

Chemisches Zentralblatt

1937. I. Halbjahr

Nr. 4

27. Januar

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

* H. Barwich und W. Schütze, *Anreicherung der leichten Argonisotope durch Diffusion*. Mit der Apparatur zur Isotopentrennung durch Diffusion in strömendem Hg-Dampf (C. 1937. I. 785.) nach HERTZ wurde versucht, ^{36}Ar u. ^{38}Ar anzureichern. Aus massenspektroskop. Unterss. wurde im Verlauf von 60 Stdn. eine deutliche Anreicherung festgestellt. Das Konz.-Verhältnis $^{40}\text{Ar} : ^{36}\text{Ar} : ^{38}\text{Ar}$ wird auf 100 : 12 : 0,6 geschätzt. Die Trennfaktoren für ^{36}Ar sind 36 u. für ^{38}Ar 12 gegenüber ihren n. Konz. (Naturwiss. 24. 667. 16/10. 1936. Berlin-Siemensstadt, T. H. Berlin, Physikal. Inst., Forsch.-Lab. II der Siemenswerke.) SALZER.

Walker Bleakney, John P. Blewett, Rubby Sherr und Roman Smoluchowski, *Massenspektrographische Analyse von Beryllium*. Vff. entwickeln eine neue Ionenquelle, die zur Analyse von positiven Strahlen geeignet ist, in Form eines Molekularbündels aus einem h. Ofen. Die Ionen werden im Bündel durch Ionenstoß erzeugt u. durch geeignete elektr. Felder auf den Eintrittsschlitz des Massenspektrographen gerichtet. Vff. wenden die Methode auf die Unters. von Be an, jedoch wird nur Be^9 gefunden. Die Verss. setzen eine obere Grenze in bezug auf die Existenz von Be^8 von 1 : 10000. (Physic. Rev. [2] 50. 545—46. 15/9. 1936. Princeton Univ.) G. SCHMIDT.

A. Keith Brewer, *Massenspektrographische Bestimmung der Konstanz des Kaliumatomgewichts im Meerwasser*. Das Verteilungsverhältnis für die Kaliumisotope im W. des Pazif. Ozeans wurde gemessen u. $^{39}\text{K}/^{41}\text{K} = 14,20$ gefunden. Es bestehen keine merklichen Unterschiede zwischen W.-Proben aus verschiedenen Gegenden u. aus verschiedenen Tiefen (untersucht bis 2500 m Tiefe). (J. Amer. chem. Soc. 58. 370—72. Febr. 1936. Washington, D. C., Depart. of Chem. and Soils.) SALZER.

A. J. Dempster, *Die Isotopenkonstitution von Eisen und Nickel*. J. de GIER u. ZEEMAN fanden bei der Analyse einer Eisencarbonylentladung vier Fe-Isotope mit den Massen 54, 56, 57 u. 58. Von ASTON wurden nur die drei ersten Fe-Isotope gefunden. Die Verss. des Vf. mit einem Lichtbogen zwischen Elektrolyteisen ergeben 4 Isotope, wobei das Isotop mit der M. 58 die kleinste Intensität hat. Eine schwache Linie bei 59 muß dem Co zugeschrieben werden, da das Fe eine Spur Co als Verunreinigung enthielt, wie die spektralanalyt. Unters. ergab. Die Isotopenzus. von Ni ist noch unbestimmt. ASTON hält die Ni-Isotope 56 u. 64 für nicht sicher. DE GIER u. ZEEMAN konnten das von ASTON gefundene Ni-Isotop 61 nicht nachweisen. Die Verss. des Vf. mit reinstem Ni mit einer Spur Fe ergeben die Isotope mit der M. 58, 60, 61, 62 u. 64. Die Isotope 61 u. 64 haben annähernd gleiche Intensität. Die gefundenen Isotope 54 u. 56 müssen dem Fe zugeschrieben werden. (Physic. Rev. [2] 50. 98. 1/7. 1936. Chicago, Univ., Ryerson Phys. Labor.) GÖSSLER.

Charles Sadron, *Über die Strömungsdoppelbrechung von reinen Flüssigkeiten*. Vf. beschreibt zunächst ausführlich seine Vers.-Anordnung zur Best. der Strömungsdoppelbrechung bei laminarer u. turbulenter Strömung. Sie besteht aus zwei koaxialen Zylindern, von denen der äußere fest ist u. der innere bewegt werden kann. Die zu untersuchende Fl. kommt zwischen beide Zylinder. Es wird dann die Lage der opt. Achse der Fl.-Schicht u. die Größe der Doppelbrechung bestimmt. Diese ist proportional $K \cdot \mu \cdot \Omega \cdot (R_1/d)$, wo μ der Reibungskoeff., d die Dicke der Fl.-Schicht, R_1 der Radius des inneren Zylinders ist. K ist eine Konstante, die Vf. als dynamo-opt. Konstante bezeichnet. K wird für eine Reihe von Fl. gemessen (primärer Heptyl-, Octyl- u. Dodecylalkohol, Heptyl-, Octyl-, Nonyl- u. Oleinsäure, Nitrobenzol, Anilin, Phenyläthylalkohol u. Zimtaldehyd). Die opt. Achse lag immer in der Richtung der Fl.-Strömung. Wurde die Rotationsrichtung umgekehrt so trat eine Änderung in der Lage der opt. Achse um $2,5^\circ$ ein. Diese Änderung war unabhängig von der Natur der

*) Schwerer Wasserstoff vgl. S. 785, 786, 791, 802.

Fl. Beim Übergang von laminarer zur turbulenten Strömung ändert sich das Gesetz der Doppelbrechung u. die dynam-opt. Konstante nicht. Zum Schluß geht Vf. auf die bekannte Theorie der Strömungsdoppelbrechung von RAMAN u. KRISHNAN ein, die mit den Beobachtungen nicht übereinstimmt. (J. Physique Radium [7] 7. 263—69. Juni 1936. Straßburg, Univ.) GÖSSLER.

Claude Decroly, *Ist die Gleichung von Le Chatelier-Matignon auf die Reduktion des Eisenoxys und die Reduktion des Phosphorsäureanhydrids anwendbar?* Krit. Betrachtung. Die Gleichung von LE CHATELIER-MATIGNON: $Q/T = 0,032$, in der Q die Wärmetönung der Rk. u. T die absol. Temp. bedeuten, konnte sich mangels genauer Kenntnis der Konstanten des Rk.-Verlaufes für FeO zur angenäherten Berechnung der Temp. des Red.-Beginnes lange Zeit behaupten. Da die Konstanten der verschiedenen, bei der Red. des FeO möglichen Rkk. heute recht genau bekannt sind, erscheint die Anwendung obiger Gleichung nicht mehr berechtigt. Auch für die Red. der P_2O_5 gilt ähnliches; die Anwendung der NERNSTschen Gleichung ergibt Resultate, die den experimentellen Erfahrungen weit besser Rechnung tragen als die Gleichung von LE CHATELIER-MATIGNON. (Rev. École polytechn. 1936. Nr. 10. 11 Seiten. Juli. [Sep.] WEIBKE.

F. O. Koenig, *Die Beschreibung von binären Lösungen*. Theoret. Abhandlung. (J. Amer. chem. Soc. 58. 317—18. Febr. 1936. Stanford Univ., Kalifornien, Departm. of Chem.) GOTTFRIED.

I. M. Kolthoff, *Vervollkommnung und Zusammenballung von kristallinen Niederschlägen beim Altern*. Kurzer Überblick über den Alterungsmechanismus gefällter kryst. Ndd. (Science [New York] [N. S.] 84. 376—77. 23/10. 1936. Minnesota, Univ.) GOTTFRIED.

Pierre Montagne, *Nomogramm für die Ammoniakbildung in der Gleichgewichtsreaktion $2NH_3 \rightleftharpoons 3H_2 + N_2$* . (Vgl. C. 1935. I. 3242.) Die von HABER (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 20 [1914]. 604) mitgeteilte Gleichung für das NH_3 -Gleichgewicht wird einem Nomogramm zugrunde gelegt, dessen (senkrechte) Leitern folgende Größen darstellen: Gesamtdruck p (mm) des Gasgemisches im Gleichgewicht, NH_3 -Konz τ , den umgesetzten Anteil β , die Temp. in absol. u. C-Graden (T , t) u. die Gleichgewichtskonstante K_p . Die Benutzung des Nomogramms wird erläutert. (Bull. Soc. chim. France [5] 3. 1424—27. Juli 1936. Paris, Bergbauhochschule.) R. K. MÜLLER.

H. zur Strassen, *Neuere Forschungen über Mehrstoffsysteme mit Eisenoxiden*. Krit. Besprechung der neueren Arbeiten über die Systeme Fe-O, FeO-SiO₂, FeO-MgO-SiO₂, CaO-FeO-SiO₂, FeO-P₂O₅, Fe₂O₃-SiO₂, Na₂SiO₅-Fe₂O₃-SiO₂, CaO-Fe₂O₃-SiO₂, CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃, CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂, Fe₂O₃-P₂O₅, FeO-Fe₂O₃-SiO₂, MgO-FeO-Fe₂O₃, CaO-Fe-Fe₂O₃. (Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. 20. 239—89. 1936.) ENSZLIN.

