschwindigkeit zwischen 0,5 u. 15 l/Stde. untersucht. Das Optimum liegt bei 41 Stdn. Durch Änderung der Gasgeschwindigkeit wird die Optimaltemp. wenig, stärker aber der Ablauf der chem. Rkk. beeinflußt. Unterhalb der optimalen Gasgeschwindigkeit nimmt die Bzn.-Ausbeute (bei konstant gehaltener Gasgeschwindigkeit) bei gesteigerter Kontaktmenge ab. Ebenso nimmt sie ab, wenn man bei konstanter Kontaktmenge den Gasdurchsatz erniedrigt. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **30**. 52—59. Aug. 1936. Kyoto, Inst. of Physical a. Chemical Research. [Orig.: dtsch.]) J. Schmidt.

D. N. Wyrubow, *Dieseltreibstoffe.* Übersicht über die Gewinnung, Eigg. u. Anwendungen. (Sozialist. Wiederaufbau Wiss. [russ.: Ssozialistitscheskaja Rekonstrukzija i Nauka] **1935**. Nr. 10. 58—74.) Klever.

A. H. Redfield, *Asphalt und verwandte Bitumina.* (Vgl. hierzu C. **1936**. I. 3949.) Bericht 1935. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook **1936**. 775 bis 788.) Pangritz.

Halley T. Gaetz, *Wasserhelle Kohlenwasserstoffe aus Trinidadasphalt.* Durch Lsg. mit PAe., nachfolgende Dest. im Hochvakuum u. Raffination mit H_2SO_4 u. NaOH werden wasserhelle Öle erhalten, deren Eigg. beschrieben werden. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer **15**. 313—17. Aug. 1936.) Consolati.

B. Rentsch, *Zeitgemäße technische und wirtschaftliche Probleme des Straßenbaues.* Hinweise auf noch zu klärende Fragen des Straßenbaus. (Teer u. Bitumen **34**. 295—97. 10/9. 1936. Berlin.) Consolati.

Hans Kresse, *Zur Chemie des Straßenbaus.* Die Zerfallserscheinungen von Straßenbelägen verschiedenster Art werden kolloid- u. capillarchem. erklärt. (Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. **36**. 615—18. 5/8. 1936. Köln.) Consolati.

Hans Lenhard, *Wie läßt sich das Verhältnis der Kornabstufung des Teersplitts in eine feste Beziehung zur Bindemittelmenge bringen?* Um das Verhältnis der Kornabstufungen des Teersplitts zur Bindemittelmenge eindeutig festlegen zu können, müssen systemat. Erfahrungswerte über Teerzusatz, Kornaufbau, Mineralart, Viscosität, Einbauzeit, Einbaumenge, Deckenstärke u. Verkehrsstärke gesammelt werden. (Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. **36**. 671—74. 26/8. 1936. Trier.) Consolati.

Eymann, *Grundsätzliches zum Bau von bituminösen Decken auf Reichsautobahnen.* Die strengen Anforderungen, die an Bitumensorten gestellt werden, die zum Einbau auf Reichsautobahnen gelangen, sowie die hierbei gemachten Erfahrungen sind wertvoll für den gesamten deutschen Straßenbau. (Teer u. Bitumen **34**. 298—300. 10/9. 1936. Kassel.) Consolati.

W. S. Davey, *Kautschuk und Bitumen für Straßendecken.* Neuere Vers.-Ergebnisse — insbesondere über Gemenge von Kautschuk in Pulverform u. Naturasphalt u. die damit bisher erzielten Erfolge. (India Rubber J. **92**. Nr. 14. 5—6. 3/10. 1936.) Riebl.

Emilio Gola, *Die Einflüsse der Bodeneigenschaften auf die Festigkeit des Unterbaus.* Eingehende Schilderung unter Zugrundelegung mathemat. Berechnungen. (Asfalti, Bitumi, Catrami **8**. 241—44. Sept. 1936.) Consolati.

W. T. Palwelew, *Colorimetrische Methode zur Bestimmung von Huminsäuren.* Modifikation der Methode von Sven Oden (Die Huminsäuren, S. 135 [1919]), unter Anwendung einer Standardkohle an Stelle des Merckschen Huminsäurepräparates zum Vergleich. Eine Einwaage der zu untersuchenden Kohle von 0,1 g wird mit 100 ccm 0,1-n. KOH 1 Stde. gekocht; Filtrieren in einen 500 ccm-Meßkolben. Nochmaliges Kochen des Rückstandes mit 50 ccm 0,1-n. KOH usw. Die zur Colorimetrie verwendete Lsg. darf nur strohgelb gefärbt sein. Vergleichslsg.: 1—5 g Standardkohle werden mit 800 ccm 1%ig. NaOH 1 Stde. auf dem W.-Bade erhitzt, zu 1 l aufgefüllt u. stehengelassen. 200 ccm der Fl. werden filtriert, das Filtrat wird mit 20%ig. HCl angesäuert. Die ausgeschiedenen Huminsäuren werden nach Auswaschen usw. gewogen, nach Best. ihres Aschengeh. wird der Huminsäuregeh. der Standardkohle berechnet. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] **6**. 770—72. 1935.) Schönfeld.

G. E. Hall und **H. J. Hodsman**, *Apparat zur Bestimmung des Schmelzverhaltens von Kohlenasche.* Beschreibung eines Ofens, in dem Prüfkegel zum Schmelzen gebracht werden. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **55**. Trans. 151—52. 29/5. 1936. Leeds, Univ.) Schuster.

A. Jäppelt, *Zur Frage der Aschenbestimmung von Vergasungsrohstoffen.* Veraschungsverff. in einer W.-Dampfatmosphäre bzw. in einer Luft-Dampfatmosphäre. Unterschiede gegenüber der n. Veraschung an der Luft. Die Unterschiede steigen im allgemeinen mit dem S-Geh. des Brennstoffs an. Die nach den neuen Methoden gefundenen Aschenwerte ermöglichen die Aufstellung einer einwandfreien Aschenbilanz. (Braunkohle **35**. 783—86. 24/10. 1936. Freiberg i. Sa., Staatl. Braunkohlenforsch.-Inst., Techn. Vers.-Anstalt „Reiche Zeche" d. Chem. Abt.) Schuster.

K. Kling und **B. Więcławek**, *Chemische Untersuchungen von Erdgas.* V. *Über die Bestimmung der niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffe in verflüssigtem Erdgas.* (IV. vgl. C. **1935**. I. 2289.) In Anlehnung an die App. von Podbielniak (C. **1933**. I. 3972) wurde ein App. konstruiert, welcher in kürzerer Zeit u. in einfacherer Weise die Fraktionierung u. Best. der KW-stoffe auszuführen gestattet. Er ist angepaßt auf die techn. Best. von *Propan, Iso-* u. *n-Butan* in den üblichen Sorten von verflüssigtem Erdgas welche in Polen unter dem Namen „Gazol" u. „Eteryna" gehandelt werden. (Przemysł Chem. **20**. 132—37. 1936. Warschau, Techn. Hochschule.) Schönfeld.

W. B. Kay, *Dichte von Kohlenwasserstoffgasen und -dämpfen.* Für eine Reihe von Gasgemischen aus KW-stoffen u. Dest.- u. Spaltbenzinen wurden experimentell die P-V-T-Daten ermittelt. Aus den Abweichungen von den Gesetzen für die idealen Gase konnte unter Zugrundelegung des Theorems der übereinstimmenden Zustände, wie es für reine Verbb. gilt, für die KW-stoff-Gemische ein „Pseudokrit. Punkt" errechnet u. eine allgemeine anwendbare Ableitung für diesen Punkt gegeben werden.

Aus der Lage des „Pseudokrit. Punktes" kann auch die Zus. verschiedener Gas- oder Dampfgemische von gleichem Mol.-Gew., hinsichtlich ihres Geh. an paraffin. oder aromat. Verbb. ermittelt werden. Die paraffin. Verbb. weisen die niedrigsten, die aromat. Verbb. die höchsten krit. Drucke u. Tempp. auf. Schließlich wird ein Diagramm mitgeteilt, aus dem die pseudokrit. Daten für Öle von mittlerem Mol.-Gew. bis zu etwa 400 entnehmbar sind. (Ind. Engng. Chem. **28**. 1014—19. Sept. 1936. Whitning, Ind., Standard Oil Co.) J. Schmidt.

E. Kaulin, M. Neiman und **A. Serbinov**, *Prüfung über die Entflammbarkeit von Dieseltreibstoffen in Stahlbomben.* In einer näher beschriebenen Apparatur wurden die Induktionsperioden bei der Selbstentzündung von Schwerölen unter Anfangsdrucken bis zu 30 at u. Anfangstempp. bis 600° ermittelt. — Bei Surakhan-Gasöl beträgt die Induktionsperiode bei 440° u. unter einem Druck von 21 at 7,4 Millisek. Die gleichen Verss. werden mit Gemischen von *Ceten* u. *Mesitylen* durchgeführt. Eine Tabelle zeigt die Induktionsperioden derartiger Gemische. Diese Perioden lassen sich in Beziehung zu denen der Dieseltreibstoffe bringen. Ein sogen. „Cetenwert" zeigt dieses Verhältnis an. (Techn. Physics USSR. **3**. 3—15. 1936.) Drews.

General Electric Co. Ltd., London, und **Herbert Lee Wood**, Erith, Kent, England, *Aufbereitung von Feinkohle* (Korngröße bis zu etwa 1,6 mm) in einer Trübefl., die schwerer als die Kohle, dagegen leichter als die abzutrennende Berge ist. Die Kohle wird in einen Behälter, zweckmäßig in Spitzkastenform, eingetragen, in welchem durch Einführung von W. an der schrägen Wand eine derart geringe Aufwärtsbewegung des W. (20 cm je Min.) vorhanden ist, daß die Bergeteilchen allmählich untersinken. Die zum Tragen der Kohleteilchen erforderliche Trübe wird aus den in der Schwebe befindlichen Bergeteilchen gebildet. (**E. P. 443 837** vom 1/8. 1934, ausg. 2/4. 1936.) Geiszler.

Heetor Hardy, Belgien, *Herstellung von Briketts.* Bei dem Verf. des Hauptpat. soll dem körnigen Halbkoks noch ein Zusatz von über 40% feuchter oder trockner, fetterer oder magerer Kohle, als sie zur Schwelung verwendet wird, oder auch ein mineral. Zuschlag zur Bindung des *S*, wie $CaCO_3$, *Dolomit*, Fe_2O_3, gegebenenfalls zusammen mit *Steinkohle* oder *Braunkohle* vor der Brikettierung zugesetzt werden. (**F. P. 44 852** vom 17/4. 1934, ausg. 24/4. 1935. Belg. Priorr. 14/10. 1933, 23/1. u. 20/3. 1934. **Zus. zu F. P. 679 494; C. 1933. II. 4376.**) Dersin.

Otto Reynard und **Frank Ford Tapping**, London, *Brikettierung von Kohle.* Man stellt eine Emulsion durch Einrühren von Mineral- oder Teeröl in eine wss. Abkochung von Getreidemehl, die mit Wasserglaslsg. u. einer Lsg. eines Krystalloids, z. B. *NaCl*, Na_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3, versetzt ist, her u. vermischt die Emulsion mit einer Mischung von zerkleinerter Kohle u. 5—7½% *Pech* oder 3—5% *Petroleumasphalt.* Anschließend wird das Gemenge erhitzt u. brikettiert. (**E. P. 446 761** vom 8/11. 1934, ausg. 4/6. 1936.) Dersin.

Physical Chemistry Research Co., V. St. A., *Schwelverfahren. Bituminöse Kohlen, Schiefer, Torf, Bitumina* u. dgl. werden in einem Ofen von kreisrundem Querschnitt mittels runder, an einer endlosen Kette befestigter Scheiben vorwärts bewegt u. allmählich in Zonen von Schweltemp. befördert, in denen die Entgasung erfolgt, während die flüchtigen Prodd. durch Rohre aus dem Ofenkanal abgeleitet u. einem Teerkühler zugeführt werden. Durch Einleiten von W.-Dampf in den heißesten Teil des Ofens, z. B. bei 900°, kann eine Hydrierung der Schwelprodd. bewirkt werden. (**F. P. 798 544** vom 21/2. 1935, ausg. 19/5. 1936.) Dersin.

Soc. Gén. de Fours à Coke (Systemes Lecocq) Soc. an., Belgien, *Schwelung von Ölschiefer.* In einem senkrechten Ofen, in dem 8 Schwelkammern um einen zentralen Schacht angeordnet sind, wird Ölschiefer, der auf eine Korngröße von etwa 40 mm gebrochen ist, in den beheizten Kammern mittels eines sich drehenden, zentralen Schneckenrohres abwärts bewegt u. dabei auf 450—650° erhitzt. Durch Löcher in dem Schneckenrohr werden die flüchtigen Dest.-Prodd. abgeführt. Während der Schwelung wird eine Berührung der Dämpfe mit dem O_2 der Luft verhindert, um eine Oxydation zu vermeiden. Die im ersten Stadium der Dest. entwickelten, an CO_2 u. H_2S reichen Gase können gesondert abgeführt werden, um den S-Geh. der Dest.-Prodd. zu vermindern. (**F. P. 800 234** vom 3/1. 1936, ausg. 30/6. 1936.) Dersin.

Horace William Frank Gifford, London, *Destillation von Kohle-Ölmischungen.* Feinkohle wird mit etwa der halben Gewichtsmenge Öl fein vermahlen, das aus einer Mischung von Schwelteeröl u. rohem Erdöl besteht u. zu ⅙ unter 200°, zu ½ zwischen

200 u. 360° u. zu $^1/_3$ über 360° sd. Bestandteile enthält. Das Kohle-Ölgemisch wird dann bis auf Koks abdest. Man erhält eine hohe Ausbeute an Leicht- u. Mittelölen. Das Destillat wird fraktioniert, u. die von 200—360° sd. Fraktion wird über einen auf 250—300° erhitzten Katalysator geleitet, der aus mit $AlCl_3$ getränktem, porösem Bauxit besteht. Dadurch wird eine Spaltung unter Bldg. niedrig sd. Destillate erzielt. (**E. P. 445 728** vom 24/11. 1934, ausg. 14/5. 1936.) Dersin.

John Swallow, Sheffield, England, *Destillation von mit Öl angepasteter Kohle.* In einer geneigten, um ihre Achse drehbaren Zylinderretorte, die sich in einem Ofengehäuse befindet u. von außen heizbar ist, wird ein Gemisch von KW-stofföl u. in diesem fein verteilte Kohle dest. Die Zylinderretorte wird auf Tempp. unterhalb Rotglut so erhitzt, daß das tiefer liegende Ende heißer wird als das höher liegende. Das Kohle-Ölgemisch wird in die Retorte an dem höher liegenden Ende eingeführt, aus dem auch die dampfförmigen Dest.-Prodd. einer Kondensationsvorr. zugeführt werden. Der Rückstand wird an dem h., tiefer liegenden Ende ausgetragen. Die Retorte ist im Innern, wenigstens an ihrem oberen Ende, der Länge nach u. im Umkreis durch Flansche in Zellen unterteilt, so daß eine gute Durchmischung des Durchsatzgutes gewährleistet ist. Die Beimischung von Luft ist während des Einsetzens u. Austragens zu vermeiden. (**E. P. 452 702** vom 16/3. 1936, ausg. 24/9. 1936.) Probst.

Michael Munteanu, London, *Herstellung kolloidaler Brennstoffe durch Spalten von Kohle-Ölgemischen.* Kohle-Ölgemische werden unter Druck u. ständigem Zermahlen in mehreren hintereinandergeschalteten ringförmigen Spaltkammern gespalten. Die entstehenden dampfförmigen Spaltprodd. werden aus den einzelnen Kammern abgezogen u. wie üblich fraktioniert. Der Rückstand wird in einer gesonderten, beheizten Kammer unter Zermahlen zwischen 2 schnell rotierenden Scheiben entspannt. In den ringförmigen Kammern sind besondere Zermahlungsvorr. vorgesehen, durch die das Rk.-Gut in den sich drehenden Kammern gleichzeitig einer Zentrifugalkraft unterworfen wird. Diese Mahlvorr. bewirken in den senkrechten Kammern aber, im Gegensatz zum ähnlichen Verf. des E. P. 427558 (C. **1935**. II. 2163), keine Weiterbewegung des Rk.-Gutes. Diese wird allein durch die Zuführungspumpen erzielt. Das als Rückstand anfallende Kohle-Ölgemisch ist völlig homogen u. neigt nicht zum Absetzen, da die Kohlepartikelchen in ihm nur eine Korngröße von 0,001 μ aufweisen. (**E. P. 451 341** vom 3/11. 1934, ausg. 3/9. 1936.) J. Schmidt.

Universal Oil Products Co., Chicago, Ill., V. St. A., *Verkoken von Kohle-Ölgemischen.* Feste verkokbare Stoffe wie Kohle werden mit Mineralölen angeteigt, in einer Rohrschlange hoch erhitzt u. darauf in einer Verkokungszone, die von unten beheizt wird, verkokt. Die aus dieser Zone entweichenden Dämpfe werden fraktioniert u. das anfallende Rücklaufkondensat wird zum Anteigen der Kohle mit verwendet oder der Kohlepaste vor oder nach dem Erhitzen zugesetzt. (**Holl. P. 38 084** vom 4/10. 1933, ausg. 15/5. 1936.) J. Schmidt.

British Coal Distillation Ltd., **Richard Doughty Hardy**, **Clifford Machen** und **Eric Harold George Aram**, London, *Behandlung fester kohlenstoffhaltiger Rückstände der Verkokung.* Der h. Koks wird nach seiner Entleerung einem Waschprozeß unterworfen, um Fremdbestandteile wie Schiefer, Ton o. dgl. zu entfernen. Der so gereinigte Koks wird im Gegenstrom zu frisch ankommendem h. Koks geführt, so daß der letztere gekühlt, während der erstere durch Verdampfung der Feuchtigkeit getrocknet wird. Eine Vermischung findet während des Wärmeaustausches zwischen den beiden Koksströmen nicht statt. (**E. P. 450 214** vom 7/1. 1935, ausg. 6/8. 1936.) Hauswald.

Henri Philipon, Frankreich, *Betrieb von Gaserzeugern.* In Gaserzeugern, die zur Erzielung fl. Schlacke eingerichtet sind, führt man mit der Kohlebeschickung noch Stoffe ein, wie Fe-Abfälle, u. bläst mit einem auf 200—600°, vorteilhaft auf 400—600°, erhitzten W.-Dampf-O_2-Gemenge, wobei Si-haltiges Roheisen, gegebenenfalls Ferrosilicium, anfällt. Statt dessen kann man Beschickungen benutzen, die als Schlacke Zement, insbesondere Al_2O_3-Zemente, ergeben. Daneben entsteht das übliche Gasgemenge aus CO u. H_2. (**F. P. 803 293** vom 11/3. 1936, ausg. 26/9. 1936. It. Prior. 21/12. 1935.) Nitze.

Woodall-Duckham (1920) Ltd., und **Arthur Thomas Kent**, London, *Mischgas.* Zur Erzeugung eines Gemisches von *Koksofengas* u. *Wassergas* in unterbrochen betriebenen Vertikalkammern, wobei je zwei Kammern durch eine Leitung verbunden sind, wird in eine am Ende der Garungszeit befindliche Kammer von unten W.-Dampf eingeblasen u. das gebildete *Wassergas* in den oberen Teil der anderen, noch im Verkokungsstadium befindlichen Kammer eingeleitet, so daß sich das *Koksofengas* u. das

Wassergas mischen. In dieser Weise werden die Kammern abwechselnd betrieben. (**E. P. 445 638** vom 21/2. 1935, ausg. 14/5. 1936.) Dersin.

Woodall-Duckham (1920) Ltd. und **George James Jackson**, London, *Mischgas*. Zur Erzeugung eines Gemisches von *Koksofengas* u. *Wassergas* in unterbrochen betriebenen Vertikalkammern wird in einer Kammer Kohle verkokt u. in einer daneben gelegenen aus Koks u. W.-Dampf *Wassergas* erzeugt. Das Wassergas wird teils in den oberen Gasraum, teils unten in die Koksofenkammer eingeführt, um eine innige Mischung der Gase herbeizuführen u. um Gasansammlungen innerhalb der Kohlencharge zu verhindern. (**E. P. 445 639** vom 25/2. 1935, ausg. 14/5. 1936.) Dersin.

Arthur Robert Griggs, Surrey und **George Wightman Wallace**, London, *Herstellung von Doppelgas* durch vollständige Vergasung fester Brennstoffe, wobei die Entgasung der Kohle im oberen Teil u. die Vergasung des Kokses durch abwechselndes Heißblasen u. Gasen im unteren Teil des Gaserzeugers erfolgt, dad. gek., daß ein Kern von Koks, nicht kokender Kohle oder stückiger Kokskohle unabhängig von der eigentlichen Beschickung in diese eingebracht wird, so daß ein Teil des h. Wassergases unmittelbar in den Kern eintreten kann u. die Entgasung der den Kern umgebenden Beschickung begünstigt. Das Mischgas kann sowohl mittels des für die Kernbeschickung angeordneten zentralen Rohres, das von dem Hauptbeschickungsrohr umgeben ist u. bis unterhalb der Beschickungshöhe des Gaserzeugers reicht, als auch aus dem Gassammelraum des Gaserzeugers oder aus beiden nach der Tauchvorlage abgeführt werden. (**E. P. 452 538** vom 17/8. 1935, ausg. 24/9. 1936.) Hausw.

Arthur L. Smyly, Chicago, Ill., V. St. A., *Oxydieren von metallischem Eisen*. Zur Herst. einer Gasreinigungsmasse zum Entfernen von H_2S aus Leuchtgasen wird fein gemahlenes Fe-Pulver mit Trägermaterialien, z. B. Asbestfasern, Mineralwolle u. dgl., vermischt u. mit belüftetem W. besprüht. Das W. wird unter dem Bett der Mischung abgezogen u. im Kreislauf geführt, bis die gewünschte Oxydation des Fe beendet ist. (**A. P. 2 045 807** vom 2/11. 1933. ausg. 30/6. 1936.) Horn.

Arthur L. Smyly, Chicago, Ill., V. St. A., *Herstellung von Eisenoxyd*. Fe in fein gemahlenem Zustand wird in W. aufgeschlämmt. In die wss. Suspension wird Luft eingeblasen, wodurch sich auf der Oberfläche der einzelnen Körnchen ein Ferri-Ferro-Hydroxyd bilden soll, das sich im W. suspendiert. Von Zeit zu Zeit wird das metall. Fe abgezogen u. in einem neuen Arbeitsgang weiterbehandelt. Das Eisenoxydprod. läßt man absitzen u. oxydiert es gegebenenfalls weiter. Es soll in erster Linie als Gasreinigungsmasse zum Entfernen von H_2S aus Leuchtgas dienen. (**A. P. 2 045 808** vom 2/11. 1933, ausg. 30/6. 1936.) Horn.

Friedrich Krupp Akt.-Ges., *Reinigung von Gasen, insbesondere Generatorgasen*. Die Gase werden zunächst h. entstaubt u. entschwefelt, dann unmittel- oder mittelbar gekühlt u. schließlich einer Feinreinigung, z. B. unter Verwendung von Filtern (Holzwolle, engmaschiges Metallgewebe, das mit Öl befeuchtet ist o. dgl.), unterworfen. Zur Entschwefelung wird alkal. Eisenoxydhydrat, dem gegebenenfalls Soda zugesetzt wird, verwendet. (**F. P. 803 303** vom 12/3. 1936, ausg. 28/9. 1936. D. Prior. 26/3. 1935.) Hauswald.

P. K. Sakmin, U. S. S. R., *Abscheidung von Benzol aus Hochofengasen*. Die Abscheidung erfolgt durch Ausfrieren in vier paarweise arbeitenden Kühl- u. Wärmeaustauschrohren, wobei das Ausfrieren im Innern der Rohre erfolgt, während das Auftauen in dem ersten Rohrenpaare durch Umspülung dieser mit Ofengasen, im zweiten Rohrenpaare dagegen durch Umspülen mit fl. NH_3 durchgeführt wird. (**Russ. P. 47 402** vom 4/5. 1933, ausg. 30/6. 1936.) Richter.

Phillips Petroleum Co. (Delaware), übert. von: **Harry E. Drennan**, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Gewinnung von Teersäuren aus alkalischen Waschlaugen*. Man behandelt teersäurehaltige, alkal. Waschlaugen mit Amylalkohol, Butylalkohol oder höheren Alkoholen, in denen die teersauren Salze l. sind, entfernt die teersauren Salze aus dem Alkohol durch Waschen mit W. u. setzt nach Entfernung des W. die Teersäuren aus ihren Salzen durch überhitzten W.-Dampf in Freiheit. (**A. P. 2 048 784** vom 13/7. 1934, ausg. 28/7. 1936.) Probst.

Barrett Co. (New Jersey), New York, N. Y., übert. von: **Edward H. Ellms**, Fairlawn, N. J., V. St. A., *Destillation von Kokereiteer*. In Rohrschlangen vorgeheizter Teer wird durch direkte Berührung mit h., aus dem Dest.-App. abziehenden Gasen u. Öldämpfen von seinen leichter flüchtigen Bestandteilen getrennt u. gelangt als Halbpech in den Dest.-App., wo er mit im Gleichstrom befindlichen, aufgeheizten Koksofengasen durch Versprühen in innige Berührung gebracht u. auf hochschm. Pech

(F. nicht unterhalb 149°) abgetrieben wird. Dieses wird in einer besonderen Vorr. mit einer Schwerölfraktion ($D.^{25}$ zwischen 1,14 u. 1,22) vermischt, so daß ein Pech mit hohem Geh. an freiem C (12—35%) entsteht. Die Schwerölfraktion wird der Kolonne entnommen, in welcher der Teer vorgeheizt u. von seinen leichter sd. Bestandteilen abgetrennt wird. (**A. P. 2 030 575** vom 10/6. 1931, ausg. 11/2. 1936.) Probst.

Julius Schmidlin, Basel, Schweiz, *Destillation von Rohanthracen und ähnlich hochsiedenden, gegebenenfalls hochschmelzenden Stoffgemischen* in Fraktionierkolonnen unter beliebigem Druck, dad. gek., daß mittels einer regelbaren, in mehrere Zonen unterteilten Außenheizung der Kolonne die Tempp. der Mantelwand zunächst auf die Anfangssiedetemp. des *Rohanthracens* bzw. des hochsd., gegebenenfalls hochschm. Stoffgemisches eingestellt u. hierauf gemäß dem im Verlaufe der Fraktionierung erfolgenden natürlichen Anstieg der Tempp. im Innern der Kolonne in den verschiedenen Zonen entsprechend abgestuft von Hand oder selbsttätig geregelt werden. (**D. R. P. 633 812** Kl. 12 o vom 9/1. 1929, ausg. 8/8. 1936.) Probst.

Soc. Industrielle des Carburants et Solvants, Frankreich (Seine), *Hydrierung von Kohlenwasserstoffen aller Art.* In einem Metallrohr, das von außen oder von innen auf Tempp. zwischen 150 u. 220° heizbar ist, befinden sich Metallspiralen oder Metalldrahtnetzrollen, die als Träger für poröse Metalle dienen. Den porösen Metallnd. auf den Trägerkörpern erzeugt man durch Überleiten u. nachfolgende Zers. metallorgan. Verbb., wie *Nickeltetracarbonyl, Eisen-, Kobaltcarbonyl, Bleitetraäthyl*, organ. Verbb. des *Sn, Zn, Si*, oder dadurch, daß man die zuvor durch Erhitzung oxydierten Füllkörper in eine *Nickelhydratpaste* einkleidet, der man *Nitrate* des *Ag, V, Co, Cd* oder ihrer Legierungen einverleibt hat. Die mit der Paste überzogenen Trägermetalle werden vor ihrer Verwendung 40—60 Stdn. lang zwischen 240 u. 280° mit trockenem H_2 reduziert. Die so vorbereiteten Kontaktstoffe finden z. B. bei der Hydrierung von Teeren, Mineralölen, Bzl.-KW-stoffen, Naphthalin, Anthracen u. a. Verwendung. (**F. P. 792 507** vom 5/10. 1934, ausg. 4/1. 1936.) Probst.

International Hydrogenation Patents Co., Liechtenstein, übert. von: **I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Kohlehydrierung.* Die Kohle wird entweder mit wss. Lsgg. von l. Verbb. des Fe oder Co oder beider, besonders der zweiwertigen Metalle, (z. B. Halogenide oder Sulfate) imprägniert, oder mit fein verteiltem metall. Fe (Schwamm-Fe oder aus Fe-Carbonyl abgeschiedenes oder aus Fe-Oxyd reduziertes Fe) gemischt u. außerdem mit einer Base, besonders Alkali in gel. Form versetzt. Am besten wird die Kohle zuerst mit einer Lsg. von NaOH oder Na_2CO_3 imprägniert u. dann mit den Katalysatoren versetzt. (**F. P. 793 108** vom 23/7. 1935, ausg. 16/1. 1936. D. Priorr. 27/7. 1934 u. 12/1. 1935. **Aust. P. 23 639/1935** vom 23/7. 1935, ausg. 2/7. 1936. D. Prior. 27/7. 1934. **N. P. 56 918** vom 18/9. 1935, ausg. 10/8. 1936.) Kindermann.

International Hydrogenation Patents Co., Vaduz, Liechtenstein, übert. von: **I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Spaltende Hydrierung von Kohle, Torf, Holz, Pech u. dgl.* Die Katalysatoren werden in den Ausgangsstoffen in Ggw. einer solchen Menge W. verteilt, daß man einen homogenen Brei erzielt. Die W.-Menge beträgt 57—80% des Gewichts des festen Rohstoffs. Die Verteilung erfolgt bei Tempp. oberhalb 50°; aus dem Brei wird vor dem Hydrieren das W., z. B. durch Erwärmen, wieder entfernt. Vor dem Verdampfen des W. kann man eine solche Menge Schweröl zusetzen, daß man nach der Entwässerung eine Paste von geeigneter Konsistenz erhält. Zweckmäßig verwendet man im W. kolloidal verteilte Katalysatoren. Man erzielt eine bessere Wrkg. des Katalysators bzw. benötigt kleinere Mengen (0,1—1%), außerdem tritt geringere Asphaltbldg. auf. Bas. Bestandteile der Rohstoffe, welche die katalyt. Wrkg. beeinträchtigen, werden durch Zusatz von Säuren neutralisiert. (**F. P. 777 119** vom 11/8. 1934, ausg. 12/2. 1935. **E. P. 431 435** vom 24/7. 1934, ausg. 1/8. 1935. **Aust. P. 19 038/1934** vom 24/8. 1934, ausg. 17/10. 1935. Alle: D. Prior. 29/8. 1933.) Kindermann.