E. Hunter und A. J. Allmand, *Thermodynamische Untersuchung von Systemen des Typus $PbCl_2-RCl-H_2O$ bei 25°*. V. (Vgl. C. 1933. II. 817.) Vff. messen die Dampfdrucke von Lsgg., die KCl bzw. PbCl₂ in verschiedenen Mengen u. folgende feste Phasen enthalten: PbCl₂, PbCl₂ + 2 PbCl₂·KCl, 2 PbCl₂·KCl, PbCl₂·KCl· $\frac{1}{3}$ H₂O, PbCl₂·KCl· $\frac{1}{3}$ H₂O + KCl. Die Verss. stimmen nicht mit den Ergebnissen früherer elektrometr. Unters. der Vff. überein, die letzteren dürften nicht genügend genau sein. In einem engen Konz.-Gebiet treten ungewöhnlich hohe Drucke u. auch andere Unregelmäßigkeiten auf. (Trans. Faraday Soc. 32. 502—11. 1936. London, King's College, Univ.) JUZA.

R. F. Geller und E. N. Bunting, *Das System $K_2O-PbO-SiO_2$* . Im System $K_2O \cdot SiO_2-PbO-SiO_2$ werden fünf ternäre Verb. opt. festgestellt u. die Zus. von vier Verb. ermittelt. $K_2O \cdot 2 PbO \cdot 2 SiO_2$ kristallisiert in hexagonalen Tafeln, F. 918°, ist einachsig negativ, Brechungsindizes $\omega = 1,93 \pm 0,01$, $\varepsilon = 1,72 \pm 0,01$, opt. Achse ist senkrecht zur Spaltbarkeit. $K_2O \cdot 4 PbO \cdot 8 SiO_2$, F. 779° kristallisiert in Fasern, ist gemahlen einem kurzfasrigen Asbest ähnlich. Brechungsindizes $1,69 \pm 0,01$ bzw. $1,79 \pm 0,01$, löscht parallel aus, die opt. Achse ist parallel der Längsachse. $K_2O \cdot PbO \cdot 4 SiO_2$ ist positiv zweiachsig, kristallisiert in rechtwinkligen, tafelförmigen Körnern mit paralleler Auslöschung, F. 757°. Der Winkel der opt. Achsen ist ca. 75°, die Brechungsindizes $\alpha = 1,59^\circ$, $\beta = 1,612$, $\gamma = 1,65$. $2 K_2O \cdot PbO \cdot 3 SiO_2$ schm. inkongruent bei 735° u. ist sehr instabil. Mittlerer Brechungsindex ca. 1,67. — Die fünfte Verb. unbekannter Zus. schm. inkongruent bei ca. 750° unter Bldg. von Glas u. SiO_2 . Brechungsindizes: $\alpha = 1,64$, $\beta = 1,65$, $\gamma = 1,655 (\pm 0,005)$, opt. zweiachsig negativ, 2 V ca. 80°. — Die Gläser, die im System auf der SiO_2 -Seite der Verb.-Linie der Verb. $K_2O \cdot 4 SiO_2$, $K_2O \cdot PbO \cdot 4 SiO_2$, $K_2O \cdot 4 PbO \cdot 8 SiO_2$ u. $PbO \cdot SiO_2$ liegen, sind in Luft

stabil. Mit wachsendem SiO_2 -Geh. steigen allerdings die Temp. bei Herst. des Glases u. die Viscosität. Verb., die auf der K_2O -Seite der erwähnten Verb.-Linie im System liegen, sind entweder instabil in Luft oder neigen zur Entglanzung nach $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{PbO} \cdot 2 \text{SiO}_2$. Ebenso zerfallen viele Verb. unterhalb der Verb.-Linie $\text{PbO} - \text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ in zwei unmittelbare Schmelzflüsse. (J. Res. nat. Bur. Standards 17. 277—89. Aug. 1936.)

A. HOFFMANN.

M. Rivin und A. Sokolik, *Die Explosionsgrenzen von Gasgemischen*. Vff. bestimmen die Grenzwerte für die Zus. von H_2 -Luft- bzw. H_2 - O_2 -Gemischen u. für den Druck, bei denen der Übergang der Entflammung in die explosive Verbrennung stattfindet in einem langen Pb-Rohr (Durchmesser = 18 mm) durch Funkenzündung. Das Rohr hat an verschiedenen Stellen Glaseinsätze u. die photograph. Registrierung der Flammgeschwindigkeit erfolgt mit einer früher beschriebenen Methode (SOKOLIK u. SHTSHOLKIN, C. 1936. I. 1171). — Wasserstoff-Luftgemische: Bei der explosiven Verbrennung entsteht die Explosionswelle in einer Entfernung von 4—5 m von der Funkenstrecke. Bei Atmosphärendruck bildet sich eine Explosionswelle nur im Konz.-Bereich 27—35% H_2 aus. Mit abnehmendem Druck teilt sich dieser Bereich in zwei Gebiete auf, zwischen denen keine Bldg. einer Explosionswelle stattfindet. Das Zwischengebiet vergrößert sich mit fallendem Druck. Bei Verminderung des Funkenintervalls werden die Explosionsgrenzen enger u. verschoben sich nach höheren Drucken zu. Bei Atmosphärendruck u. Zündung mit Knallgas liegen die Explosionsgrenzen bei 20,5% u. 58% H_2 u. die photograph. Aufzeichnung der Explosionswelle zeigt, daß sie nahe bei der unteren Grenze eine geriefelte Struktur besitzt.

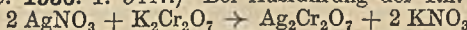
Wasserstoff-Sauerstoffgemische: Für verschieden zusammengesetzte H_2 - O_2 -Gemische werden die Minimaldrucke bestimmt, bei denen noch eine Explosion eintritt. Wird der Druck nur wenig unter diesen Minimaldruck gesenkt, so pflanzt sich die Flamme mit rasch abnehmender Geschwindigkeit fort u. nahe bei der Zus. des stöchiometr. Gemisches erlischt sie vor Erreichung des Rohrendes. Die Geschwindigkeit der Explosionswelle wird bei verschiedenen Minimaldrucken u. auch bei höheren Drucken bestimmt u. mit den nach JOUQUET (Mécanique des explosifs. Paris 1914) berechneten Werten verglichen. Die Messung der Enddrucke im Falle der nicht explosiven Verbrennung ergibt, daß bei den Vers., bei denen Auslöschung der Flamme eintritt, der Enddruck von derselben Größenordnung ist wie der Grenzdruck der Entflammung. Dagegen ist bei den Vers., bei denen sich die Flamme bis zum Ende des Rohres fortpflanzt, der Enddruck größer als der Grenzdruck der Entflammung. Wird dafür gesorgt, daß der Druck während der Verbrennung konstant bleibt, so tritt keine bemerkenswerte Verminderung der Flammgeschwindigkeit ein. Vff. können zeigen, daß es möglich ist, infolge der Druckverminderung bei der Verbrennung unterhalb des Minimaldruckes, die Explosionsgrenzen durch Druckmessung zu bestimmen; das gilt auch für das Gemisch $2 \text{CO} + \text{O}_2$. Die Ergebnisse werden diskutiert. (Acta physicochim. URSS 4. 301—16. 1936. Leningrad, Institut de la chimie physique.)

GEHLEN.

Wolfgang Finkelnburg, *Zur Theorie der Detonationsvorgänge*. (Vgl. C. 1936. II. 2655.) In Ergänzung zu der bereits bestehenden dynam. Theorie der Detonationsvorgänge wird ein Zusammenhang zwischen Detonationsgeschwindigkeit D u. der mittleren Geschwindigkeit der einzelnen Gasmoleküle \bar{v}_T nachgewiesen: Die Formel für reale Gase lautet: $D = W + \bar{v}_T \cdot \sqrt{1/3 \cdot (c_p/c_v) \cdot (V/(V-b))}$ (W ist die Geschwindigkeit der hinter der Detonationsfront herströmenden Schwaden). Ferner wird kurz auf die Detonation fl. u. fester Sprengstoffe eingegangen. (Ann. Physik [5] 26. 116—20. 1936. Darmstadt, Techn. Hochschule, Physikal. Inst.)

JUZA.