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Rodleben b. Roßlau (Erfinder: **Wilhelm Rittmeister**, Dessau), *Hydrierung oder Aufspaltung von Kohlen, Kohledestillaten, Teeren, Kresolen, Mineralölen, Destillationsrückständen u. dgl.* mittels H_2 unter Druck bei erhöhten Tempp. (400—500°), dad. gek., daß man als Katalysatoren Fll. verwendet, die durch Vereinigung von Sulfiden der Metalle der 6. Gruppe (besonders Mo, W) mit starken primären oder sekundären organ. Basen erhalten werden. — Man löst die Sulfide z. B. in *Cyclohexylamin* oder *Piperidin* oder *Octadecylamin* unter Er-

wärmen. Hierbei können geringe Mengen S zugesetzt werden. (D. R. P. 611 922 Kl. 12 o vom 3/6. 1932, ausg. 9/4. 1935.) Kindermann.

International Hydrogenation Patents Co. Ltd., Liechtenstein, *Druckhydrierung kohlenstoffhaltiger Stoffe.* Man heizt den Druckbehälter vor der Hydrierung kohlenstoffhaltiger Stoffe mittels eines h. Gases, vorzugsweise H_2, das durch indirekte Berührung mit h. H_2 in einem Röhrenwärmeaustauscher erhitzt worden ist. Die erforderliche Wärme wird durch teilweise Verbrennung von H_2 in Ggw. von Kontaktstoffen unter Druck in einem kleinen zwischen dem Autoklaven u. dem Wärmeaustauscher befindlichen Behälter erzeugt. Durch Vorheizung der C-haltigen Ausgangsstoffe u./oder des Hydriergases in dem Wärmeaustauscher mittels h. H_2, Verbrennungsgase oder W.-Dampf wird der Autoklav auf der für die Rk. erforderlichen Temp. gehalten. (F. P. 798 750 vom 6/12. 1935, ausg. 25/5. 1936. D. Prior. 8/12. 1934.) Probst.

Co. de Béthune, Frankreich (Pas-de-Calais), *Hydrierung von Ölen.* Man hydriert *Teeröle* in einem zylindr. Ringraum, der sich im Innern eines druckfesten Rohres befindet u. durch 2 konzentr. Rohre gebildet wird. Hydriergas u. Teeröle werden getrennt vorgeheizt. Das Hydriergas wird innerhalb des druckfesten Mantelrohres u. außerhalb des äußeren konzentr. Rohres, das Teeröl durch das innere konzentr. Rohr dem mit Kontaktstoffen angefüllten Ringraum zugeleitet, wo die Umsetzung in Dampfform oder in fl. Phase erfolgt. Auf diese Weise wird eine Überhitzung des Ringraumes durch die von innen u. außen vorgenommene Temp.-Regelung vermieden. (F. P. 800 254 vom 4/4. 1935, ausg. 1/7. 1936.) Probst.

International Hydrogenation Patents Co. Ltd., Vaduz, Liechtenstein, *Spaltende Hydrierung von Mittelölen*, die merkliche Phenolmengen enthalten. Man trennt die Öle durch Dest. in 2 Fraktionen, Kp. bis 275° u. Kp. 275—325°. Die erstere wird einer gemäßigten Hydrierung (200 at, 400°, Mo-Zn-Kontakt) unterworfen, so daß die Phenole völlig hydriert werden u. das Prod. phenolfrei ist; man trennt die niedriger sd. Anteile (bis 190°, etwa 30%) ab. Hierauf werden die höher sd. Anteile bei 500—550° hydriert. Die hochsd. Fraktion Kp. 275—325° wird bei 400° u. 200 at über W-Sulfid hydriert, wobei ein S- u. phenolfreies Prod. entsteht, das zu wesentlichem Teil unter 100° sd. (F. P. 796 443 vom 17/10. 1935, ausg. 7/4. 1936. D. Prior. 19/10. 1934.) Altp.

International Hydrogenation Patents Co. Ltd., *Druckhydrierung von Mittelölen oder von höher siedenden Kohlenwasserstoffgemischen.* Man erhöht, ohne die üblichen Temp.- u. Druckbedingungen wesentlich zu ändern, die Ausbeute an H_2-reichen Prodd. im Siedebereich der Ausgangsstoffe durch die Anwendung S-haltiger Katalysatoren von stark hydrierender Wrkg., z. B. Sulfiden der Metalle der 6.—8. Gruppe des period. Systems, insbesondere des Mo, W, Cr, U oder Re, u. durch Zusatz von ca. 0,5—15% bas. reagierender Stoffe, z. B. NH_3, Pyridinbasen oder Alkalien, K_2CO_3, Li_2CO_3. Gasförmige oder fl. Basen werden vorteilhaft zusammen mit dem Hydriergas in den Autoklaven eingeführt. Die Arbeitstempp. liegen etwa zwischen 420 u. 480°, die Drucke werden oberhalb 50 at gehalten. (F. P. 793 227 vom 1/8. 1935, ausg. 20/1. 1936. D. Prior. 2/8. 1934.) Probst.

International Hydrogenation Patents Co. Ltd., Vaduz, Liechtenstein, *Spaltende Hydrierung phenolreicher Mittelöle.* Man trennt die Öle in 2 Partien, z. B. 30 u. 70 Teile, läßt die kleine Menge bei 420° u. 180 at H_2-Partialdruck über MoO_3-ZnO sich umsetzen, wobei ein zu 30% niedrig sd. Anteile enthaltendes phenolfreies u. olefinfreies Prod. anfällt. Die hieraus abgetrennten höher sd. Anteile werden bei 200 at u. 420° über WS_2 zusammen mit den vorerwähnten 70 Teilen geleitet; das Prod. enthält 65% niedrig sd. Anteile. (F. P. 800 229 vom 3/1. 1936, ausg. 30/6. 1936. D. Prior. 5/1. 1935.) Altp.

South Metropolitan Gas Co., **Harold Stanier** und **Ronald Leet**, London, England, *Hydrierung von Teerölen.* An die im Hauptpatent beschriebene Vorr. kann man unmittelbar, ohne Temp.-Erniedrigung, eine der üblichen Rk.-Kammern anschließen, wobei letztere so groß gewählt sind, daß im Gegensatz zu der 1. Rk.-Vorr. die M. nicht in turbulenter Bewegung ist. (E. P. 441 509 vom 23/10. 1934, ausg. 26/2. 1936. Zus. zu E. P. 418 235; C. 1935. I. 1905.) Altpeter.

Petroleum Rectifying Co. of California, Los Angeles, übert. von: **William Woelflin**, Long Beach, Cal., V. St. A., *Zerstören von Öl-Wasseremulsionen.* Bei Öltransportschiffen ergibt sich oft die Notwendigkeit, auf der Rückfahrt die Öltanks mit W. zu füllen. Hierdurch bilden sich mit den Ölresten Emulsionen, die als solche nicht als Abwässer in die Flüsse abgeleitet werden dürfen. Zur Zerstörung dieser Emulsionen wird in sie nach Zugabe eines Demulgierungsmittels, wie öllösliche Ca- oder Mg-Seifen, ein Gas eingeleitet, wodurch eine Trennung in eine ölreiche Emulsion u. W. erzielt

wird. Die ölreiche Emulsion wird in einem Absetzgefäß vom Gas befreit u. darauf mit Hilfe eines elektr. Feldes weiter in Öl u. W. zerlegt. (**A. P. 2 047 989** vom 16/9. 1933, ausg. 21/7. 1936.) J. Schmidt.

L. I. Slonim und **J. S. Beklemyschew**, U. S. S. R., *Brechen von Mineralölemulsionen.* Die Emulsionen werden mit hochfrequenten elektr. Strömen behandelt. (**Russ. P. 47 387** vom 26/7. 1935, ausg. 30/6. 1936.) Richter.

Tretolite Co., Webster Groves, übert. von: **Melvin de Groote**, S. Louis, Mo., V. St. A., *Brechen von Öl-Wasseremulsionen.* Als Demulgierungsmittel werden Kondensationsprodd. von *„Oxyoctadecadiensäure"* oder Ketofettsäuren mit zweibas. Säuren des Typus $(CH_2)_n$—$(COOH)_2$, wo n = 5—8 ist, verwendet. „Oxyoctadecadiensäure" wird durch Oxydation von *Octadecadiensäure* bei 125—135° u. etwa 3—5 at gewonnen u. weist eine Zus. von $C_{18}H_{32}O_3$ bis $C_{18}H_{32}(OH)_2O_2$ auf. Als Ketofettsäuren sind die Ketosäuren der höheren Fettsäuren wie *Ketooxystearinsäure*, erhalten durch Oxydation von Ricinolsäure unter Zusatz von Leinsamenöl oder Perillaöl bei 120—135° u. 1—5 at, geeignet. An Stelle der obengenannten zweibas. Säuren kann man die Kondensation oder Veresterung auch mit zweibas. Säuren durchführen, wie man sie durch Kondensation von Ricinolsäure mit Oxalsäure erhält. Auch entsprechende Kondensationsprodd. von Oxalsäure (Phthalsäure, Maleinsäure) mit Ölsäure oder Oxystearinsäure können mit Ketofettsäuren oder Oxyoctadecadiensäure verestert u. verwendet werden. Es kann auch je 1 Mol Ketofettsäure mit 1 Mol Glycerin oder Polyglycerin u. 1 Mol der zweibas. Säuren, bei 125—135° in Ggw. von trockenem HCl-Gas u. unter Durchleiten von CO_2 verestert werden. (**A. PP. 2 052 281** u. **2 052 282** vom 21/12. 1935, ausg. 25/8. 1936.) J. Schmidt.

Tretolite Co., Webster Groves, übert. von: **Melvin de Groote**, St. Louis, Mo., V. St. A., *Brechen von Öl-Wasseremulsionen.* Als Demulgierungsmittel werden Ester der *Heptylsäure* (Önanthsäure oder deren Isomere) mit Alkoholen, insbesondere aber mit Oxyfettsäuren, wie *Ricinolsäure*, *Oxyhendecensäure*, *Oxyoctadecandiensäure*, verwendet. (Vgl. auch A. P. 2 052 281; vorst. Ref.) (**A. P. 2 052 283** vom 21/12. 1935, ausg. 25/8. 1936.) J. Schmidt.

Tretolite Co., Webster Groves, übert. von: **Melvin de Groote**, St. Louis, Mo., V. St. A., *Brechen von Öl-Wasseremulsionen.* Als Demulgierungsmittel werden Ester aus höheren Fettsäuren (*Harzsäuren*, *Abietinsäure*, *Naphthensäuren*, aus Erdöl gewonnene Sulfonsäuren) mit mehrwertigen Alkoholen, wie *Glycerin*, *Äthylenglykol*, *Di-* u. *Triglycerin*, verwendet. Die Veresterung kann in Ggw. von trockenem HCl-Gas vorgenommen werden, oder man setzt die chlorierten Alkohole (Chlorhydrine) mit den Säuren um oder stellt aus den Säuren mit Hilfe von Schwefelchlorid die Säurechloride her, die dann mit den Alkoholen gekuppelt werden. (**A. P. 2 052 284** vom 24/1. 1936, ausg. 25/8. 1936.) J. Schmidt.

Standard Oil Co. of California, San Francisco, übert. von: **Frank L. Maker**, Berkeley, Cal., V. St. A., *Destillieren.* Bei der fraktionierten Dest. von Fll., insbesondere bei der *Petroleumdest.* werden die am Boden der Kolonne anfallenden schwer sd. Bestandteile gesammelt u. nach dem Prinzip des Thermosyphon oder mit Hilfe von unter Druck eingeführtem Gas oder Dampf über einen Röhrenerhitzer im Kreislauf mit einer solchen Geschwindigkeit geführt, daß eine Verkrustung bzw. Verkokung an den Innenwandungen der Rohre vermieden wird u. die in ihnen sich bildenden Dämpfe in die Dest.-Kolonne gelangen. (**A. P. 2 031 610** vom 25/4. 1932, ausg. 25/2. 1936.) E. Wo.

Ohio Oil Co., Findlay, O., übert. von: **Arthur J. Slagter** und **Charles W. McKay**, Tulsa, Okla, V. St. A., *Mineralöldestillation.* Mineralöle werden stufenweise nacheinander in mehreren Kesseln dest. Die entweichenden Dämpfe aus den einzelnen Kesseln werden zunächst überhitzt u. dann in Fraktionierkolonnen fraktioniert. (**A. P. 2 048 973** vom 4/12. 1931, ausg. 28/7. 1936.) J. Schmidt.

J. I. Tschulkow und **S. J. Bolko**, U. S. S. R., *Entschwefeln von Mineralöldestillaten.* Die Destillate werden mit Alkalihypochloriten unter gleichzeitigem Einleiten von Cl_2 behandelt u. mit W. gewaschen. (**Russ. P. 47 388** vom 31/10. 1935, ausg. 30/6. 1936.) Richter.

Standard Oil Co., Whiting, Ind., übert. von: **William H. Bahlke**, Hammond, und **Walter G. Whitman**, Whiting, Ind., V. St. A., *Spaltverfahren.* Rohöl wird vorgewärmt, in einer Rohrschlange unter Druck auf Spalttemp. erhitzt u. in einen Verdampfer geleitet, aus dem die Dämpfe in eine Fraktionierkolonne u. aus dieser in einen Kühler gelangen. Um aus dem Bodenöl der Kolonne, das zu der Spaltschlange zurückgeführt wird, schwer spaltbare u. unter den Spaltbedingungen dampfförmige Anteile

abzutreiben, wird W. als Kühlfl. u. das Bodenöl eingeführt u. hier verdampft. Durch die mit großer Heftigkeit entwickelten Dampfblasen werden die unerwünschten Anteile mit abgetrieben. (**A. P. 2 037 674** vom 18/12. 1930, ausg. 14/4. 1936.) Dersin.

Standard Oil Co. (**Indiana**), Chicago, Ill., V. St. A., *Spaltverfahren*. Rohöl wird zunächst in Bzn. (**A**), Zwischenkondensat (**B**, End-Kp. etwa 340—375°) u. Rückstand (**C**) fraktioniert. **B** wird bei etwa 485—535° u. etwa 14 at unter Gewinnung von etwa 20% Bzn. gespalten. **C** wird bei 435—475° unter Bldg. von etwa 10% Bzn. gespalten. Dieses Bzn., gegebenenfalls unter Vermischung mit **A**, wird einer Aromatisierung unterworfen. Ein Zwischenkondensat aus den Spaltprodd. von **C** wird mit **B** gemeinsam weiterbehandelt. (**Ind. P. 22 434** vom 16/12. 1935, ausg. 1/8. 1936.) J. Schmidt.

Sinclair Refining Co., New York, übert. von: **Edward W. Isom**, Scarsdale, N. Y., V. St. A., *Spaltverfahren*. Gasöl wird in der Dampfphase bei Tempp. oberhalb 500° gespalten u. nach Zumischung von auf über 650° erhitztem Wasserstoff oder W.-Dampf in eine Verkokungskammer geleitet. Die Verkokungskammer wird mit einem Schweröl beschickt, so daß das Gemisch von Spaltprodd. u. h. Gasen durch eine Koksschicht u. eine darüber lagernde Öl- u. Pechschicht hindurch muß. Die aus der Verkokungskammer entweichenden Dämpfe werden wie üblich fraktioniert. (**A. P. 2046 749** vom 1/5. 1930, ausg. 7/7. 1936.) J. Schmidt.

William T. Hancock, Lond Beach, Cal., V. St. A., *Spaltverfahren*. Mineralöle werden zunächst ohne Spaltung verdampft. Aus den Dämpfen wird ein Rücklaufkondensat gewonnen, das gespalten u. mit den Dest.-Dämpfen vereinigt wird. Die nach Abscheidung des Rücklaufkondensates verbleibenden Dämpfe werden durch ein Filter mit Fullererde geleitet u. fraktioniert kondensiert. Das in dieser Zone anfallende Rücklaufkondensat wird über Fullererde in einer gesonderten Spaltzone gespalten, u. die gebildeten Spaltdämpfe werden in die Fraktionierkolonne für die Dämpfe der Dest.- u. der 1. Spaltzone vor Passieren des Fullererdefilters eingeführt. (**A. P. 2 048 546** vom 29/6. 1932, ausg. 21/7. 1936.) J. Schmidt.

Universal Oil Co., übert. von: **Jean Delattre Seguy**, Chicago, Ill., V. St. A., *Spaltverfahren*. Mineralöl wird in einer Spaltschlange bei etwa 425° u. 35 at gespalten, unter Entspannung auf etwa 10 at in eine Rk.-Kammer übergeführt u. hier in Dämpfe u. fl. Rückstand (**I**) zerlegt. Die Dämpfe werden in einer Fraktionierkolonne ebenfalls bei etwa 10 at in Rücklauföl (**II**) u. Dämpfe getrennt. Diese Dämpfe werden dann in einer 2. Fraktionierkolonne bei etwa 2 at in Bzn. u. Rücklauföl (**III**) zerlegt. **I** wird unter Entspannung auf etwa 2 at nochmals in Dämpfe u. Rückstand in einem Flashverdampfer zerlegt u. die anfallenden Dämpfe in einer 3. Fraktionierkolonne in Bzn. u. Rücklauföl (**IV**) getrennt. Die Rücklauföle (**II, III, IV**) werden getrennt voneinander bei etwa 490° u. 20 at, 580° u. 10 at, bzw. 510° u. 15 at gespalten u. die Rk.-Prodd. in den Flashverdampfer eingeleitet. Nach den Ausführungsbeispielen werden 55 bis 68% Bzn. mit einem Bzl.-Äquivalent von 50 erhalten. (**A. P. 2 050 467** vom 22/8. 1930, ausg. 11/8. 1936.) J. Schmidt.

McColl-Frontenac Oil Co., Ltd., Montreal, übert. von: **James A. Wales**, Westmount, Canada, *Spaltverfahren*. Mineralöl wird in einer Verdampfungszone in Dämpfe u. Rückstand (**I**) zerlegt. Die Dämpfe werden bei etwa 460° u. 10 at gespalten u. die Spaltprodd. in 2 Fraktionierkolonnen in 2 Rücklauföle (**II, III**) u. Bzn. zerlegt. **III** wird bei etwa 500° u. 42 at erneut gespalten u. unter Vermischung mit **I** u. **II** in eine weitere Behandlungszone eingeleitet, wo etwa 460° u. etwa 10 at aufrechterhalten werden. Die Spaltprodd. aus dieser Zone werden in einer Verdampfungszone in Dämpfe, die in die 1. Fraktionierkolonne eingeleitet werden, u. Rückstand zerlegt, der aus dem System entfernt wird. Nach dem Beispiel werden 55% Bzn. mit einer Octanzahl von 69 erhalten. (**A. P. 2 050 986** vom 12/4. 1935, ausg. 11/8. 1936. Can. Prior. 2/4. 1935.) J. Schmidt.

Leland A. Dubbs, Los Angeles, Cal., V. St. A., *Spaltverfahren*. Mineralöl u. ein in Öl suspendierter Katalysator ($AlCl_3$, NiO) werden getrennt voneinander auf die gewünschte Spalttemp. erhitzt u. nach Vermischung miteinander durch ein elektr. beheiztes Kohlewiderstandsrohr geleitet. Zusätzlich können noch h. Gase, wie N_2, CO_2, durch das Kohlerohr geleitet werden. (**A. P. 2 051 471** vom 16/3. 1932, ausg. 18/8. 1936.) J. Schmidt.

Carl Heinrich Borrmann, Essen, *Spaltverfahren*. Mineralöle werden in einer Erhitzerschlange gespalten u. die Spaltprodd. in einer Rk.-Kammer entspannt. Gleichzeitig wird in die Rk.-Kammer ein Kühlöl oben tangential eingeführt, so daß die Innenwand der Rk.-Kammer, in der gleichzeitig eine Trennung der Prodd. in Dämpfe u.

Rückstand erfolgt, ständig mit einer Ölschicht bedeckt ist. (**D. R. P. 635 080** Kl. 23b vom 1/1. 1929, ausg. 10/9. 1936.) J. Schmidt.

Philipps Petroleum Co., übert. von: **Malcolm P. Youker**, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Mineralölspaltung.* Man leitet ein Gemisch von normalerweise gasförmigen u. fl. KW-stoffen unter Druck durch ein auf hohe Temp. von 800—1000° F erhitztes Rohrsystem, das in einem Ofen der unmittelbaren Einw. h. Verbrennungsgase ausgesetzt ist. Anschließend wird das Gut in einem 2. Rohrsystem auf Spalttemp. in einem Teilstrom der h. Verbrennungsgase erhitzt, bevor es einem Verdampfer zugeführt wird. Man kann auch den vom Hauptstrom der Verbrennungsgase abgeleiteten Teilstrom noch durch Zusatz k. Gase, z. B. Luft, abkühlen, bevor es den Spaltrohren zugeleitet wird. (**A. PP. 2 035 036** vom 18/6. 1931 u. **2 035 037** vom 29/2. 1932, beide ausg. 24/3. 1936.) Dersin.

Phillips Petroleum Co., übert. von: **Malcolm P. Youker**, Bartlesville, Okla, V. St. A., *Spaltverfahren.* Mineralöl wird unter Druck in Rohren gespalten, die Spaltprodd. werden unter teilweiser Entspannung zunächst in Rohren gekühlt, die von k. Luft umströmt werden, u. dann in einem Verdampfer unter vollständiger Entspannung in Dämpfe u. Rückstand zerlegt. Für die Kühlung der h. Spaltprodd. ist eine neuartige Vorr. vorgesehen. (**A. P. 2 051 325** vom 16/2. 1933, ausg. 18/8. 1936.) J. Schmidt.

Charles L. Newport und **Herbert C. Smith**, Los Angeles, Cal., V. St. A., *Auskleidung für Spaltretorten, Destillations- und Fraktionieranlagen.* Um die genannten Vorr. vor Korrosionen zu schützen, werden sie mit einem Mörtel aus 50 Teilen Portlandzement, 33,3 Teilen einer porösen Erde, wie Steinwolle (mineral wool) u. 16,7 Teilen Diatomeenerde ausgekleidet. (**A. P. 2 033 644** vom 15/9. 1933, ausg. 10/3. 1936.) J. Schmidt.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Roland B. Day**, Chicago, Ill., V. St. A., *Raffination von Leichtölen.* Benzine werden in der Dampfphase mit einer nichtwss. Lsg. von Metalloxyden oder Chloriden behandelt, deren Sulfide in HCl unl. sind, wie $CuCl_2$. Die aus den Metalloxyden u. dem S der Benzine gebildeten Sulfide werden durch Oxydation mit Luft wieder zu Oxyden umgesetzt u. gegebenenfalls durch Lösen der Oxyde in HCl wieder in die Chloride übergeführt. Um die Brauchbarkeit der Raffinationsmittel zu verlängern, kann man den Bzn.-Dämpfen auch direkt etwas Luft u. HCl zusetzen. (**A. P. 2 051 939** vom 27/2. 1931, ausg. 25/8. 1936.) J. Schmidt.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Jacque C. Morrell**, Chicago, Ill., V. St. A., *Raffination von leichten Spaltdestillaten.* Diese werden in der Dampfphase mit einer wss. Lsg. von H_2SO_4 u. einer organ. Base, wie Amine, Imine, Anilin, Pyridin, Picolin, Lutidin, Collidin oder deren Sulfaten behandelt. Z. B. wird eine Lsg. von 40% H_2SO_4, 30% Sulfanilsäure u. 30% W. verwendet. (**A. P. 2 049 016** vom 24/9. 1931, ausg. 28/7. 1936.) J. Schmidt.

M. M. Oscherowa, U. S. S. R., *Katalysatoren der Eisengruppe, insbesondere für die Benzinsynthese.* Die in bekannter Weise durch Fällung der Nitrate mit K_2CO_3 erhaltenen Metalloxyde, die z. B. aus Ni-Oxyd mit 10% Al_2O_3 u. 20% MnO bestehen, werden langsam getrocknet, dann bei 200—450° mit einer Mischung von H_2 u. CO reduziert u. im CO_2-Strom erkalten gelassen. (**Russ. P. 47 287** vom 9/12. 1935, ausg. 30/6. 1936.) Richter.

Studien- und Verwertungsgesellschaft m. b. H., Mühlheim, *Erhöhung der Ausbeute bei der Synthese aliphatischer Kohlenwasserstoffe.* Das Ausgangsgemisch von CO u. H_2 wird durch Anwendung geeigneter niedriger Temp. u./oder durch Unterschuß von H_2 u./oder durch Anwendung erhöhter Strömungsgeschwindigkeiten oder in anderer zweckmäßiger Weise zunächst nur unvollständig umgesetzt. Darauf wird das nichtumgesetzte Rk.-Gemisch nach völliger oder teilweiser Herausnahme der kondensierbaren Bestandteile einer erneuten vollständigen oder teilweisen Umsetzung, gegebenenfalls nach Zusatz eines reaktionsfähigen Gases, unterworfen. Man arbeitet in Ggw. von Co-Kontakten. (**N. P. 56 163** vom 24/4. 1935, ausg. 10/2. 1936.) Drews.

Studien- und Verwertungsgesellschaft m. b. H., Deutschland, *Erhöhung der Ausbeute bei der Benzinsynthese aus Gasen.* Zu vorst. Ref. (N. P. 56 163) ist hinzuzufügen: Bei der in zwei oder mehreren Stufen durchgeführten Synthese aliphat. KW-stoffe mit mehr als zwei C-Atomen können die Gase im Kreislauf über eine oder mehrere Stufen geführt werden. In den aufeinanderfolgenden Stufen kann bei gleicher oder allmählich gesteigerten Tempp. gearbeitet werden. (**F. P. 788 286** vom 3/4. 1935, ausg. 7/10. 1935. D. Prior. 25/4. 1934.) Probst.

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: **Jackson R. Schonberg** und **Willard E. Robinson**, Westfield, N. J., V. St. A., *Stabilisieren von Benzin.* Bzn.-Dampf-Gasgemische werden zunächst unter Abscheidung einer schweren, butanfreien Bzn.-Fraktion fraktioniert. Aus den Dämpfen wird durch Kondensation ein Kondensat abgeschieden, das zur Fraktionierkolonne zurückgeleitet wird. Die verbleibenden Dämpfe werden nach Kompression noch 2 mal gekühlt u. die hierbei sich abscheidenden fl. Fraktionen werden in einer 2. Fraktionierkolonne in ein ebenfalls stabilisiertes Bzn. u. Dämpfe fraktioniert. (**A. P. 2 049 027** vom 10/11. 1930, ausg. 28/7. 1936.) J. Schm.

Texas Co., New York, übert. von: **Le Roy G. Story**, Beacon, N. Y., V. St. A., *Aromatisieren von Benzin.* Leichtöle mit niedriger Octanzahl werden auf etwa 480 bis 630° unter Druck erhitzt, die h. Prodd. werden in einem Wärmeaustauscher auf etwa 260° gekühlt u. unter Entspannung in eine Fraktioniervorr. eingeleitet. Rücklauföl aus der Fraktionierkolonne wird in einem Schnellverdampfer nochmals in Dämpfe u. Rückstand, der aus dem System abgezogen wird, getrennt. Die Dämpfe oder ein aus ihnen durch Fraktionieren gewonnenes schwereres Öl werden der oben genannten Druckerhitzungszone wieder zugeleitet. Daneben wird benzinreiches Öl nach Passieren von Vorwärmschlangen in den Fraktionierkolonnen, einer Heizschlange u. dem oben genannten Wärmeaustauscher auf etwa 180° ebenfalls in den Schnellverdampfer eingeleitet. (**A. P. 2 050 816** vom 22/7. 1932, ausg. 11/8. 1936.) J. Schmidt.

Standard Oil Co., Chicago, Ill., übert. von: **Edward N. Roberts, Casper**, Wyo., V. St. A., *Lagerung von Benzin.* Um die Wirksamkeit von Antioxydationsmitteln für Benzine, die über W. gelagert werden, zu verlängern, werden bei Zusatz geringer Mengen von Aminen, Phenolen oder Aminophenolen zum Bzn. in das W. 0,2—0,5% Na-Thiosulfat oder Sulfite, Säuren oder saure Salze mit einer Dissoziationskonstante von etwa $6{,}6 \cdot 10^{-5}$ zugegeben. Geeignete Salze sind: Stannosulfat, Ferrosulfat, Natriumsulfit, Natriumbisulfit. (**A. P. 2 050 732** vom 13/11. 1933, ausg. 11/8. 1936.) J. Schmidt.

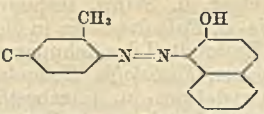
Eugène Rabetrano, Frankreich, *Motortreibmittel.* Um die Verbrennung von Bzn., Bzl., Heizölen, Gasölen, Masut oder dgl. zu verbessern, werden ihnen geringe Mengen von Aminen, Amiden oder Oxyverbb. des Naphthalins, gegebenenfalls unter Zusatz von Obenschmiermitteln, zugegeben. (**F. P. 802 259** vom 20/5. 1935, ausg. 1/9. 1936.) J. Schmidt.

Anglo-Iranian Oil Co., Ltd., England, *Motortreibmittel.* Aus Spaltgasen wird eine KW-stoff-Fraktion, die im wesentlichen aus Butan u. Isobutylen besteht, abgeschieden u. in fl. Phase durch Behandlung mit 50—60%ig. H_2SO_4 (45—15 Min. bei 0—40° vom Isobutylen befreit. Das in der Säure gel. Isobutylen wird darauf bei 60—110°, vorzugsweise bei 90°, u. 1 at zu Diisobutylen (80%) u. Triisobutylen (20%) polymerisiert. Dies Prod. sd. bei 100—185° u. weist eine Octanzahl von 85—90 auf. Es kann direkt als Motortreibmittel verwandt werden. Man kann es aber auch durch Behandlung mit H_2 über Ni bei 180—200° zu gesätt. KW-stoffen hydrieren. Dies Prod. weist eine Octanzahl von 99—100 auf u. besteht zu 97—99% aus gesätt. KW-stoffen. Dies Prod. eignet sich besonders als Zusatz zu anderen Benzinen, da es deren „Bleiempfindlichkeit" stark vermehrt. (**F. P. 802 318** vom 25/1. 1936, ausg. 2/9. 1936.) J. Schmi.