W. K. Nikiforow und M. R. Lemesch, *Über die Photochemie periodischer Reaktionen*. (Vgl. C. 1936. I. 3447.) Bei Ausführung der Rkto.



in Gelatine unter Einw. des Lichtes wird Vergrößerung des Abstandes zwischen den entstehenden LIESEGANGSchen Ringen mit abnehmender Lichtintensität beobachtet; durch Belichtung mit dem elektr. Lichtbogen wird der Ringabstand stärker herabgesetzt als bei Sonnenlicht, was vielleicht auch durch Zunahme der „blauen“ Quanten zu erklären ist. Die Beobachtungen stehen in Einklang mit der „Wellentheorie“ der period. Rk. (C. 1934. I. 3185. II. 2377), die folgende Beziehung zwischen λ , der Intensität J u. dem Ringabstand a gibt: $\lambda_n J^k = a_n$. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 1. 541—48. 1935. Minsk, Weißruss. Univ., Phys.-chem. Inst.) R. K. MÜ.

George Bryce, *Das Verschwinden von Kohlenoxyd in der Gegenwart eines elektrisch geheizten Nickeldrahtes*. Ein Ni-Draht (99,9% Ni, Länge 15 cm, Durchmesser 0,0104 cm) wurde in einem zylindr. Gefäß (Pyrexglas), das CO enthielt, elektr. erhitzt. Der Spannungsabfall längs des Drahtes betrug 6—8 Volt. Der Anfangsdruck des CO betrug 1 mm Hg u. weniger (Druckmessung erfolgte nach der PIRANISCHEN Methode). Das CO wurde aus Ni(CO)₄ hergestellt u. gereinigt. Wurde der Ni-Draht auf 900° u. höher erhitzt, so wurde das CO sofort verbraucht, wenn das Gefäß mit fl. Luft (—190°) gekühlt war, während der Druckabfall 4—5-mal geringer war, wenn nur auf —80° gekühlt wurde. Befand sich das Gefäß auf Zimmertemp., bzw. wurde es auf 100° erhitzt, so war der Druckabfall nur noch gering, bzw. er trat überhaupt nicht mehr auf. Die Geschwindigkeit des Druckabfalls war bei Kühlung mit fl. Luft unabhängig von der Gefäßweite (2,5 u. 5,2 cm Durchmesser) u. vom Druck (10⁻⁴—1 mm Hg). Hieraus sowie aus der Tatsache, daß das verbrauchte CO durch Erhitzen des Gefäßes auf 150° wieder vollständig gewonnen werden konnte, schließt Vf., daß es sich bei diesen Verss. nicht um Oberflächenvorgänge am Ni (z. B. Adsorption) handelt. Vielmehr bildet sich, wie weitere Verss. zeigen, Ni(CO)₂, das an der k. Gefäßwand kondensiert wird, bei 100° jedoch instabil ist. Ähnliche Verss. wurden mit Mo- u. W-Drähten in CO ausgeführt. Bei Mo wurde erst ab 1600° eine Druckabnahme beobachtet, W gab bis 1500° keinen Effekt. (J. chem. Soc. [London] 1936. 1513—17. Okt. Cambridge, Departm. of Colloid. Science.) FUCHS.

Pierre Jolibois und François Olmer, *Über die Synthese von Ammoniak durch Kathodenzerstäubung von Blei*. Fortführung der C. 1935. II. 1503 beschriebenen Versuchen. In das Gasgemisch 3 H₂ + N₂ ließen die Vff. kathod. zerstäubten Pb-Staub fallen, wobei sich NH₃ bildete. Die zur Erzeugung von 1 cem NH₃ erforderlichen Wattzahlen betragen bei den in () genannten Drucken: 3,05 (1 mm), 1,80 (2), 1,08 (4), 0,83 (8), 0,55 (20). Die NH₃-Ausbeuten im Gleichgewichtszustand, der erst nach einiger Zeit erreicht wird, sind: 21,5% (bei 2 mm Druck), 13,2 (3), 11,5 (4), 10,01 (8), 7,5 (13), 6,5 (20). Die zur Erreichung der gleichen Ausbeuten notwendigen Temp. im thermodynam. Gleichgewicht sind > 4000°, während die höchste Temp. in der Entladungsröhre in der Nähe der Kathode tiefer als der F. von Pb lag. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 202. 1268—69. 6/4. 1936.) FUCHS.

Henry James Walls, *Die katalytische Wirkung von Wasserstoff auf die Kohlenoxydflamme*. Vf. untersucht den Vorgang der CO-Knallgasexplosion bei Beimischung von ca. 0,3% H₂. Wird die Infrarotstrahlung der Explosion gegen die Anfangsdrucke des Gasgemisches aufgetragen, so tritt in den Kurven eine deutliche Stufe auf, die bei einem bestimmten Druck eine Änderung der Ausstrahlung anzeigt. Der bei einem bestimmten H₂-Geh. zugehörige Anfangsdruck p_s dieser Stufe, wird durch Zusatz von Fremdgasen (CO₂, Cl₂, Br₂) gesteigert, durch Konz.-Änderungen von CO oder O₂ um ca. 33% jedoch nicht geändert. Wird die Temp. des Gases erhöht, so erhöht sich p_s , der Druck, bei dem die Stufe auftritt. Dies wird so gedeutet, daß bei diesem Druck die beiden Rk.-Mechanismen (einmal mit, das andere Mal ohne katalyt. Beteiligung von H₂) gleich schnell verlaufen. Ferner wurde beobachtet: Die Kurven sind unterhalb der Stufe für alle Bedingungen nonvariant. Das Abheizen des Rk.-Gefäßes zwischen den Messungen hat beträchtlichen Einfluß auf den Verlauf der Kurve. Die Infrarotstrahlung oberhalb der Stufe nimmt mit erhöhter Temp. stark zu. Bei Temp.-Steigerungen um 50° hat die Gefäßwandung schon Einfluß auf die Rk., der so gedeutet wird, daß Adsorption einzelner Glieder der Kettenrk. diese stark benachteiligen kann, u. die Vollständigkeit der Verbrennung herabsetzt. Der Temp.-Koeff. der Infrarotstrahlung wird ebenfalls als Oberflächeneffekt angesehen. (Trans. Faraday Soc. 32. 1495—1500. Okt. 1936. Bristol, Univ., Chem. Department, Hendon, Metrop. Police Lab.) MECKBACH.

Mordechai Bobtelsky und Ljuba Bobtelsky-Chajkin, *Gemischte katalytische Effekte bei der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Natriumwolframat und zusätzlichen Katalysatoren*. Es wird die Zers. von Natriumwolframat enthaltenden H₂O₂-Lsgg. unter dem Einfl. verschied., zugesetzter Kationen u. Anionen in neutraler u. schwach essigsaurer Lsg. bei 15° untersucht. Von Kationen wirkt am stärksten beschleunigend Cu⁺⁺. Setzt man die CuSO₄-Lsg. zuletzt zu, so tritt eine pseudo-monomolekulare Rk. ein, fügt man die Na₂WO₄-Lsg. zuletzt zu, so ist die Rk. katalyt. Art. Unterhalb einer Konz. von 0,01 Mol/l hat man rein katalyt. Effekte u. die Menge zers. H₂O₂ ist proportional der Konz. der Cu⁺⁺ in der Lsg. Die Einw. von Mn⁺⁺, Co⁺⁺ u. Ni⁺⁺ ist schwach, selbst bei Konz. von 0,5 Mol/l. an Anionen erweisen sich SO₄^{''} u. NO₃['] als inaktiv. J['] u. Cl['] reagieren sehr stark, selbst in Konz.

von 5×10^{-5} n. F' u. Br' wirken sehr viel schwächer, mit F' erhält man Effekte erst in 0,2—1,0-n. Lsgg. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 203. 872—74. 3/11. 1936.) GOTTFR.

P. C. Blokker, *Die Diffusion des kathodisch entwickelten Wasserstoffs und Deuteriums durch Eisen*. Es wurde die Diffusionsgeschwindigkeit von kathod. entwickeltem gewöhnlichem u. schwerem Wasserstoff unter dem Einfluß von As_2O_3 u. $HgCl_2$ als Gifte gemessen. Mit As_2O_3 als Gift ergab sich, daß das Potential für D_2O negativer ist als das für W. Der Unterschied in der Überspannung beträgt etwa 70 Millivolt. Zu Beginn der Elektrolysen ist die Diffusion von Wasserstoff größer als von Deuterium; der Unterschied nimmt jedoch dann ab. Mit $HgCl_2$ als Gift ergab sich, daß das Deuterium langsamer diffundiert als der Wasserstoff. Ein Einfl. des Deuteriums auf die Diffusion des Wasserstoffs, wie er bei Verwendung von As_2O_3 als Gift beobachtet worden war, war in diesem Falle nicht nachweisbar. Eine Erklärung für das verschiedene Verh. konnte bis jetzt nicht gegeben werden. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55. 979—88. 15/11. 1936. Amsterdam, Lab. f. Elektrochem., Univ.) GOTTFRIED.