Max Söllner und **Herta Söllner**, Innsbruck, Österreich, *Gewinnung von gas- oder dampfförmigen Motortreibmitteln.* Aus Koksofengasen werden die darin enthaltenen gasförmigen schweren KW-stoffe durch adsorbierende Stoffe entfernt u. aus diesen mit einem Gemisch von Luft u. h. Verbrennungsgasen (Motorabgase) wieder verdampft. Dieses Dampfgemisch dient unmittelbar zum Betreiben von Motoren. Für obiges Verf. dient eine Vorr. mit 2 Kammern, von denen eine zur Adsorption u. eine zur Desorption dient. (**Oe. P. 146 833** vom 22/8. 1935, ausg. 25/8. 1936.) J. Schmidt.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Charles D. Lowry jr.**, Chicago, Ill., V. St. A., *Antioxydationsmittel.* Als Schutzmittel gegen eine Verfärbung oder Harzbldg. werden Benzinen *o-* oder *p-Oxyphenylazo-α-naphthol, Phenylazobrenzcatechin* oder *p-Nitrophenylazopyrogallol* in Mengen von etwa 0,002—2% zugesetzt. *o-* oder *p-Oxyphenylazo-α-naphthol* werden durch Diazotieren von o- oder p-Aminophenol u. Rk. der Diazoverb. mit α-Naphthol, in A. gel., u. NaOH-Lsg. u. Ausfällen des Farbstoffes mit Eg. erhalten. *Phenylazobrenzcatechin* erhält man durch Umsetzen einer alkoh. Lsg. von Brenzcatechin mit Benzoldiazoniumchlorid. *p-Nitrophenylazopyrogallol* wird durch Diazotieren von Nitroanilin u. Umsetzen der Diazoniumverb. mit einer Lsg. von Pyrogallol in A. gewonnen. (**A. PP. 2 051 871, 2 051 872** u. **2 051 873** vom 30/4. 1934, ausg. 25/8. 1936.) J. Schmidt.

Standard Oil Development Co., übert. von: **Nathaniel H. Rickles**, Roselle, N. J., V. St. A., *Antioxydationsmittel.* Um eine Verfärbung von gefärbten Benzinen zu verhindern, werden diesen neben Farbstoffen der *Sudan-*, *Alizarin-* oder *Anthrachinonreihe* 0,005 bis 0,1% von *Cu-* oder *Mn-Oleat*, *-Linoleat* oder *-Naphthenat* zugesetzt. Weiterhin erhalten die Motortreibmittel noch einen Zusatz von Bleitetraäthyl. Als Farbstoff wird insbesondere das Kondensationsprod. I von diazotiertem Xylidin mit β-Naphthol $C_{18}H_{16}N_2O$ verwendet. (**A. P. 2 052 193** vom 30/12. 1933, ausg. 25/8. 1936.) J. Schmidt.

I 

Universal Oil Products Co., übert. von: **Wayne L. Benedict**, Chicago, Ill., V. St. A., *Antioxydationsmittel.* Zur Verhinderung der Verfärbung von Benzinen werden diesen geringe Mengen von Alkaliverbb. von Phenolen, wie von *Phenol*, *Butylphenol*, *o-Chlorphenol*, *p-Chlorphenol*, *Kresolen*, *Thymol*, *Carvacrol* oder *Butylresorcin*, zugesetzt. (**A. P. 2 051 814** vom 25/8. 1933, ausg. 25/8. 1936.) J. Schmidt.

Texas Co., New York, N. Y., übert. von: **Roy F. Nelson**, Port Arthur, Tex., V. St. A., *Schneideöl.* Mineralöle erhitzt man mit freiem *S* auf Tempp. von 300 bis 600° F., bei Drucken von 75—150 Pfund pro Quadratzoll. Das Öl nimmt 1,5—5% *S* auf. Die im geschwefelten Öl befindlichen Gase entfernt man mittels Vakuum oder durch Belüftung. Man kann dem Öl auch Stoffe beimischen, welche die Gase absorbieren oder zerstören (*SO_2*, *Kiefernholzteer*). Man mischt dem geschwefelten Mineralöl auch 1—5% Kiefernöl zu, dadurch werden der Geruch u. die Stabilität des Öles erhöht. (**A. P. 2 045 306** vom 31/8. 1933, ausg. 23/6. 1936.) König.

Edward A. Brennan und **Washington Hull**, Savannah, Ga., V. St. A., *Konsistentes Fett*, bestehend aus Mineralschmieröl u. Salzen der *Pseudopimarsäure* ($C_{20}H_{30}O_2$) (I) in Mengen bis 5%. Besonders gute Eigg. besitzt das *Ca-Salz*. Es können auch die *Na*, *K* u. a. *Alkali-* u. *Erdalkalimetalle*, ferner *Mg*, *Al*, *Cd*, *Zn*, *Mn*, *Co*, *Ni*, *Fe* u. *Pb*-Salze verwendet werden. Man kann die Salze der I auch in Mischung mit Fetten oder Seifen von Fettsäuren anwenden. Die erhaltenen konsistenten Fette sind stabiler u. oxydationsbeständiger als die bisher hergestellten u. eignen sich auch als *Hochdruckschmiermittel*. (**A. P. 2 042 035** vom 28/2. 1934, ausg. 26/5. 1936.) König.

Lubriplate Corp., New York, übert. von: **Robert L. Watts**, Forest Hills, N. Y., V. St. A., *Schmiermittel* enthaltend ein *Mineralschmieröl*, wie „cylinderstock", u. darin suspendiert 2—10% des Gesamtgewichtes *ZnO* sowie bis 15% eines *Stabilisierungsmittels*, z. B. tier. Fette, wie Schweineschmalz u. reiner *S* in Mengen von etwa 5%. (**A. P. 2 043 638** vom 15/7. 1933, ausg. 9/6. 1936.) König.

Standard Oil Co., V. St. A., *Schmiermittel.* In Mineralschmierölen suspendierte oder kolloidal dispergierte *feste Stoffe*, wie *Graphit*, kolloidale Metalle oder organ. oder anorgan. Metallsalze, werden durch geringe Mengen (1%) von in dem Öl l. *Metallsalzen* (*Al*, *Zn*, *Co*, *Sn*, *Mg*) einer *Naphthensäure* permanent in *Dispersion gehalten*. (**F. P. 797 625** vom 12/11. 1935, ausg. 1/5. 1936. A. Prior. 31/8. 1935.) König.

Sulfo Corp. of America, V. St. A., *Schmiermittel. Hydriertes Ricinusöl* (I) eignet sich vorteilhaft zum *Stabilisieren* von in KW-stoffölen (II) verteilten, *festen Teilchen*, wie *S*, *Se*, *Te*, *Talk*, *Zinkweiß*, *Bleiweiß*, von mehr als kolloidaler Größe. Man schm. u. löst I in II bei höheren Tempp. (90—120°) u. kühlt das entstandene Gel rasch ab. Dann trägt man die feinzerteilten Stoffe ein u. vermischt sie, z. B. mittels Pressen durch kleine Öffnungen, mit dem Öl innig. Das leicht fließende Schmiermittel eignet sich besonders für hohe *Druckbeanspruchungen* u. bzw. oder *hohe Tempp.* Um eine Agglomeration der fein zerteilten Teilchen zu verhindern, kann man dem Schmiermittel geringe Mengen (1/3%) *sulfoniertes Ricinusöl* zumischen. 1% I kann 5% *S* in stabiler Suspension halten. (**F. P. 797 120** vom 31/10. 1935, ausg. 21/4. 1936. A. Prior. 3/11. 1934.) König.

Standard Oil Development Co., V. St. A., *Schmiermittel*, bestehend aus paraffin- oder naphthenbas. Mineralöl u. geringen Mengen (1/2—10%) der *Brenzschleimsäure* ($C_4H_3O \cdot CO_2H$) (I) oder deren Derivv., wie die *Ester*, die wertvollere Eigg. als die freien Säuren besitzen. Von den Estern sind diejenigen die wertvolleren, die als Alkoholkomponente einwertige niedrigmolekulare aliphat. Alkohole enthalten. Es können auch aromat. Alkohole u. Phenole verwendet werden. Der Zusatz von I erhöht die *Schmierfähigkeit* der Mineralöle, senkt die *Oxydationsfähigkeit* u. *Korrosionswrkg.* Den konsistenten Fetten zugesetzt, bewirkt I, daß die Fette reversibel bleiben. (**F. P. 802 109** vom 19/2. 1936, ausg. 28/8. 1936. A. Prior. 6/6. 1935.) König.

Standard Oil Development Co., V. St. A., *Schmiermittel*, bestehend aus einem *Mineralschmieröl, linearen Polymerisationsprodd.* des *Isobutylens* mit einem Mol.-Gew. > 30 000 in Mengen von 0,001—0,5% oder noch weniger, u. *Seifen*, insbesondere Na-Salze der hochmolekularen Fettsäuren, wie *Öl-, Stearin-* u. *Palmitinsäure*, in Mengen von weniger als 2%. Die Seifen müssen nicht unbedingt Bestandteil des Schmiermittels sein. Dieser Mischung kann man noch *Harze, Antioxygene, Farbstoffe, Kolloide*, wie *Graphit, ZnO*, zufügen. Diese verbesserten Öle sind oxydations- u. hitzebeständig. Sie eignen sich besonders als Schmiermittel in der *Textilindustrie* u. als Bestandteil *l. Öle*. (**F. P. 801 715** vom 6/2. 1936, ausg. 14/8. 1936. A. Prior. 29/3. 1935.) König.

Dow Chemical Co., übert. von: **Edgar C. Britton**, Midland, Mich., V. St. A., *Synthetische Schmieröle* erhält man durch therm. Zers. von *Diphenyloxyd* bei Tempp. von 100—800° u. bei n. oder höheren Drucken. Die erhaltenen ölartigen Rk.-Prodd. werden durch fraktionierte Dest. bei Tempp. von 200—350° u. einem absoluten Druck von 5—10 mm gewonnen u. besitzen eine $D._{25} = 1{,}12$—$1{,}21$ u. eine Viscosität von 40—70 Sek. bei 210° F. Die Farbe ist rotgelb bei durchscheinendem Licht, bei reflektiertem Licht ist sie dunkelgrün. Sie lösen sich vollständig in w. rauchender H_2SO_4 u. in Dimethylsulfat. Infolge der hohen dielektr. Festigkeit eignet sich das Öl als Transformatorenöl. (**A. P. 2 051 404** vom 1/8. 1934, ausg. 18/8. 1936.) König.

Soc. Socony Vacuum Oil Co. Inc., V. St. A., *Wasserlösliches Schmieröl*, besteht im wesentlichen aus einem fl. schmierfähigen KW-stoff (25—85%) u. einem Emulgiermittel, wie Seife (10—50%), mit einem Zusatz von S bzw. einer S-abgebenden Verb. (5—25%), n. h. in solchen ausreichenden Mengen, um die Belastbarkeit des Schmierfilmes zu erhöhen. Es kann auch 0,5—4% S in dem KW-stoff aufgel. werden. Weitere Änderungen des Mischungsverhältnisses sind möglich. Dem KW-stoff können pflanzliche oder tier. Öle beigemischt werden, z. B. rohes Maisöl, Degras. (**F. P. 799 319** vom 14/12. 1935, ausg. 11/6. 1936. A. Prior. 14/12. 1934.) Nitze.

Standard Oil Co. of California, San Francisco, übert. von: **Donald K. Harger**, Hermosa Beach, Cal., V. St. A., *Herstellung grünfluorescierender Schmieröle*. Spaltrückstände werden mit 60—80%ig. H_2SO_4 behandelt u. nach Abtrennung des Säureteeres einer Vakuumdest. unterworfen, bis ein teerartiger Rückstand mit einem F. von etwa 50—75° erhalten wird. Dieser Rückstand wird zum Färben von Schmierölen diesen in geringer Menge (0,2—4,0%) zugesetzt. (**A. P. 2 051 255** vom 7/1. 1933, ausg. 18/8. 1936.) J. Schmidt.

Alexander Duckham & Co., Ltd., London, *Festes oder halbfestes Schmiermittel*, enthält leicht schmelzbare Mineralwachse u. Ester oder Estersalze von 1- u. 2-wertigen Alkoholen, denen noch ZnO u./oder Zn oder CdO u./oder Cd zugesetzt sind. (**Belg. P. 410 278** vom 6/7. 1935, Auszug veröff. 27/11. 1935. E. Prior. 13/7. 1934.) Nitze.

F. Sattler, Wien, Österreich, *Selbstschmierende Lager*. Ein Gemenge von Metallpulver u. gleichmäßigem Graphitpulver wird erhitzt u. in die gewünschte Form gepreßt. (**Belg. P. 410 994** vom 23/8. 1935, Auszug veröff. 24/12. 1935. D. Prior. 28/8. 1934.) Nitze.

Sharples Specialty Co., Philadelphia, übert. von: **Arthur U. Ayres**, Chestnut Hill, Pa., V. St. A., *Verarbeitung schmiermittelhaltiger Faserstoffe*. Die verschmutzten, Öl u. W. enthaltenden Faserstoffe werden der Waschwrkg. einer größeren Schmierölmenge ausgesetzt. Ein Teil der entstehenden Faserstoff-Ölaufschlämmung wird ständig abgezogen u. durch Erwärmen u. Schleudern in Öl, Faserstoffe u. wss. Fl. getrennt. Ein Teil des Öles wird dem Waschbehälter wieder zugeführt. Zeichnung hierzu. (**A. P. 2 050 080** vom 30/1. 1933, ausg. 4/8. 1936.) Nitze.

Journal Box Servicing Corp., übert. von: **William T. Bissel**, Indianapolis, Ind., V. St. A., *Verfahren, um den Flüssigkeitsspiegel in Waschbehältern aufrecht zu erhalten*, in denen wasserhaltige Ölabfälle verarbeitet werden. Der sich bildende Schaum wird auf 212° F erwärmt u. dadurch das W. aus dem Schaum entfernt. Das entwässerte Öl wird dem Sammelbehälter zugeführt. (**A. P. 2 050 415** vom 11/3. 1935, ausg. 11/8. 1936.) Nitze.

Union Oil Co. of California, Los Angeles, übert. von: **Ulric B. Bray**, Palos Verdes Estates, und **Donald E. Carr**, Naples, Cal., V. St. A., *Entparaffinieren von Mineralölen*. Mineralöl wird mit Propan oder dgl. verd., durch Verdampfen eines Teiles des Propans bis zur Paraffinabscheidung gekühlt, dieses durch ein rotierendes Trommelfilter abfiltriert u. der Filterkuchen durch plötzliche Entspannung von in ihm noch enthaltenen Propan befreit. Gleichzeitig wird hierdurch der Filterkuchen

aufgelockert, so daß er leicht entfernt werden kann. (**A. P. 2 048 244** vom 18/12. 1933, ausg. 21/7. 1936.) J. Schmidt.

Petroleum Processes Corp., Wichita, Kans., übert. von: **Claude F. Tears**, Warren, Pa., V. St. A., *Entparaffinieren und Entfärben von Mineralölen.* Schmierölfraktionen werden ohne vorherige Raffination mit Propan verd., durch Verdampfen eines Teiles des Propans abgekühlt, das verdampfte Propan wird mindestens teilweise durch k. Propan ersetzt, so daß das Verhältnis von Öl zu Propan etwa 1 : 3,5—7 beträgt, u. das ausgeschiedene Paraffin wird samt den färbenden Verunreinigungen durch Absetzen abgetrennt. (**A. P. 2 049 277** vom 16/7. 1935, ausg. 28/7. 1936.) J. Schmidt.

Robert L. Falls, Charlotte, N. C., und **I. F. Kelley**, Rock Hill, S. C., V. St. A., *Härten von Paraffin.* Man erhitzt Paraffin (I) zum Sieden, gibt unter Rühren wss. KOH-Lsg. zu, läßt erkalten, trennt I von der Lsg., erhitzt I nochmals zum Sieden, vermischt mit etwas Kolophonium u. A., der größtenteils verdampft, u. läßt erkalten. Das so erhaltene Prod. soll höher schmelzen als das verwendete I. Es kann zur Herst. von Gegenständen, insbesondere Behältern gebraucht werden. (**A. P. 2 003 789** vom 27/8. 1932, ausg. 4/6. 1935.) Sarre.