* **S. M. Rytov**, *Über die Lichtbeugung durch Ultraschallwellen*. (Vgl. C. 1937. I. 9.) Die früheren theoret. Überlegungen werden fortgeführt. Vf. geht speziell auf die Bedingungen ein, unter denen α^2 u. höhere Potenzen von α (α = Modulationsgrad des einfallenden Lichtes) vernachlässigt werden können. Vor allem ergibt sich hieraus, daß die RAMAN-NATHSche Theorie unter den prakt. im Vers. vorkommenden Bedingungen nicht exakt anwendbar ist. Einzelheiten siehe im Original. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 1936. III. 151—56. Moskau, Inst. Physique de l'Académie des Sciences de l'URSS, Lab. optique.) FUCHS.

H. Barwich, *Die Trennung von Gasgemischen durch Diffusion in strömendem Quecksilberdampf*. Es werden systemat. Verss. zur Ermittlung des Trennfaktors der HERTZschen Hg-Dampfdiffusionspumpe (vgl. C. 1935. II. 3) an verschiedenen Gasen durchgeführt. Es wurden Aggregate bis zu 48 Pumpen verwendet; Heizung der Pumpen, Druck u. Strömungsgeschwindigkeit wurden konstant gehalten. Für diese Bedingungen wird der Trennfaktor zu $\ln q = \text{const} (1/D_2 - 1/D_1)$ ermittelt; D_1 u. D_2 sind die Diffusionskonstanten der einzelnen Komponenten im Hg-Dampf, berechnet für den Fall, daß die Dichte des diffundierenden Gases klein gegen die Dichte des Hg-Dampfes ist. Der günstigste Druck ist 2 mm Hg; durch einen geeigneten Strömungswiderstand wird der Trennfaktor gegen kleine Änderungen der Heizung unempfindlich. Es konnte kein Grund dafür gefunden werden, daß die Trennung von H_2O^{18} u. H_2O^{16} ungewöhnlich langsam, etwa verglichen mit der Ne-Isotopentrennung, vor sich geht. Vf. nimmt an, daß die Trennung durch die auf der Glaswand befindliche W.-Haut gestört wird. (Z. Physik 100. 166—91. 29/4. 1936. Berlin-Charlottenburg.) JUZA.

[russ.] **Wladimir Fedorowitsch Mitkewitsch**, Die grundlegenden physikalischen Vorstellungen. Sammlung von Vorträgen und Aufsätzen. 2. erg. Aufl. Moskau-Leningrad: Isd. Akad. nauk SSSR 1936. (163 S.) Rbl. 2.25.

Alwin Mittasch, *Über Katalyse und Katalysatoren in Chemie und Biologie*. Berlin: J. Springer 1936. (VI, 65 S.) 8°. M. 3.60.

[ukrain.] **Konstantin Anatoljewitsch Putilow**, Lehrbuch der Physik. Charkow: „Rad. schkola“ 1936. (XVI, 711 S.) Rbl. 12.00.

[russ.] **Konstantin Anatoljewitsch Putilow**, **A. I. Batschinski**, **W. A. Fabrikant** und **Ju. W. Chodakow**, Lehrbuch der Physik. 2. Aufl. Moskau: Goss. utscheb.-pedagog. isd. 1936. (XV. 776 S.) Rbl. 12.50.

Hermann Römpp, *Chemie des Alltags*. Prakt. Chemie f. Jedermann. Stuttgart: Franckh 1936. (248 S.) 8°. M. 4.80.

[russ.] **Iwan Iwanowitsch Ssokolow**, *Kursus der Physik für pädagogische Techniken*. 7. umgearb. Aufl. Teil I. Moskau: Utschpedgis 1936. (224 S.) Rbl. 2.20.

A. Aufbau der Materie.

Louis de Broglie, *Die Theorie des Photons und die relativistische Wellenmechanik*. Vf. beweist die bereits früher von DESTOUCHES aufgestellte Vermutung, daß die Gleichungen des Photons die des Schwerpunkts seiner der DIRAC-Gleichung gehorchenden Konstituenten (nach der Theorie des Vf.) sind. Außerdem wird die Photonendichte für einen Spezialfall angegeben. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 203. 473—77. 31/8. 1936.) HENNEBERG.

Félix Cernuschi, *Energiesatz und Versuch von Shankland*. Vf. zeigt, daß die Verss. von SHANKLAND (C. 1936. I. 4870), deren Richtigkeit noch vorausgesetzt wird,

*) Vgl. S. 804.

dem Energieerhaltungssatz nicht zu widersprechen brauchen, wenn man auch für Elektronen, ähnlich wie für Neutronen, die Existenz angeregter Zustände annimmt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 203. 777—79. 26/10. 1936.) HENNEBERG.

B. Cassen und E. U. Condon, *Über Kernkräfte*. Ordnet man jedem schweren Teilchen fünf Koordinaten zu (drei Ortskoordinaten, eine Spinkoordinate u. eine Koordinate mit den Eigenwerten ± 1 , die angibt, ob das Teilchen ein Proton oder ein Neutron ist) u. zieht man das PAULI-Verbot mit heran, so lassen sich die bisher vorgeschlagenen Arten der Austauschkräfte (nach WIGNER — kein Austausch —, HEISENBERG, BARTLETT u. MAJORANA) sehr einfach darstellen. Die einfachste Annahme für das Wechselwirkungsgesetz ist die, daß die Kräfte Neutron-Neutron u. Proton-Proton gleich sind u. daß die Neutron-Proton-Kraft mit entsprechenden Symmetriebedingungen ebenso aussieht. Diese Annahme steht mit den bisherigen experimentellen Kenntnissen in Einklang (vgl. auch das folgende Referat [BREIT-FEENBERG]). (Physic. Rev. [2] 50. 846—49. 1/11. 1936. Detroit, Harper Hospital u. Princeton, N. J., Palmer Physical Labor.) HENNEBERG.

G. Breit und E. Feenberg. *Die Möglichkeit einer gleichen Form der spezifischen Wechselwirkung für alle Kernteilchen*. Vff. stellen die experimentellen Tatsachen zusammen, die für eine gemeinsame Form der Wechselwrgk. aller Kernteilchen untereinander sprechen. Eine spezielle Form der Wechselwrgk., die die Austauschoperatoren von HEISENBERG, MAJORANA, BARTLETT u. einen austauschfreien Operator additiv enthält, wird von den Vff. untersucht; sie eignet sich zur Beschreibung der Kerne H^3 , He^3 u. He^4 sowie der Protonen- u. Neutronenstreuung. Damit die schweren Kerne nicht zu stabil oder elektr. neutral sind, müssen zwei Bedingungen erfüllt sein. Mit diesen Bedingungen zusammen liefert der vorgeschlagene Wechselwirkungsansatz ebenso befriedigende Ergebnisse wie die Ansätze, die verschied. Wechselwrgkg. zwischen gleichen u. verschied. Teilchen enthalten. In der einfachsten bisher ausreichenden Form des neuen Ansatzes kommen nur die beiden oben zuerst genannten Austauschoperatoren vor. (Physic. Rev. [2] 50. 850—56. 1/11. 1936. Madison Wisconsin, Univ. of Wisconsin.) HENNEBERG.

Karl Bechert, *Berichtigung zur Arbeit: „Über ein einfaches Kernmodell.“* Berichtigung von Druckfehlern in der C. 1936. II. 2854 referierten Arbeit. (Z. Physik 103. 276. 28/10. 1936.) KLEVER.

Edward B. Jordan und Kenneth T. Bainbridge, *Eine massenspektrographische Bestimmung der Massendifferenz $N^{14} + H^1 - N^{15}$ und die Stickstoffumwandlungsreaktionen*. Vff. haben die Massendifferenz $N^{14} H^1 - N^{15}$ mit einem Massenspektrographen hoher Auflsg. bestimmt. Sie erhalten für $N^{14} H^1 - N^{15}$ den Wert: $0,01074 \pm 0,0002$ Masseneinheiten. Für die Kernrk. $N^{14} + D^2 \rightarrow N^{15} + H^1 + Q_1$ kann man auch schreiben: $Q_1 = [N^{14} H^1 - N^{15}] - [H^2 - D^2]$. Für die Größe der freigewordenen Energie Q_1 ergibt sich mit Hilfe obiger Dublettmessung der Wert: $Q_1 = 8,57 \pm 0,2 \times 10^6$ eV in guter Übereinstimmung mit dem aus der Kernrk. erhaltenen Wert $8,53 \times 10^6$ eV. Die freigewordenen Energien, die bei der Erzeugung des radioakt. Sauerstoffs auf Grund der Rkk.: $N^{14} + D^2 \rightarrow O^{15} + {}_0n^1 + Q_2$; $O^{15} \rightarrow N^{15} + e^+ + \mu + Q_3$ auftreten, können mit Hilfe der Dublettmessung berechnet werden. Es ist $Q_2 + Q_3 = [N^{14} H^1 - N^{15}] - \text{Bindungsenergie des Deuterons} - [e^+ + (e^-)] = 6,82 \cdot 10^6$ eV, wobei die M. des Neutrinos vernachlässigt worden ist. Der Wert von Q_3 ist durch Messung bei der Kernumwandlung bekannt. Es kann also die Energie des Neutrons bei gegebener Energie des Deuterons berechnet werden. Die beiden Kernrkk. $N^{14} + D^2 \rightarrow C^{12} + He^4 + Q_4$ u. $O^{16} + D^2 \rightarrow N^{14} + He^4 + Q_5$ lassen sich auch schreiben: $Q_4 - Q_5 = [C^{12} H_4 - O^{16}] - 2 [C^{12} H_2 - N^{14}]$. Aus den bekannten Dublettmessungen ergibt sich $Q_4 - Q_5 = 10,14 \pm 0,3 \cdot 10^6$ eV. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den aus dem Kernzerfall direkt bestimmten Werten. (Physic. Rev. [2] 50. 98. 1/7. 1936. Harvard Univ.) GÖSSLER.

L. R. Hafstad, N. P. Heydenburg und M. A. Tuve, *Anregungskurven für Fluor und Lithium*. Die Beobachtungen über die α -Teilchen, die von Li emittiert werden, u. über die γ -Strahlen, die von Li u. F ausgesandt werden bei Beschießung mit Protonen mit Energien bis zu 1000 kV, werden unter Verwendung eines coronafreien hochohmigen Voltmeterwiderstandes für Spannungsmessungen geprüft. Es wird eine Genauigkeit der Messungen bis zu 20% auf der absol. Skala u. von etwa 1% auf der relativen Skala erreicht. Die Oscillographenunterss. der Spannungsschwankungen zeigen, daß bis zu 1000 kV die Spannung im Bereich von 1,4% Spitzenschwankung konstant ist. Die γ -Strahlresonanzen sowie die Halbwertsbreiten der Verteilungskurven werden an-

gegeben. Es liegen Anzeichen einer schwachen Multiplettstruktur in F im Gebiet zwischen 500 u. 700 kV mit einer breiten, jedoch vorherrschenden Resonanz zwischen 650 u. 700 kV vor. Die Existenz einer Resonanz in Li bei 850 kV konnte nicht bestätigt werden. (Physic. Rev. [2] 50. 504—14. 15/9. 1936. Washington, CARNEGIE Institution.)

G. SCHMIDT.

John L. Rose und **R. K. Stranathan**, *Geologisches Alter und isotope Zusammensetzung von Radiumblei*. (Vgl. C. 1936. II. 4191.) Durch densitometrischen Messungen der Feinstruktur der Pb-Linie $\lambda = 5372 \text{ \AA}$ von Pb, das gewonnen war aus einem Carnotit von Colorado, einem Uranit von Wilberforce u. zwei Pechblendens von Katanga u. dem Großen-Bären-See, wurden die einzelnen Pb-Isotopen der Menge nach abgeschätzt. Aus dem Verhältnis $\text{Ac D} : \text{Ra G}$ wurde das Alter der Mineralien berechnet; die erhaltenen Zahlen stimmen gut mit denen überein, die man auf Grund des Verhältnisses $\text{Pb} : \text{U}$ erhält, bis auf die Pechblende vom Großen-Bären-See. (Physic. Rev. [2] 50. 792—96. 1/11. 1936. New York, Department of Phys., Univ., University Heights.)

GOTTFRIED.

William D. Urry, *Altersbestimmungen nach der Heliummethode*. II. *Das Post-Keweenawan*. (I. vgl. C. 1935. II. 2629.) Von 39 Handstücken von bas. Eruptivgesteinen wurden der He-, der Ra- u. Th-Geh. u. hieraus das Alter bestimmt. Die Stücke werden ausführlich beschrieben. Für jede Formation vom Keweenawan bis zum Pliocän wurden geeignete genau bekannte Muster untersucht. Das für 5 Stücke ermittelte Alter stimmt mit dem auf geolog. Wege ermittelten nicht überein. Diese Unstimmigkeit ließ sich auf eine nicht geeignete Auswahl der Proben, die zum Teil schon zers. waren, zurückführen. Die nach der He-Methode bestimmten Alter stimmten mit den nach der Pb-Methode ermittelten gut überein. Als Anhang beschreibt Vf. die Gewinnung der für die Altersbest. nach der He-Methode geeigneten Handstücke aus Bergwerken, Steinbrüchen, Wege- u. Eisenbahnaufschlüssen. (Bull. geol. Soc. America 47. 1217—33. 31/8. 1936. Cambridge, Mass., U. S. A., Massachusetts Inst. Techn., Res. Lab. physical Chem.)

WINKLER.

F. T. Rogers jr., *Die genaue Messung von drei Radium-B- β -Teilchenenergien*. Mittels einer genauen magnet. Spektrographenmethode werden die $H \rho$ -Werte der drei stärksten Ra-B- β -Teilchenlinien zu 1406,0, 1671,1 u. 1931,5 Gauß bestimmt. Der bei dem kleinsten $H \rho$ -Wert erwartete maximale relative Fehler ist 1 : 3000. Die Energien der 3 β -Teilchen betragen: 1,512, 2,044 u. $2,610 \cdot 10^6 \text{ eV}$. Es wird gezeigt, daß der letzte dieser Werte nicht mit einer größeren Genauigkeit als 1 : 1000 angegeben werden kann. (Physic. Rev. [2] 50. 515—23. 15/9. 1936. The Rice Institute.)

G. SCHMIDT.

A. Hautot, *Über die K-Strahlung kristallisierten Bors*. Krystallisiertes B, welches auf Temp. nahe 1800° abs. erhitzt war, zeigte ein K-Spektrum, das aus einer Bande von $8,5 \text{ \AA}$ Breite bestand. Bei $65,8 \pm 0,3 \text{ \AA}$ liegt eine Kante, bei 67 \AA das Intensitätsmaximum. Von dort ab fällt die Intensität schrittweise auf Null. B, auf 600° erhitzt, zeigt eine Bande, welche ebenfalls bei $65,8 \text{ \AA}$ beginnt, aber $13 \pm 1 \text{ \AA}$ breit ist u. Maxima der Intensität bei $66,5, 67, 68,5$ u. $71,3 \text{ \AA}$ zeigt. Die Breite der Maxima ist von der Größenordnung $0,5 \text{ \AA}$. — Dies erklärt die Anomalie der Leitfähigkeit des B, welche bei 600° das 10^6 -fache der bei 0° beträgt. Die Elektronen sind unterhalb 600° Temp. im Gitter nicht frei, sondern gebunden. Das 99% ig. Präparat wurde durch Red. von Borchlorid gewonnen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 202. 2138—40. 29/6. 1936.)

A. HOFFMANN.

Horia Hulubei, *Beobachtung und Messung des L-Spektrums von Radium (88)*. I. Die Röntgenemissionsspektren der Elemente Bi (83) bis Th (90) sind bisher nicht untersucht. Die Gründe hierfür sind folgende: Das Element 85 ist noch unbekannt, das Element 86 liegt in gasförmigem Zustand vor, u. die übrigen vier Elemente sind stark radioakt., was für die Interess. ihrer Röntgenemissions- u. Absorptionsspektren große Schwierigkeiten mit sich bringt. Vf. untersucht nun ausführlich das L-Spektrum von Ra (88) mit einem Quarzkrystalspektrometer. Der gebogene Quarzkrystall hatte eine Dicke von $0,12 \text{ cm}$ u. einen Krümmungsradius von 20 cm . Die Dispersion betrug in dem untersuchten Gebiet 5 X. -E./mm . 21 starke Emissionslinien der L-Serie von Ra werden ausgemessen u. ihre Wellenlängen in einer Tabelle mitgeteilt. Als Bezugslinien für die Wellenlängenbest. dienen folgende bekannte Linien: Y K_α , Zr K_β , Rb K_α , Mo K_α , Mo K_β , As K_α , Se K_β , Br K_α , Tl L_γ , $\text{Th L}_{\beta_{2,4}}$, Th L_{γ_1} , U L_{α_1} , U L_{β_1} , Bi L_{α_1} . (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 203. 399—400. 10/8. 1936.)

GÖSSLER.

Horia Hulubei, *Messung des L-Spektrums von Radium*. (Vgl. vorst. Ref.) Th-Strahlung wurde durch eine dünne Schicht reines RaCl_2 (ca. 4 mg), welches

durch Cellophanhäutchen gehalten wurde, geschickt. Die Belichtungszeit wurde so berechnet, daß die Eigenstrahlung des Ra den Film nicht verschleierte. Es wurden berechnet 1. die Wellenlängen des *L*-Emissionsspektrums zu: $\gamma_8 = 678,7 \text{ X.-E.}$; $\beta_7 = 814,5$; $\beta_7' = 816,9$. 2. Das *L*-Absorptionsspektrum: L_{111} -Kante $801,0_9 \text{ X.-E.}$; weiße Linie $800,7_0$. L_{11} -Kante $669,3_3$; weiße Linie $668,9$. L_1 -Kante $643,2_3$. — Unter Zugrundelegung des Wertes für L_{111} wurden die Frequenzen des Gesamtspektrums berechnet. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 203. 542—43. 14/9. 1936.) A. HOFFMANN.