Standard Oil Co., Cleveland, übert. von: **Elliott B. Mc Connell**, Cleveland Heights, O., V. St. A., *Herstellung von Asphalt.* Petroleumrückstände werden in einer geschlossenen Kammer durch ein poröses keram. Diaphragma gedrückt u. in feiner Verteilung einem Luftstrom entgegengeführt; man erhält eine Art oxydierten Asphalt. (**Can. P. 355 374** vom 19/12. 1934, ausg. 14/1. 1936. A. Prior. 30/6. 1934.) Salzmann.

Standard Oil Development Co., V. St. A., *Herstellung von Asphalten* durch Vermischen von hochsd. Petrolölen mit Petrolharzen u. aus Petroleum gewonnenen Asphaltenen. Diese Stoffe werden aus Petrolrückständen durch Ausziehen mit einem Lösungsm. gewonnen. Als Lösungsm. wird vorzugsweise Propan verwendet. (**F. P. 800 144** vom 30/12. 1935, ausg. 27/6. 1936. A. Prior. 5/4. 1935.) Hoffmann.

Patent & Licensing Corp., New York, N. Y., übert. von: **Jack Miscall**, Rutherford, N.J., *Herstellung von Bitumenemulsionen* in Kolloidmühlen, z. B. unter Zusatz von Seifen. Sie wird verbessert, wenn zur Verhinderung der Schaumbldg. durch angesaugte Luft die Kolloidmühlen in — auch erwärmte — Fl.-Bäder, z. B. von hochviscosem Schwerpetroleum, eingetaucht werden. (**A. P. 2 053 099** vom 26/7. 1932, ausg. 1/9. 1936.) Möllering.

Union Oil Co., übert. von: **Ulric B. Bray**, **Palos Verdes Estates**, **Lawton B. Beckwith**, **San Pedro** und **Frederick S. Scott**, Los Angeles, Calif., V. St. A., *Mit der Kelle verstreichbare bituminöse Masse*, die als Boden- u. Wandbelag u. als Isolier-, Schutz- u. Dichtungsmasse verwendet werden kann. Man vermischt Fasern mit W. u. einem Stabilisierungsmittel, vermengt diese Mischung mit einer Asphaltemulsion zu einer dicken Paste, bricht die Paste durch Zusatz eines Koagulationsmittels u. setzt der M. einen feinverteilten Füllstoff zu, um sie verstreichbar zu machen. — Z. B. vermischt man 100 (Gewichtsteile) Asbest, 150 W. u. 5,5 10%ig. alkal. Caseinlsg., vermengt die M. mit 180 55%ig. Asphaltemulsion, gibt 50 33%ig. Kalkbrei zu u. schließlich 20 Diatomeenerde. (**A. P. 2 029 289** vom 23/6. 1934, ausg. 4/2. 1936.) Sarre.

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Holland, *Bodenbefestigung.* Bei Ausübung des Verf. des Hauptpatents bedient man sich konzentr. Rohre, um die zerfallbereite gefüllte Bitumenemulsion u. die zerfallbewirkende Elektrolytlsg. gleichzeitig in den Boden einführen zu können. (**F. P. 46 825** vom 10/12. 1935, ausg. 12/9. 1936. Zus. zu **F. P. 797 139**; **C. 1936. II. 413.**) Maas.

[russ.] **M. M. Kussakow**, Methoden zur Bestimmung der physikalisch-chemischen Charakteristiken von Erdölprodukten. Moskau-Leningrad: Onti 1936. (743 S.) Rbl. 14.00.

XXI. Leder. Gerbstoffe.

A. Küntzel und **Annemarie Seitz**, *Über das Vorkommen von „Reticulin" in der Haut.* Im Gegensatz zu den Unterss. von Kaye (C. **1936. II.** 415) konnten Vff. in der Haut kein Reticulin nachweisen. Bei der Reticulinisolierung nach der Methode von Kaye erhielten Vff. ebenfalls einen Verleimungsrest, der sich aber bei näherer Unters. als elast. Fasern erwies, die durch die Alkalibehandlung nicht hydrolysiert waren, während Kollagen u. lockeres Hüllgewebe, soweit es aus Kollagen bestand, hierbei vollkommen in Lsg. ging. Dieser Verleimungsrest ließ sich nämlich einwandfrei mit dem spezif. Elastinfarbstoff Orcein in der charakterist. Weise schwarzbraun färben u.

erwies sich damit eindeutig als Elastin. Danach ist also kein Grund vorhanden, außer Kollagen u. Elastin noch eine dritte, chem. von den beiden genannten verschiedene Gewebeart in der Haut anzunehmen. (Abbildungen.) (Collegium **1936**. 567—70. Darmstadt, Techn. Hochschule. Inst. f. Gerbereichemie.) Mecke.

A. Küntzel und **A. Schaefer**, *Über Abscheidungen von Ellagsäure in Sohlleder.* Bei der Unters. von verschiedenen Sohl- u. Vacheledern zeigten die mkr. Schnittbilder mancher Leder schwarze, scheinbar amorphe Abscheidungen. Sehr bald stellte es sich heraus, daß diese Abscheidungen immer nur bei grubengegerbten Ledern von besonders langer Gerbdauer gefunden wurden. Bei genauerer mkr. u. chem. Unters. fanden Vff., daß es sich hierbei um freie Ellagsäure handelte, die in krystalliner Form in der Haut bzw. Hautfaser zur Abscheidung gelangt war. Diese Krystallabscheidungen haben sich unabhängig von dem Faserverlauf nach eigenen Gesetzmäßigkeiten derart entwickelt, daß ein Krystallnest von Fasern in verschiedener Richtung durchsetzt ist u. daß die Räume, die zur Ablagerung dieser Krystalle zur Verfügung stehen, die feineren, submikroskop. Intermicellar- u. Interfibrillarräume der Faser selbst sein müssen. Die Entstehung der Ellagsäure in der Lederfaser kann durch den Zerfall des eingedrungenen Gerbstoffes an Ort u. Stelle durch Einw. von Fermenten oder durch Säure bedingte Zers. des Gerbstoffmoleküls bewirkt sein. Die Ergänzung der mkr. Erkennungsmethode durch eine quantitative chem. Best. der im Leder enthaltenen freien Ellagsäure hat sich als wenig erfolgreich erwiesen. Jedoch können die mkr. erkennbaren Ellagsäureabscheidungen sowohl der Menge, als auch der räumlichen Ausdehnung nach (ob mehr in den äußeren Schichten oder auch in der Mitte des Leders) als Anhaltspunkt für die Dauer der Grubengerbung dienen. (Abbildungen.) (Collegium **1936**. 571—76. Darmstadt, Techn. Hochschule. Inst. f. Gerbereichemie.) Mecke.

W. Hausam, *Über einen neuen, durch farbstoffbildende Mikroorganismen verursachten Schaden am Schafleder.* Beim Trocknen lohgarer gefetteter Felle erfolgte innerhalb weniger Tage im Anschluß an eine Schimmelbldg. eine Entw. violetter bis braunroter Flecken. Vf. konnte die Entstehung dieser Flecken aufklären, da es ihm gelang, aus diesen Flecken eine Dematiumart zu isolieren u. zu züchten. Sobald Vf. fleckenfreie Leder mit dieser Dematiumart beimpfte, erhielt er dieselben violetten bis braunroten Verfärbungen. Außer der Fleckenbldg. konnte kein tiefergehender Schaden an dem befallenen Leder festgestellt werden. Das von den Pilzen befallene Narbengewebe schien intakt zu sein. Jedoch ist es aber nicht unwahrscheinlich, daß diese Pilze bei längerem feuchtem Lagern solcher befallenen Felle doch das Ledergewebe angreifen können (zahlreiche Abbildungen). (Collegium **1936**. 561—66. Dresden, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Lederforschung.) Mecke.

H. Phillips und **M. P. Balfe**, *Beiträge zum Studium der Zurichtung.* III. *Die Bildung von freien Fettsäuren im geschmierten Leder.* (II. vgl. Balfe, C. **1936**. II. 3751.) Die Bldg. von freien Fettsäuren in geschmierten Ledern wird eindeutig durch die Hydrolyse der Fette im Leder infolge der Einw. von Lipase hervorgerufen. Die Lipase stammt weder aus dem Leder selbst, noch aus den zur Schmiere verwendeten Fetten, sondern aus den Schimmelpilzen, die sich erst im u. auf dem Leder während der Fettung, Zurichtung u. Lagerung entwickeln (ausführliche, zahlreiche Tabellen). — IV. *Die Verhütung der Bildung von freien Fettsäuren im Leder.* Durch Zugabe von fungiciden Mitteln (p-Nitrophenol, β-Naphthol u. „Antigallic", einem Gemisch aus o-, m- u. p-Kresol) zu dem Leder oder der Lederschmiere wird die Fetthydrolyse u. damit die Bldg. freier Fettsäuren unterbunden. Am wirksamsten ist die Zugabe dieser fungiciden Mittel (z. B. 0,1% p-Nitrophenol) zu den Weichwässern der Leder vor der Fettung. (J. int. Soc. Leather Trades Chemists **20**. 453—67. Okt. 1936. London, Lab. Brit. Leather Manuf. Res. Assn.) Mecke.

E. L. Amsterdamsky, *Die Zurichtung von Velourleder.* Angaben über die Vorteile bei der Mitverwendung von „Suédol" während der Zurichtung von Velourleder. (Cuir techn. **25** (29). 321—22. 15/10. 1936.) Mecke.

Marguliss, **Petrow** und **Gassnikow**, *Ausarbeitung der besten Bedingungen für Sulfitierung von trockenem Weidenextrakt.* Die besten Ergebnisse wurden erzielt bei Verwendung von 6% Sulfit + 4% Disulfit u. bei einer Sulfitierungsdauer von 4 Stdn. u. einer Temp. von 85—90°. (Leder- u. Schuhwarenind. d. S. S. S. R. [russ.: Koshewenno-obumaja Promyschlennost S. S. S. R.] **15**. Nr. 7. 51. Juli 1936.) Schachowskoy.

Marguliss, **Petrow** und **Gassnikow**, *Der Einfluß der Sulfitierung des gereinigten Eichenextraktes auf die Gerbstoffmenge und auf ihre Diffusionseigenschaften.* Es wird

mitgeteilt, daß sich bei der Sulfitierung von gereinigten Eichenextrakten folgende Arbeitsweise (im Falle eines russ. Fabrikates) am besten bewährt hat: Der Extrakt wird in der 5-fachen Menge W. bei 95—100° 2 Stdn. lang „verkocht" u. dann mit 8% Sulfit (auf Gerbstoffgewicht bezogen) versetzt. Die Sulfitierung wird unter dauerndem Rühren bei 90° 4 Stdn. lang fortgesetzt. Man erhält auf diese Weise reine u. klare Extrakte, ohne daß die Verluste an Gerbstoff oder auch die Menge der unl. Bestandteile beträchtlich werden. (Leder- u. Schuhwarenind. d. S. S. S. R. [russ.: Koshewenno-obuwnaja Promyschlennost S. S. S. R.] **15**. Nr. 7. 50. Juli 1936.) Schach.

A. E. Freiman, *Wasserbeständige Deckfärbung mit Caseinfarbstoffen.* Um die auf Leder aufgebrachten Caseinschichten unl. zu machen, wird vorgeschlagen, die alkal. Lsg. nach dem Auftragen mit Säure zu neutralisieren (p_H = 7—6) u. mit HCHO zu härten. Das mit einer Caseinschicht bedeckte Leder wird poliert, getrocknet u. dann mit einer Lsg. von 13 ccm HCl techn. in 87 ccm W. behandelt, dann wieder poliert u. gepreßt. (Leder- u. Schuhwarenind. d. S. S. S. R. [russ.: Koshewenno-obuwnaja Promyschlennost S. S. S. R.] **15**. Nr. 7. 45—48. Juli 1936.) Schachowskoy.

F. T. Galdobin, *Wie läßt sich die Wasserbeständigkeit von Caseindeckfarben erhöhen?* (Leder- u. Schuhwarenind. d. S. S. S. R. [russ.: Koshewenno-obuwnaja Promyschlennost S. S. S. R.] **15**. Nr. 7. 48—49. Juli 1936.) Schachowskoy.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Behandeln von Leder und Pelzen*, gek. durch die Verwendung von bas. Verbb. der Formel $R \cdot C{<}^{X}_{X}{>}^{NR_1}$, in der X steht für OR_2, SR_2, NHR_3 oder NR_2R_3 u. R, R_1, R_3 stehen für H oder einen KW-stoffrest, oder R_1 u. R_3 zusammen für einen aliphat. KW-stoffrest stehen u. R_2 für einen KW-stoffrest steht, wobei wenigstens eines der R ist oder enthält eine gerade oder verzweigte C-Kette von wenigstens 5 C-Atomen oder einen hydroaromat. Ring von wenigstens 5 Gliedern in Form einer Lsg. oder einer Emulsion. — Z. B. verwendet man freie Basen, Salze oder quaternäre N-Verbb. folgender Körper: Laurimidazolin, Isoheximidomethyläther, Isoheptimidoäthyläther, Myristimidocyclohexyläther, Stearimidomethyläther, Laurimidobutyläther, der Imidoisobutyläther der Cocosnußfettsäure, Benzimidododecyläther, Acetimidostearyläther, Steardiäthylaminoäthylamidin. Z. B. werden 100 kg mit Quebrachoextrakt gegerbte Kalbsblößen in eine 1%ig. Lsg. des aus techn. Stearinsäure hergestellten Imidazolinchlorhydrates 48 Stdn. eingelegt u. getrocknet. (**E. P. 452 630** vom 21/1. 1935, ausg. 24/9. 1936.) Seiz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Behandeln von Leder und Pelzen*, dad. gek., daß man Esteramide oder Diamide der Kohlensäure, Thiokohlensäure u. Imidokohlensäure der nebenst. Formel, in der X steht für O, S, NH oder N-Alkyl, Y steht für OR_3 oder NR_4R_5 u. R_1, R_2, R_3 R_4 u. R_5 steht für H oder einen KW-stoffrest u. wenigstens eine gerade oder verzweigte C-Kette mit wenigstens 5 C-Atomen oder einem hydroaromat. Ring mit wenigstens 5 Gliedern, in Form einer Lsg. oder einer Emulsion verwendet. — Z. B. können freie Basen, Salze u. quaternäre Verbb. folgender Körper verwendet werden: Monostearylharnstoff, asymmetr. Dodecylaminoäthylharnstoff, asymmetr. Decylmethylolharnstoff, N-Stearyl-N'-diäthylaminoäthylharnstoff, Dodecylthioharnstoff, symmetr. Dioctylguanidin, Diäthylaminoäthylcarbaminsäurestearylester (I). Z. B. werden mit Quebracho gegerbte Kalbfelle in einer 0,75%ig. Lsg. des Hydrochlorids von I behandelt u. dann getrocknet. (**E. P. 452 646** vom 21/6. 1935, ausg. 24/9. 1936.) Seiz.