* **Sidney Dancoff** und **D. R. Inglis**, *Über die Thomas-Präzession von beschleunigten Achsen*. Vff. geben eine einfache Ableitung für das Theorem der THOMAS-Präzession, das in der Theorie der Atomspektren u. neuerdings auch in der Theorie des Kernaufbaues wichtige Anwendungen findet. (Physic. Rev. [2] 50. 784. 31/10. 1936. Pittsburgh, Pa., Univ.) ZEISE.

L. Goldstein, *Über die Austauschenergie bei den Vielelektronenproblemen*. Vff. untersucht die Anwendbarkeit der Austauschenergie bei der THOMAS-FERMISCHEN Behandlung des Vielelektronenproblems. Die Austauschenergie soll stets kleiner sein als die kinet. Energie. Bei der Auswertung des Austauschintegrals sind nur die Elektronen zu berücksichtigen, deren Impuls gegenüber dem mittleren Impuls im Normalzustand des H-Atoms groß ist. (J. Physique Radium [7] 7. 141—45. März 1936. Paris, Inst. HENRI POINCARÉ.) GÖSSLER.

W. H. Brandt, *Quartettzustände in zweiatomigen Molekülen, deren Bindung zwischen den Bindungstypen a und b liegt*. Eine von HILL u. VAN VLECK (C. 1928. II. 1743) für Moll. der genannten Art aufgestellte Determinantengleichung wird auf das Problem der Quartettzustände angewendet. Die Lsgg. werden ähnlich wie in dem von BUDÓ (C. 1935. II. 2781) behandelten Problem der Triplettzustände in Form von Reihen gegeben. (Physic. Rev. [2] 50. 778—80. 31/10. 1936. Youngstown, O., Labor. of the Cold Metal Process Co.) ZEISE.

Lothar Hock und **Werner Knauff**, *Absorptionsspektren von Lösungen des Jods in CCl_4 , TiCl_4 und SnCl_4* . Es ist bekannt, daß J sich mit verschiedener Farbe lösen kann, in valenzchem. gesätt. Lösungsm. mit violetter Farbe, in O_2 - u. N_2 -enthaltenden mit brauner Farbe. Man nimmt an, daß J im Fall der violetten Fl. (Absorptionsmaximum bei $520 \text{ m}\mu$) als molekulares J vorliegt, während im Fall brauner Lsgg. (Maxima zwischen $460 \text{ u. } 480 \text{ m}\mu$) auf Bldg. lockerer Additionsprodd. geschlossen wird. Letzteres wird auf den Einfluß der Restvalenzen von O_2 u. N_2 zurückgeführt. Bei der Neigung von TiCl_4 u. SnCl_4 zu Additionen ist es möglich, daß die dabei wirkenden Restvalenzen sich bemerkbar machen, wenn J in diesen Fl. gelb wird. Es wäre ein deutlicher Unterschied in der Absorption zwischen Lsgg. von J in CCl_4 einerseits u. TiCl_4 u. SnCl_4 andererseits zu erwarten. Auch der Massenunterschied der Elemente in den Chloriden CCl_4 , TiCl_4 u. SnCl_4 könnte zu einer Deformation des J-Spektrums führen, wie es ORNSTEIN-BÜRGER in der Reihe C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ gefunden haben. Zur Unters. dieser Fragen nehmen Vff. die Absorptionskurven von J-Lsgg. in CCl_4 , TiCl_4 u. SnCl_4 u. bei einigen Wellenlängen auch von AsCl_3 mit einem KÖNIG-MARTENS-Spektralphotometer auf. Das Absorptionsmaximum von J in CCl_4 liegt bei 512 — $515 \text{ m}\mu$, J in TiCl_4 bei $520 \text{ m}\mu$ u. J in SnCl_4 bei $512 \text{ m}\mu$. Die Unterschiede liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Es geht hieraus hervor, daß die Ti- bzw. Sn-Atome in ihren Chloriden keine Restvalenzen dem Jod gegenüber betätigen u. daß die von ORNSTEIN-BÜRGER vermuteten Verzerrungen der Absorptionskurven mit zunehmenden Mol.-Gew. des Lösungsm. in dieser Reihe nicht bestätigt werden können. Zur Prüfung der Theorie der Restvalenzen wurden Absorptionsmessungen mit AsCl_3 als Lösungsm. durchgeführt. Die Absorptionskurve bei AsCl_3 besitzt kein Maximum in der Nähe von $520 \text{ m}\mu$. Dieses liegt vielmehr im Gebiet 470 — $490 \text{ m}\mu$. (Z. anorg. allg. Chem. 228. 209—12. 28/8. 1936. Gießen, Univ. Physik. Chem. Inst.) GÖSSLER.

W. West und **R. T. Edwards**, *Ultrarotabsorption von Chlorwasserstoff in nicht-ionisierenden Lösungsmitteln*. Die Ergebnisse der Messungen der Ultrarotabsorption von Chlorwasserstoff in nichtionisierenden Lösungsm. (PCl_3 , POCl_3 , CCl_4 , SO_2) stimmen mit denen der Ramanspektren gut überein. Die Absorptionsbande wird um einen mit dem Dipolmoment des Lösungsm. steigenden Betrag zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Diese Verschiebung erreicht einen Grenzwert, bei dem ein weiteres Ansteigen des Momentes wirkungslos ist. Eine Rotationsstruktur ist nicht vorhanden. Im Gegensatz zu den Intensitätsverhältnissen in den P- u. R-Zweigen im Gaszustand

*) Spekt. u. andere opt. Eigg. Verbb. vgl. S. 830, 858, 870.

ist die Intensität des niedrigeren Frequenzzweiges viel größer als die des anderen. (Physic. Rev. [2] 49. 405. 1936.) EUGEN MÜLLER.

G. Kortüm, *Das optische Verhalten gelöster Ionen und seine Bedeutung für die Struktur elektrolytischer Lösungen. III. Die Lichtabsorption des Eosin-Natriums.* (II. vgl. C. 1936. I. 3098.) Vf. dehnt seine Unterss. auf große organ. Ionen aus, da bei diesen am ehesten zu erwarten ist, daß die Beeinflussung der opt. Eig. durch VAN DER WAALSsche Kräfte groß ist. Das Eosinanion zeigte sich für die Unterss. sehr geeignet; es hat im sichtbaren Spektrum vier diskrete Banden. Es wird zunächst die Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes für diese vier Banden geprüft. Die Abweichungen vom BEERSchen Gesetz sind sehr groß u. für die verschiedenen Banden verschieden groß. Im günstigsten Fall (Wellenlänge 436 m μ) ist das BEERSche Gesetz bis zur Konz. 10⁻³ gültig. Es ist demnach anzunehmen, daß selbst bei schon recht verd. Lsgg. Störungen der Wechselwrkg. Ion-W. auftreten. Der Vergleich mit den Fluoreszenzeiggg., deren Konz.-Abhängigkeit gerade umgekehrt verläuft, führt zu der Anschauung, daß Fluoreszenz nur den Ionen zukommt, deren opt. Verh. nur durch die Wechselwrkg. Ion-W. bestimmt ist. — Es war noch die Frage zu entscheiden, welcher Art die Wechselwrkgg. bei höheren Konz. sind; zu diesem Zweck wurden die Salzeffekte zahlreicher Salze auf die einzelnen Banden bestimmt. Vf. kommt zu der Anschauung, daß in jenem Gebiet, in dem die Abweichungen vom dem BEERSchen Gesetz beginnen, nicht etwa Kat- u. Anionen zusammentreten, sondern daß vielmehr Aggregate gleichgeladener Ionen gebildet werden. Demnach erfordert die Dehydratation der hydrophilen Gruppen oder Ionen einen so großen Energieaufwand, daß die VAN DER WAALSschen Kräfte zwischen den Anionen gegenüber der Abstoßung der durch Hydratwasser abgeschirmten, geladenen Gruppen überwiegen. (Z. physik. Chem. Abt. B. 33. 1—22. Juni 1936. Zürich, Univ., Physikal.-chem. Inst.) JUZA.

K. S. Gururaja Doss und M. P. Venkatarama Iyer, *Bemerkung zu den Bindungsenergien aus Ramanfrequenzen und thermochemischen Daten.* Da aus thermochem. Daten wegen der Unkenntnis der Bildungswärme des H⁺(aq) z. B. die des SeO₄⁻⁻⁻ nicht berechnet werden kann, versuchen Vff. die unbekannte Bildungswärme des H⁺(aq) aus den Ramanfrequenzen von SeO₃⁻⁻⁻, SO₄⁻⁻⁻ u. SO₃⁻⁻⁻ zu ermitteln. Die beträchtliche Verschiedenheit der so ermittelten Wärmen zeigt jedoch, daß aus den Ramanfrequenzen nur die Bildungswärme von Molekülen, nicht aber die von Ionen in Lsg. zu erhalten ist. (Current Sci. 4. 25—26. 1935.) E. MÜLLER.