Herbert Krull, Heidelberg, *Herstellung von pflanzlich gegerbtem Leder*, dad. gek., daß die gerbfertigen Blößen zunächst mit mineral. oder organ. Gerbstoffen, wie HCHO, ganz leicht, ohne daß eine Gerbung eintritt, vorbehandelt, die Narbenseite mit einem Überzug aus einer filmbildenden M., z. B. einer Kautschukdispersion, versehen, dann mit vegetabil. Gerbstofflsgg. gegerbt u. der Überzug zwecks Färbung sowie Zurichtung des Leders wieder entfernt wird. — Z. B. werden 100 kg Blößen zunächst mit einer Brühe aus 200 (kg) W., 3 NaCl u. 0,5 $Al_2(SO_4)_3$ 30 Minuten im Faß gewalkt, nach dem Abtropfen auf der Narbenseite mit einer M. aus 1000 (g) konz. Kautschukmilch (Revertex), 300 Caseinlsg. (5%ig), 200 Seifenlsg. (3%ig), 500 $Na_2S_2O_3$-Lsg. (8%ig) überzogen. Dann werden dieselben mit pflanzlichen Gerbstofflsgg. von 5—6° Bé gegerbt, der Überzug entfernt u. die Leder gefärbt u. zugerichtet. (**D. R. P. 636 544** Kl. 28a vom 26/5. 1935, ausg. 12/10. 1936.) Seiz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Färben von Leder.* Man verwendet wasserlösliche Azofarbstoffe aus Diazo- oder Diazoazoverbb. u. 2-Aminonaphtholen, insbesondere deren N-Aryl oder N-Alkylderivv. — Folgende Farbstoffe sind genannt: *1-Aminobenzol-4-sulfonsäure* (I) → *2-Phenylamino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure* (II), alkal.; I → *2-Phenylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure* (III), alkal.; *1-Amino-4-nitrobenzol-2-sulfonsäure* (IV) → II, sauer; *1-Aminobenzol-2-sulfonsäure* → II oder III, alkal.; *2-Aminonaphthalin-4,8-disulfonsäure* → II, alkal.; *Anilin* → *2-(3'-Carboxyphenylamino)-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure*, alkal.; *4-Amino-1,1'-azobenzol* → *2-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure*, alkal.; IV oder *1-Amino-2-methoxy-4-nitrobenzol-5-sulfonsäure* (V) → II, sauer; V → III, alkal.; *1-Amino-2-nitrobenzol-4-sulfonsäure* oder *1-Aminobenzol-3-sulfonsäure* → *2-Amino-3-oxynaphthalin-6-sulfonsäure*, sauer; I → *2-Oxäthylamino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure*; *Aminoazobenzoldisulfonsäure* → *2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure* (sauer) oder II, alkal. — Die Farbstoffe färben Leder nicht nur an der Oberfläche, sondern auch im Kern je nach Zus. in den verschiedensten, z. B. braunen, roten, violetten u. grauen Tönen. (**F. P. 803 467** vom 14/3. 1936, ausg. 1/10. 1936. D. Prior. 23/3. 1935.) Schmalz.

XXII. Leim. Gelatine. Klebmittel usw.

—, *Über einige besondere Nutzbarmachungen von Gelatine und Leim.* IV. (III. vgl. C. **1936**. II. 3247.) Auszüge aus patentierten Verff. zur Herst. von Stempel-Gelatinemasse, Kunstkorken aus gegerbter Gelatine u. Zellstoff, Lederersatz usw. (Kunstdünger u. Leim **33**. 267—69. Sept. 1936.) Scheifele.

Ohl, *Phenolharz-Leimfilm und Holzfilmverleimung.* Der Phenolharz-Leimfilm gibt eine wasserfeste u. widerstandsfähige Leimfuge u. läßt sich auch bei hellen Furnieren anwenden. Durch rasches Eintauchen der verleimten Platten in W. wird für einen gewissen Feuchtigkeitsausgleich gesorgt. Bei der Verleimung sollen Mittellagen etwa 5—8% u. Furniere etwa 8—12% Feuchtigkeit aufweisen. Flugzeugplatten werden heute weitgehend mit Phenolharz-Leimfilm verleimt. (Kunstdünger u. Leim **33**. 270—75. Sept. 1936.) Scheifele.

E. Kindscher, *Kitt für Verglasungen.* Die Verwendungsmöglichkeit von Bitumen an Stelle von Glaserkitt bei Verglasungen an Dachkonstruktionen wird erörtert. (Bitumen **6**. 138—39. Juli 1936. Berlin-Dahlem, Staatl. Mat.-Prüf.-Amt.) Consolati.

B. J. Rendle und **G. L. Franklin**, *Zur Unterscheidung von Casein- und Blutalbuminleimen in Sperrholz mit dem Mikroskop.* Durch Einlegen von Sperrholzschnitten in eine Methylblau-Eosin-Glyceringelatine (Mischen einer 2%ig. wss. Lsg. von Methylenblau u. einer 2%ig. Lsg. von Eosin in 50%ig. A. im Verhältnis 3 : 1 u. Vermischen mit geschmolzener Glyceringelatine bis zur dunkelblauen Färbung) lassen sich Casein u. Blutalbumin u. Mk. differenzieren. Caseinleim färbt sich purpurrot, Blutalbuminleim dagegen weinrot, während das Holz selbst blaß malvenfarbig erscheint. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **55**. Trans. 105—06. 17/4. 1936. Aylesbury [Bucks].) Grimme.

Georges Mariage, Frankreich, *Verleimen und Oberflächenbehandlung von Holz.* Zur Herst. von Sperrholz oder zum Verleimen zweier Furniere wird eine Kautschukfolie als Bindemittel benutzt, die unter Anwendung von Preßdruck u. Hitze vulkanisiert wird. Zur Behandlung von Holzoberflächen wird als Porenfüllmittel eine Kautschuklsg. verwendet. Nach dem Auftragen dieser Lsg. wird vulkanisiert u. darauf z. B. mit Bimsstein abgeschliffen. (**F. P. 801 433** vom 30/1. 1936, ausg. 4/8. 1936.) Gräger.

William F. Leicester, Hackensack, N. J., V. St. A., *Verleimen von Sperrholz.* Man verwendet zum Verleimen von Holzstücken, besonders Furnieren, einen Proteinleim, der nach dem Trocknen durch geringes Erhitzen schmelzbar wird. Dieser wird auf dem einen zu verleimenden Holzteil aufgetragen u. schnell getrocknet, damit ein Einziehen in das Holz verhindert wird. Dann werden die zu verbindenden Holzteile unter Druck u. Wärme miteinander verleimt. Der zu verwendende Leim besteht z. B. aus 70 Teilen Casein, 6 $Ca(OH)_2$, 5 Na_3PO_4 u. 8 NaF u. dem zur Lsg. notwendigen W. (**A. P. 2 028 287** vom 2/1. 1931, ausg. 21/1. 1936.) Gräger.

Laminating Patents Corp., Seattle, Wash., übert. von: **Ericsson H. Merritt**, Lockport, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Sperrholz.* Das mit Furnieren zu versehende Holzbrett wird in eine starke NaOH-Lsg. getaucht, so daß sich an der Oberfläche eine isolierende dichte Schicht bildet, auf die die Furniere mittels eines gepulverten Klebmittels, z. B. einer Mischung aus 1 Teil $Ca(OH)_2$ u. 3 Teilen Blutalbumin, unter An-

wendung von Hitze u. Druck aufgeleimt werden. (**A. P. 2 048 279** vom 18/1. 1932, ausg. 21/7. 1936.) GRÄGER.

Armin Elmendorf, Chicago, Ill., V. St. A., *Herstellung von Furnierholzplatten.* Die Furniere werden quer zur Faser einem starken Preßdruck (900—1200 Pfd./Quadratzoll) bei einer Temp. über 100°, bei der das Holz noch nicht brennt oder nicht teerige Prodd. entwickelt werden, ausgesetzt. Die so erhaltenen Furniere sind statt $^1/_{20}$—$^1/_{40}$ jetzt $^1/_{40}$—$^1/_{120}$ Zoll dick u. weisen eine glatte nicht porige Oberfläche auf, die unmittelbar gefirnißt, lackiert oder gestrichen werden kann. Als Verleimungsmittel ist zweckmäßig ein trockenes Gummiklebmittel mit einem Geh. an Casein u. einem Vulkanisiermittel zu verwenden, das mit Hilfe von Bzn. oder einem anderen Gummilösungsm. erweicht werden kann. Der beim Verpressen angewandte Druck ist zweckmäßig abwechselnd aufzuheben, um das verdampfende W. entweichen zu lassen. (**E. P. 433 962** vom 26/2. 1934, ausg. 19/9. 1935.) GRÄGER.

XXIV. Photographie.

Heinz Hausner, *Über die Umsetzung von Farbtonwerten in Helligkeitswerte bei verschiedenartiger Beleuchtung.* Durch vergleichende Aufnahmen von Farbtafeln, die mit Glühlampen u. Metalldampflampen beleuchtet werden, auf verschiedene Emulsionstypen zeigt Vf., daß bei Ersatz des Tages- oder Glühlampenlichtes durch Metalldampflampen eine vollständig veränderte Farbhelligkeitswiedergabe eintritt. (Photogr. Korresp. **72**. 124—27. Sept. 1936. Wien.) KU. MEYER.

J. A. M. v. Liempt und **J. A. de Vriend**, *Die Farbenwiedergabe beim Photographieren mit Natrium- und Quecksilberlicht.* Vff. zeigen, daß mit einer Natriumlampe als Lichtquelle eine gute photograph. Farbwiedergabe erreicht werden kann. Diese kann noch verbessert werden durch geeignete Beimischung von Quecksilber- oder Glühlampenlicht. (Photogr. Korresp. **72**. 142—44. Okt. 1936. Eindhoven.) KU. MEYER.

Robert F. Janssens, *Die Anfertigung von farbigen Filtern.* Anleitung zur Selbstherst. von farbigen Gelatinefiltern. (Ass. belge Photogr. Cinématogr. [Bull.] **3**. 104—06. 15/9. 1936.) KU. MEYER.

C. Degard und **W. van der Grinten**, *Vorrichtung zum Mikrophotometrieren von Elektronenbeugungsaufnahmen von Gasen.* (Bull. Soc. chim. Belgique **45**. 539—41. Aug.-Sept. 1936. Université de Liège, Institut de Chimie générale. — C. **1936**. II. 3336.) BOERSCH.

Robert Mauge, *Der Grad der Empfindlichkeit und die photographische Praxis.* Vf. bespricht die Vor- u. Nachteile der gebräuchlichen u. bisher vorgeschlagenen Empfindlichkeitsangaben für Negativemulsionen. Er schlägt zur Kennzeichnung der Empfindlichkeit eine Zahl vor, die das Reziproke der Mindestbelichtungszeit ist, die von einer offenen Landschaft im Sommer bei voller Sonne mit der Blende $f/10$ ein gut durchgezeichnetes Bild gibt. (Bull. Soc. franç. Photogr. Cinématogr. [3] **23**. (78.) 161—71. Juli 1936.) KU. MEYER.

James Southworth, *Kopierzeit und Papierempfindlichkeit.* Besprechung der verschiedenen Systeme zur Charakterisierung der Empfindlichkeit von Kopierpapieren. (Brit. J. Photogr. **83**. 641—43. 9/10. 1936.) KU. MEYER.

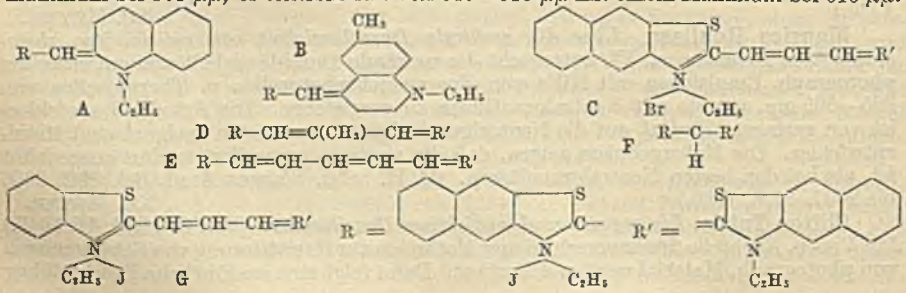
—, *Die Wirkungsweise der photoelektrischen Zelle in den Belichtungsmessern.* Die verschiedenen Arten von photoelektr. Zellen, ihre spektralen Empfindlichkeiten u. die verschiedenen Schaltungsschemen von Belichtungsmessern werden besprochen. Weiter werden Hinweise für die Benutzung von Belichtungsmessern gegeben, um einwandfreie Meßresultate zu erhalten. (Ass. belge Photogr. Cinématogr. [Bull.] **3**. 98—100. 15/9. 1936.) KU. MEYER.

Maurice Roulleau, *Über die spektrale Durchlässigkeit von entwickelten photographischen Emulsionen.* Vf. untersucht die spektrale Durchlässigkeit von entwickelten photograph. Emulsionen mit Hilfe von Sperrschichtphotozellen u. Thermozellen von 365—865 mμ, um sie mit Neutralgraufiltern zu vergleichen. Die Art des Entwicklers ist von geringem Einfluß auf die Neutralgraufärbung. Am besten geeignet sind Metolentwickler. Die Meßergebnisse zeigen, daß die neutrale graue Zone weiter ausgedehnt ist, als bei den besten Neutralgrauglässern. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **202**. 2066 bis 2067. 22/6. 1936.) KU. MEYER.

Clifton Tuttle, *Ein registrierendes objektives Densitometer.* (Vgl. C. **1936**. II. 3047.) Die Vor- u. Nachteile dreier verschiedener Methoden zur Registrierung von Schwärzungen von photograph. Material werden diskutiert. Dann folgt eine ausführliche Beschreibung