Wolfgang Buchheim, *Beeinflussung des Ramaneffektes von Flüssigkeiten durch zwischenmolekulare Wirkungen.* Vf. untersucht theoret. die Frage, wie zwischenmolekulare elektr. Feldwrkgg. das Ramanspektrum von Fl. beeinflussen können. Unter der Annahme der Einw. eines homogenen Feldes auf 2-atomige Moll. ergibt sich eine Veränderung des Gleichgewichtsabstandes der Kerne, eine Verstimmung der Schwingungsfrequenz, eine Unschärfe der Ramanaufspaltung, eine Verbreiterung der Ramanlinien, sowie eine Schwerpunktsverschiebung der Ramanlinie. Weiter ergibt sich, daß die durch Mol.-Symmetrien bedingten Linienverbote durch das Feld aufgehoben werden können. Die Größenordnung dieser Effekte kann aus dem Intensitätsverhältnis von Ramanstreuung u. Rayleighstreuung bei Kenntnis der Mol.-Refr. des Dipolmomentes u. des Intensitätsverhältnisses von Grundbande u. 1. Oberschwingungsbande im ultraroten Absorptionsspektrum abgeschätzt werden. Es ergibt sich, daß diese Effekte bei Beeinflussung durch äußere elektrostat. Felder (einige 10 000 V/cm) weit unterhalb der Grenze des Beobachtbaren liegen würden. Im experimentellen Teil können an Bzl., CCl₄ u. CHCl₃ die durch zwischenmolekulare Felder erwarteten leichten Intensitätsänderungen wahrscheinlich gemacht werden. (Physik. Z. 36. 694—711. 1935. Leipzig, Univ. Physik. Inst.) DADIEU.

Michel Magat, *Leitersungen über das Ramanspektrum und die Konstitution des flüssigen Wassers.* Im ersten Teil dieser sehr ausführlichen Arbeit wird das RAMAN-Spektrum von H₂O u. der Einfluß von Temp. u. zugesetzten Elektrolyten [NH₄Cl, MgCl₂, Mg(NO₃)₂, Ca(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂, Th(NO₃)₄, Ca(NO₃)₂ + CaCl₂, Ca(NO₃)₂ + LiCl] untersucht. Die Hauptschwingungsfrequenzen für H₂O-Dampf u. fl. H₂O werden mitgeteilt. Bei einer Temp. oberhalb von 40° tritt eine Frequenz bei 3630 cm⁻¹ auf, die der Rotation des freien Moleküls zugeschrieben wird. Die Frequenzen bei 60, 200, 500, 700, 2135 u. 4023 cm⁻¹ nehmen in ihrer Intensität schnell mit der Temp. ab. Sie werden zwischen molekularen Schwingungen zugeordnet. Im zweiten Teil zeigt Vf., daß man ein Modell des H₂O konstruieren kann, das einigermaßen mit der Molekülstruktur verträglich ist. Das Modell erlaubt die Berechnung der Verdampfungswärme u. der

Energien, die nötig sind, damit sich das Molekül frei im Feld seiner Nachbarn drehen kann. Weiter wird festgestellt, daß bei n. Temp. nur eine Rotation um die Symmetrieachse des Mol. möglich ist. (Ann. Physique [11] 6. 108—93. Juli/Aug. 1936. Lab. du Collège de France.) GÖSSLER.

N. Gopala Pai, *Die Ramanspektren und die Konstitution der rauchenden Schwefelsäure*. Es werden die Ramanspektren von rauchender Schwefelsäure bei 4 Konz. (21,3, 49,3, 71,5, 80,4% SO₃) aufgenommen. Bei niederen Konz. bilden alle SO₃-Moll. H₂S₂O₇, u. die H₂SO₄-Linien werden korrespondierend schwächer. Bei höheren Konz. sind SO₃-Moll. u. die dimeren Komplexe S₂O₆ vorhanden. Bei der 71%ig. Säure ist das relative Verhältnis SO₃:S₂O₆ nahezu dasselbe wie im gewöhnlichen Sb₂S₂O₆-Gleichgewicht. Selbst in 80%ig. Säure ist ein gewisser Geh. an H₂SO₄-Moll. vorhanden. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 20. 616—23. 1935. Calcutta, Indian Assoc. of the Cultivation of Science.) DADIEU.

S. M. Mitra, *Eine Bemerkung über die Ramanspektren der Sulfate bei verschiedener Konzentration*. Ramanunters. an wss. Sulfatlsgg. (MgSO₄, Li₂SO₄) verschiedener Konz. bestätigen die von EMBIRIKOS (C. 1930. I. 7) beobachtete Verschiebung der Sulfatlinie bei ca. 990 cm⁻¹ nicht. Die Lage dieser Frequenz ist vielmehr im beobachteten Konz.-Intervall (1—5) innerhalb der Fehlergrenzen von der Konz. unabhängig. (Z. Physik 98. 740—41. 3/2. 1936. Dacca, Univ. Physik. Lab.) DADIEU.

R. Ananthakrishnan, *Die Ramanspektren einiger Borverbindungen*. [B(OCH₃)₃, B(OC₂H₅)₃, BBr₃, B(OH)₃]. Mit einen FUESS-Spektrographen werden sehr sorgfältige Messungen der Ramanspektren von B(OCH₃)₃ u. B(OC₂H₅)₃ vorgenommen. Die früher von JOGLEKAR u. THATTE (C. 1935. II. 2799) mitgeteilten Ergebnisse von B(OCH₃)₃ bedürfen einer Berichtigung, da diese Vff. schwache Hg-Linien im Gebiet von 4916 Å als Ramanlinien gedeutet haben. Die 4 charakterist. Frequenzen für B(OCH₃)₃ sind: 197, 320, 526 u. 728 cm⁻¹. Das Ramanspektrum von B(OCH₃)₃ zeigt große Ähnlichkeit im Gebiet der niedrigen Frequenzen mit den Spektren von PCl₃ u. AsCl₃, die besonders durch die Polarisationsseigg. der Ramanlinien zutage tritt. Für das Molekül B(OCH₃)₃ wird eine Pyramidenstruktur angenommen. Die beobachteten u. berechneten Frequenzen sind in guter Übereinstimmung. Das Ramanspektrum von BBr₃ wurde erstmalig aufgenommen u. besteht aus 2 sehr intensiven $\Delta\nu$: 151 u. 280 cm⁻¹ u. 3 schwachen Linien. ($\Delta\nu$: 374, 750 u. 799 cm⁻¹.) Es entspricht dem Ramanspektrum von BCl₃ mit den entsprechenden Frequenzen. Das Ramanspektrum von B(OH)₃ besteht aus der einen Frequenz bei 875 cm⁻¹, die die symmetr. Schwingung der B(OH)₃-Mol. darstellt. Weitere Linien konnten infolge des intensiven Untergrundes nicht gefunden werden. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. 4. 74—81. Juli 1936. Bangalore, Indian Inst. of Science.) GÖSSLER.

L. S. Ornstein und **J. J. Went**, *Der Einfluß der Temperatur auf die Ramanlinien von Kristallen*. Vff. untersuchen mit einem Glasspektrographen von FUESS (Öffnung 1:6, Dispersion 13 Å/mm bei 4000 Å) das Ramanspektrum von Quarz u. Calcit bei verschiedenen Temp. Es wird das Intensitätsverhältnis J_{KN}/J_{NK} der nach Rot u. nach Violett verschobenen Streustrahlung für verschiedene Temp. (90 bis 420° K) bestimmt. Bei Quarz stimmen die Ergebnisse mit der Theorie von PLACZEK überein. Bei Calcit tritt eine Anomalie auf. Die Intensität der rotverschobenen Streustrahlung nimmt mit zunehmender Temp. ab. Für kleinere Frequenzen ist die Anomalie in bezug auf die Variation der Frequenz u. Form der Ramanlinie stärker. Die Frequenzvariation wird mit der Ausdehnung des Kristalles in Verb. gebracht. Die Ursache der Linienverbreiterung wird diskutiert. (Physica 2. 503—12. 1935. Utrecht, Univ. Phys. Inst.) GÖSSLER.

R. Ananthakrishnan, *Wiederbestimmung der Depolarisation der Lichtzerstreuung in Gasen und Dämpfen*. Wegen der in einer früheren Mitteilung begründeten Abhängigkeit des beobachteten Depolarisationswertes von der Konvergenz des einfallenden Lichtstrahls werden die Depolarisationswerte einiger Gase u. Dämpfe neu bestimmt. Die eingehend beschriebene Versuchstechnik lehnt sich teils an die von RAMAN, teils an die von CABANNES an. Die wahre Depolarisation des Methans ist nur etwa 0,3% u. steigt langsam beim Übergang zu höheren Gliedern, Athan 0,5%, Propan 0,66%, n-Butan 0,85%. In Übereinstimmung mit der größeren Symmetrie des Isobutanmoleküls fällt die Depolarisation hier auf 0,46%. Cyclopropan besitzt ebenfalls eine sehr kleine Depolarisation von 0,52%, wogegen Propylen wegen der Doppelbindung einen hohen Wert von 2,91% ergibt. Methylchlorid (1,95%) ist in größerem Maße anisotrop als Äthylchlorid (1,49%), beide Chloride besitzen aber einen höheren De-

polarisationswert als Methan. Von den nachfolgenden Verb. sind weiterhin die Depolarisationen bestimmt: CCl_4 0,15%, Dimethyläther 1,20%, Argon 0,42%, Schwefelwasserstoff 0,30%, Stickstoffoxydul 12,95%. Die neu bestimmten Werte gestatten eine zwanglose Erklärung zahlreicher beobachteter Anomalien. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A 2. 153—60. 1935.)