des Geräts des Vf. Das von einer Lichtquelle austretende Licht wird in zwei Bündel geteilt. Das eine fällt auf die Vergleichsphotozelle. Die Intensität des anderen kann durch veränderliche Blenden im Verhältnis 1 : 1000 geschwächt werden, es durchsetzt den Sensitometerstreifen u. fällt auf eine zweite unmittelbar hinter dem Sensitometerstreifen angeordnete Photozelle. Die Photozellen sind gegeneinander geschaltet u. das mit ihnen verbundene Galvanometer spricht nur an, wenn die auf die Photozelle treffenden Lichtströme verschieden sind. Auf den Spiegel des Galvanometers ist ein Lichtbündel gerichtet, das in der Nullstellung des Galvanometers auf eine dritte Photozelle geworfen wird. Diese löst ein Relais aus. Das Relais unterbricht den Strom in einer magnet. Kupplung, so daß die Öffnung der oben genannten Blenden, die durch einen Motor geändert werden können, nicht weiter verändert werden, löst den Registriermechanismus aus u. besorgt die Weiterbeförderung des Registrierpapiers u. des Sensitometerstreifens. Der Registrierzeiger zeigt die Blendenstellung an. Wegen der Einzelteile des Gerätes, der Strahlungsteilung, der Ausbldg. der veränderlichen Blende u. der Empfindlichkeit des Gerätes muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. (J. opt. Soc. America **26**. 282—92. Juli 1936. Eastman Kodak Comp., Kodak Res. Lab.) WINKL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Cyaninfarbstoffen*. 2,2'-Cyanine, die einen β,β'-Naphthothiazolkern enthalten, erhält man durch Kondensation eines quaternären Ammoniumsalzes des Naphthothiazols mit einer quaternären heterocycl. Base, die in α-Stellung zum N eine reaktionsfähige zweiwertige Gruppe enthält oder mit einer quaternären heterocycl. Base, die in α-Stellung zum N J enthält. Die 2,4'-Cyanine erhält man durch Kondensieren eines quaternären Ammoniumsalzes des Naphthothiazols mit einem quaternären Salz einer heterocycl. Base in alkoh. Lsg. mit einem alkal. Kondensationsmittel. Carbocyanine entstehen durch Kondensation eines quaternären Salzes des Naphthothiazols mit einem Orthofettsäureester oder mit Diphenylformamidin oder mit einem Ester einer arylierten Thioimidsäure nach E. P. 412 309 oder mit einem substituierten Säureamid nach E. P. 439 359. Die Kondensation eines quaternären Ammoniumsalzes des 2-Methyl-β,β'-naphthothiazols mit β-Äthoxyacroleinacetal oder einem α-Phenylamino-γ-phenyliminopropenhydrohalid gibt Pentacyaninfarbstoffe. Die Kondensation des quaternären Ammoniumsalzes mit einem α-Phenylamino-ε-phenylimino-α,γ-pentadienhydrohalid oder mit einem Dinitrophenylpyridiniumhalid liefert Heptacarbocyaninfarbstoffe. Aus dem quaternären Ammoniumsalz u. einem Dialkylaminobenzaldehyd entstehen die entsprechenden β,β'-Naphthothiazolstyrylfarbstoffe. Das Absorptionsspektrum ist gegenüber den entsprechenden Farbstoffen aus α- oder β-Naphthothiazolen etwa um 15—20 $\mu\mu$ zum blauen Ende des Spektrums verschoben. Die Farbstoffe eignen sich zum Sensibilisieren von Silberhalidgelatineemulsionen. *2-Methyl-β,β'-naphthothiazoldiäthylsulfat* (I) u. *N-Äthyl-α-thiotoluchinolonäthojodid* kocht man 20 Min. in A. unter Zusatz von Piperidin; man erhält *1,1'-Diäthyl-β,β'-naphthothio-6'-methylchinopseudocyaninjodid* (**A**), orange Krystalle. Der Farbstoff hat ein Absorptionsmaximum bei 490 $\mu\mu$, er sensibilisiert von 500—550 $\mu\mu$ mit einem Maximum bei 530 $\mu\mu$. I gibt mit *p-Toluchinolinäthojodid 1,1'-Diäthyl-β,β'-naphthothio-6'-methylisocyaninjodid* (**B**), rote Nadeln. Der Farbstoff hat in A. ein Absorptionsmaximum bei 505 $\mu\mu$, er sensibilisiert von 493—570 $\mu\mu$ mit einem Maximum bei 530 $\mu\mu$. I gibt mit *Dimethylaminobenzaldehyd* nach darauffolgendem Zusatz von KJ-Lsg. einen Farbstoff mit einem Absorptionsmaximum bei 555 $\mu\mu$. I gibt mit *Orthoameisensäureäthylester* nach Zusatz von KBr-Lsg. *1,1'-Diäthyl-β,β'-naphthothiocarbocyaninbromid* (**C**), dunkelblaue Krystalle, mit einem Absorptionsmaximum bei 570 $\mu\mu$, er sensibilisiert von 640—510 $\mu\mu$ mit einem Maximum bei 610 $\mu\mu$.



Mit *Orthoessigsäureäthylester* erhält man *1,1'-Diäthyl-β,β'-naphthothiomesomethylcarbocyaninbromid*, mit einem Absorptionsmaximum bei 565 μμ, er sensibilisiert von 680 bis 500 μμ mit einem Maximum bei 660 μμ. *1,1'-Diäthyl-β,β'-naphthothiomesomethylcarbocyaninjodid* (**D**) erhält man durch 1—2-stdg. Erhitzen von *2-Methyl-β,β'-naphthothiazoläthojodid* (**II**) u. *Methylisothioacetanilid* in Pyridin auf 140°, der Farbstoff hat ein Absorptionsmaximum bei 565 μμ, er sensibilisiert von 680—500 μμ mit einem Maximum bei 660 μμ. *1,1'-Diäthyl-β,β'-naphththiomesoäthylcarbocyaninbromid* erhält man aus **I** u. *Äthylpropionat*, es hat ein Absorptionsmaximum bei 572 μμ, es sensibilisiert von 680—520 μμ mit einem Maximum bei 665 μμ. *1,1'-Diäthyl-β,β'-naphthothiomesoäthylcarbocyaninjodid* entsteht durch Kondensation von **I** mit *Äthylisothiopropionanilid*. Durch Kondensation von **II** in CH_3OH mit *2-Äthylbenzoxazoldimethylsulfat* u. CH_3ONa entsteht *1,1'-Diäthyl-β,β'-naphththiomesoäthylcarbocyaninbromid*. *1,1'-Diäthyl-β,β'-naphthothiopentacarbocyaninjodid* (**C**) erhält man aus **II** u. α-Phenylamino-ε-phenylimino-α,γ-pentadienhydrobromid in A. u. Diäthylamin, der Farbstoff sensibilisiert von 750—900 μμ mit einem Maximum bei 830 μμ. — Man kocht **II** mit Essigsäureanhydrid u. gibt Amylnitrit zu, aus der Lsg. scheidet sich das *1,1'-Diäthyl-β,β'-naphthothiocyaninjodid* (**F**), braunschwarze Krystalle, ab; der Farbstoff hat ein Absorptionsmaximum bei 445 μμ, er sensibilisiert von 420—500 μμ mit einem Maximum bei 460 μμ. — Eine Mischung von **II**, Pyridin u. *2-Acetylanilidovinylbenzthiazoläthojodid* (darstellbar aus äquimolekularen Mengen von *2-Methylbenzthiazoläthojodid* u. *Diphenylformamidin* in Essigsäureanhydrid) kocht man $^1/_2$ Stde.; man erhält *1,1'-Diäthylbenzthio-β,β'-naphthothiocarbocyaninjodid* (**G**), grüne Krystalle, es hat ein Absorptionsmaximum bei 565 μμ, es sensibilisiert von 500—650 μμ mit einem Maximum bei 595 μμ. — Eine Mischung von *2-(ω-Anilidomethyl)-vinylbenzoxazoläthojodid*, **II** u. Pyridin kocht man $1^1/_2$ Stde. u. fällt dann mit Ä., man erhält *1,1'-Diäthylbenzoxo-β,β'-naphthothiomesomethylcarbocyaninjodid*, karminrote Krystalle. Der Farbstoff hat in A. ein Absorptionsmaximum bei 528 μμ, er sensibilisiert von 500—610 μμ mit einem Maximum bei 550 μμ. Man kocht eine Mischung aus *2-(ω-Anilidoäthyl)-vinylbenzthiazoläthojodid* u. **II** u. Pyridin $1^1/_2$ Stde., nach Zusatz von A. erhält man *1,1-Diäthylbenzthio-β,β'-naphthothiomesoäthylcarbocyaninjodid*, Krystalle. Der Farbstoff hat in A. ein Absorptionsmaximum bei 565 μμ, er sensibilisiert von 520—660 μμ mit einem Maximum bei 625 μμ. In analoger Weise erhält man *1,1'-Diäthyl-5-methoxybenzseleno-β,β'-naphthothiomesoäthylcarbocyaninjodid* aus *2-(ω-Anilidoäthyl)-vinyl-5-methoxybenzselenazoläthojodid*; der Farbstoff hat in A. ein Absorptionsmaximum bei 575 μμ, er sensibilisiert von 520—670 μμ mit einem Maximum bei 625 μμ. (**E. P. 452 408** vom 15/11. 1934, ausg. 17/9. 1936. **F. P. 794 634** vom 6/9. 1935, ausg. 21/2. 1936. D. Prior. 7/9. 1934.) FRANZ.

Dr. C. Schleussner Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung photographischer Emulsionen*. Bei der Reifung läßt man auf die Emulsion mechan. hochfrequente Schwingungen unter gleichzeitiger Abkühlung einwirken. Die Temp. liegt dann unterhalb derjenigen, wie sie üblicherweise für die Emulsionsherst. angewendet wird. Die Wrkg. wird durch Zusatz von kolloidalem *Ag* oder Glasperlen verstärkt. Die Emulsionen arbeiten klarer u. sind empfindlicher. (**F. P. 803 064** vom 9/3. 1936, ausg. 22/9. 1936. D. Prior. 22/3. 1935.) FUCHS.

Bruno Claus, Halle, *Herstellung photographischer Emulsionen*. Ein mehr oder minder bindemittelfreier Halogensilber-Nd. wird nach dem Auswaschen opt. sensibilisiert, in Gelatine peptisiert u. darauf gereift gegebenenfalls unter Zusatz von Ammoniak. Die Reifung kann durch hochfrequente mechan. Schwingungen unterstützt werden. (**E. P. 452 857** vom 27/11. 1934, ausg. 1/10. 1936.) FUCHS.

Bruno Claus, Deutschland, *Herstellung photographischer Filme*. Die an sich bekannten, feinkörnigen Peptisationsemulsionen werden bis zu höheren Empfindlichkeiten gereift bzw. nachgereift u. für kinematograph. Filme oder Leicafilme verwendet. Das in etwa 0,1%ig. Lsg. ausgefällte Halogensilber wird dekantiert u. in dest. W. ausgewaschen. Darauf fügt man auf 60 g $AgNO_3$ berechnet 25 ccm *Ammoniak* 25%ig. hinzu u. reift 30 Minuten bei 50°. Zuletzt wird das Halogensilber in 700 ccm etwa 9—10%ig. Gelatinelsg. aufgenommen u. noch bei 50° weitererwärmt. Das überschüssige *Ammoniak* wird zum Schluß mit organ. Säuren neutralisiert. (**F. P. 803 584** vom 20/3. 1936, ausg. 3/10. 1936. D. Prior. 23/3. 1935.) FUCHS.

Bruno Claus, Deutschland, *Herstellung photographischer Emulsionen*. Man setzt zu einer gewöhnlichen Emulsion oder zu einer Peptisationsemulsion während der Reifung nach u. nach portionsweise eine andere Emulsion, z. B. auch eine Peptisations-

emulsion oder sedimentiertes Halogensilber hinzu. Während der Reifung können die üblichen Reifungssubstanzen, z. B. NH_3, zugegen sein. (**F. P. 803 585** vom 20/3. 1936, ausg. 3/10. 1936. D. Prior. 5/4. 1935.) FUCHS.

Voigtländer & Sohn A.-G., Berlin-Spindlersfeld, *Photographischer Schichtträger.* Der insbesondere für kinematograph. Zwecke dienende Schichtträger aus schwer verbrennbarem Material (z. B. *Acetylcellulose*) wird auf der Rückseite zur Verbesserung der Härte mit einer sehr dünnen Schicht einer härteren M., z. B. *Nitrocellulose*, überzogen. (**Belg. P. 406 571** vom 1/12. 1934, ausg. 27/4. 1935. D. Prior. 1/12. 1933.) FUCHS.

I.-G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Ablösung photographischer Schichten von Nitrocellulosefolien, die durch Eiweißpräparationen irgendwelcher Art befestigt sind*, dad. gek., daß 1. der Schichtträger mit wss. Lsgg. von Rk.-Prodd. aus *Äthylenoxyd* u. primären aliphat. Aminen behandelt wird; — 2. das Rk.-Prod. aus *Äthylenoxyd* (I) u. einem aromat. substituierten aliphat. Amin benutzt wird; — 3. Prodd. aus I u. Mischungen von primären Aminen verwendet werden. — Man verwendet z. B. die Kondensationsprodd. von *Stearylamin*, *Monobenzylamin* u. Gemische der aliphat. Amine, die durch Red. der *Cocosfettsäure* durch Umsetzung mit NH_3 erhalten werden, mit I. Die Herst. dieser Stoffe geschieht durch 24-std. Erhitzen der Ausgangsprodd. im Druckgefäß u. mehrfache Wiederholung dieses Prozesses unter Zugabe weiterer Mengen von I. Der zu behandelnde Film wird 10—20 Min. in eine 5%ig. Lsg. dieser Stoffe getaucht. (**D. R. P. 634 305** Kl. 57 b vom 19/7. 1934, ausg. 24/8. 1936.) FUCHS.

Godefroy-Rodolphe Luginbuhl, Lausanne, Schweiz, *Papier für mehrere Kopien.* Um auf beiden Seiten eines Papiers Bilder herstellen zu können, überzieht man das Papier doppelseitig mit der Emulsion u. bringt in der Mitte eine inaktin. gefärbte, in den photograph. Bädern entfernbare Zwischenschicht an. Die photograph. Emulsion kann ein Öl, Wachs oder Kreidepulver enthalten. Auf der Schicht oder dem Papierträger können Zeichen aufgedruckt sein. (**Schwz. P. 181 819** vom 10/7. 1935, ausg. 17/8. 1936.) FUCHS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung farbiger Bilder auf photographischen Halogensilberschichten durch Entwicklung.* Es werden solche mit den Oxydationsprodd. des Entwicklers sich kuppelnde u. die Farbe bestimmende Körper verwendet, die gegenüber dem Bindemittel substantive Eigg. besitzen. Solche Körper sind Naphthole oder Aniline, die durch Einführung von geeigneten Gruppen, wie Diphenyle, Stilbene, Azooxybenzole u. a. substantiven Charakter erhalten. Beispiel: Die Dreifarbenteilschichten enthalten als farbbildende Komponenten: 1. *p-(Oxynaphthoylamino)-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon* für Rotentw.; 2. *Terephthaloylbiessigsäureanilid* für Gelb; 3. *3,5-Di-phenylamino-phenol* für Blaugrün. Die Körper werden in Mengen von 1 g in Methanol gel., in 50 ccm 10%ig. Gelatine angerührt u. mit 100 ccm Halogensilberemulsion vermischt. Ein geeigneter Entwickler besteht aus 1 g Diäthylaminoanilin-HCl, 6 g K_2CO_3 u. 100 ccm W. (**F. P. 803 566** vom 19/3. 1936, ausg. 3/10. 1936. D. Prior. 10/4. 1935.) GROTE.

Kodak-Pathé, Frankreich, *Herstellung von Mehrfarbenbildern.* Die Herst. der Teilfarbenbilder auf einem Mehrschichtenfilm findet nach dem Verf. der E. P. 400 032, C. **1936**. I. 2675 statt. Die Tonaufzeichnung wird in allen Schichten in der für diese Schicht erforderlichen Farbe mit der entsprechenden Bildentw. erzeugt. Statt dessen kann die Tonaufzeichnung nur in einer Farbe in allen Schichten entwickelt u. vor der Anwendung der entsprechenden Bäder durch einen Lacküberzug vor der weiteren Behandlung geschützt werden. (**F. P. 802 755** vom 27/2. 1936, ausg. 15/9. 1936. A. Prior. 27/2. 1935.) GROTE.

Kodak-Pathé, Frankreich, *Herstellung von photographischen Bildern auf Mehrschichtenfilmen.* Die Herst. der Teilfarbenbilder in den einzelnen Schichten findet nach dem Verf. des E. P. 400 032; C. **1936**. I. 2675 statt. Das Bleichbad enthält Chromsäure, HBr, KBr u. Methanol. Um eine verzögernde Wrkg. eines Ferricyanidbleichbades hervorzurufen, wird eine Lsg. eines alkal. Hydrazins oder von Hydroxylamin u. Alkali angewendet. Hierdurch wird nach der Behandlung des obersten Teilbildes die Wrkg. des Bades unmittelbar unterbrochen, so daß eine getrennte Behandlung der einzelnen Teilbilder möglich ist. (**F. P. 803 237** vom 27/2. 1936, ausg. 25/9. 1936. A. Prior. 27/2. 1935. E. Prior. 29/3. 1935.) GROTE.

Verantwortlich: Dr. M. Pflücke, Berlin W 35, Sigismundstr. 4. — Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35
Printed in Germany DA. IV. Vj. 1936: 9010 Druck von Metzger & Wittig in Leipzig