Jean Savornin, *Über die Theorie der Beugung*. Vf. behandelt zunächst die bekannte, von SOMMERFELD u. POINCARÉ entwickelte elektromagnet. Theorie der Beugung an der scharfen Kante eines vollkommen reflektierenden Schirmes. Auch die Weiterentw. der Theorie von RAMAN u. KRISHNAN, die bei der Beugung an einem metall. Schirm die opt. Eig. der Metalle in Rechnung setzen, wird kurz behandelt. Sodann berechnet Vf. die Beugung an einem Stahl-, Gold- u. Kupferkeil unter der Annahme, daß linear polarisiertes Licht einfällt u. die Polarisationssebene mit der Kante einem Winkel von 45° bildet. Die Ergebnisse sind: das gebeugte Licht ist ellipt. polarisiert. Das Azimut der großen Achse der Schwingungsellipse variiert mit der Einfallrichtung u. der Wellenlänge des Lichtes. (J. Physique Radium [7] 7. 434—40. Okt. 1936. Univ. d'Alger.)

Tage Larsén, *Refraktion und Dispersion des Deuteriums*. Es wird die Refraktion u. die Dispersion des Deuteriums zwischen 5790 u. 2300 Å mit einem JAMINSCHEN Interferentialrefraktometer bestimmt. Die Refraktionswerte liegen unter denjenigen von H_2 , u. auch die Dispersionskurve ist etwas flacher. Die Änderung ist größtenteils durch die ungleiche Nullpunktenergie der beiden Isotope bedingt. (Z. Physik 100. 543—46. 22/5. 1936. Lund, Univ., Physik. Inst.)

C. H. Douglas Clark und **E. C. Humphries**, *Kerrkonstanten der Wasserstoffhalogenide*. Vff. berechnen die KERR-Konstante für die Wasserstoffhalogenide HF, HCl, HBr u. HJ. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten. (Nature [London] 138. 248. 8/8. 1936. Leeds, Univ., Inst. f. organ. Chemie.)

Marcel Servigne, *Über die durch direkte Erregung in einer Geißler-Röhre hervorgerufene Lumineszenz fester Stoffe*. Die zu untersuchenden Stoffe wurden in dünner Schichte auf der Innenwandung des Rohres aufgebracht, das mit einem Ne-Ar-Gemisch von einigen mm Druck u. Hg-Dampf gefüllt war. Die Erregbarkeit zahlreicher Stoffe u. spektrale Verteilung des ausgesandten Lichtes entsprechen der Photolumineszenz der gleichen Stoffe. Das mit Sm aktivierte, starke Kathodolumineszenz zeigende $Ca_3(PO_4)_2$, das bei UV-Bestrahlung nur schwach fluoresciert, wird auch im GEISZLER-Rohr nur schwach erregt. — Nur bei Drucken von etwa 0,01 mm sind freie Elektronen als Fluoreszenzreger anzusehen. Die Lumineszenz ist vielmehr im allgemeinen auf die Wrkg. der im GEISZLER-Rohr auftretenden UV-Strahlen zurückzuführen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 203. 581—83. 28/9. 1936.)

O. Deutschbein, *Zur Fluoreszenz seltener Erden in Gläsern*. Ein Grundglas wurde mit je 3% möglichst reiner seltener Erden zusammengeschmolzen u. das Fluoreszenzspektrum der Gläser wurde aufgenommen. Das Sm-Glas fluoresciert sehr hell, orangefot. Die beobachteten 3 Gruppen aus je 2 Banden sind dieselben, wie sie für Sm-Phosphore u. reine Sm-Verb. bekannt sind. Auch das Spektrum des Pr-Glases, eine starke Bande im Rot, zwei schwächere Banden im Grün, ist dem der Pr-Phosphore analog. Das schwache Fluoreszenzspektrum des Nd-Glases ist nur den Verunreinigungen (Sm u. Pr) zuzuschreiben. Im Ultrarot bei 8090 u. 8820 Å besitzt Nd-Glas starke Emissionsbanden, die den ultraroten Absorptionsbanden des Nd entsprechen. — Eu-Glas fluoresciert sehr hell; das Spektrum besteht aus einer schmalen Bande im Gelb u. 5 weiteren Banden im Rot, die sich bis 8000 Å fortsetzen. Eine wss. $EuCl_2$ -Lsg. zeigt ein analoges Spektrum. Ganz ähnlich u. außerordentlich hell fluoresciert $Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8 aq.$, während bei $EuSO_4$ ein Leuchten nicht beobachtet wurde. Tb-Glas fluoresciert sehr hell mit demselben charakterist. Spektrum wie Tb-Phosphore oder Tb-Verb. Er-Glas besitzt im Sichtbaren keine eigene Emission. Das gleiche gilt für La u. Ce. — Die diskontinuierlichen Emissions- u. Absorptionsbanden sind demnach den Elektronentermen der betreffenden seltenen Erdionen zuzuschreiben, die durch die verschiedenen innermolekularen Felder nur wenig beeinflusst werden. Die Spektren der festen Krystalle sind dabei schärfer als die der Lsgg. u. der Gläser, weil die Felder der Krystalle schärfer definiert sind. — Die untersuchten Gläser, festen Sulfate u. Lsgg. der Chloride konnten durch das Licht aller Absorptionsbanden der betreffenden seltenen Erde erregt werden, die kürzerwellig sind als das emittierte Fluoreszenzlicht. Die Intensität des Leuchtens entspricht der Intensität der betreffenden Absorptionsbande. Es wird also die ab-

sorbierte Energie von sämtlichen höher liegenden Termen zum Teil auf den Ausgangsterm übertragen u. von dort emittiert. Die von PROSAD, BHATTACHARYA u. CHATTERJEE (C. 1936. II. 357) angegebene Deutung für die Fluoreszenzbanden des Didymglases wird durch den Nachweis widerlegt, daß dessen Emissions- u. Absorptionsbanden verschiedenen Elementen zuzuschreiben sind. (Z. Physik 102. 772—80. 6/10. 1936. Dresden, Techn. Hochschule, Physikal. Inst.) KUTZELNIGG.

Jean Bouchard, *Der Einfluß der Viscosität und der Temperatur auf das Fluoreszenzvermögen*. (Vgl. auch C. 1935. I. 3252.) Die Beziehung von FRANCIS PERRIN gibt die Änderung des Fluoreszenzvermögens als Funktion der Konz. des fluoreszierenden Stoffes innerhalb des untersuchten Temp.-Bereiches (2—80°) gut wieder, wie Vf. durch die experimentelle Messung an verschiedenen Farbstoffen fand. Das extrapolierte Fluoreszenzvermögen der Rhodamine nimmt stets mit einer Erhöhung der Temp. ab, während bei anderen Stoffen (Uranin, Eosin) das Fluoreszenzvermögen innerhalb der Meßfehler konstant blieb. Der Koeff. k (Schwächungskoeff. vgl. l. c.) nimmt für Lösungsm. mit geringer Leitfähigkeit (A., Aceton) mit der Temp. zu. Wahrscheinlich ist für die in diesen Lösungsm. gel. Stoffe die Assoziation zu vernachlässigen; die Desaktivierung vollzieht sich zwischen freien Moll., die Erhöhung der Temp. begünstigt die Diffusion u. vermehrt die Wahrscheinlichkeit der Zusammenstöße zwischen den gel. Moll. Verglichen mit wss. Lsgg. nimmt der Koeff. k bei Erhöhung der Temp. ab. Man könnte glauben, daß unter diesen Bedingungen die Auslöschung der Fluoreszenz von der Ggw. assoziierter Moll. abhängt, für die sich eine Desaktivierung stets als Folge der unmittelbaren Nachbarschaft ähnlicher Moll. auswirkt. Eine Erhöhung der Temp. ruft Dissoziation hervor u. vermindert die Wahrscheinlichkeit der Desaktivierung. Die beträchtliche Bedeutung der mol. Assoziation läßt sich an Hand des Vers.-Materials des Vf. beweisen. (J. Chim. physique 33. 232—46. 25/3. 1936. Dijon, Univ. Lab. f. allgem. Physik.) WEIBKE.

* **N. A. Schischakow**, *Untersuchung der Struktur von Substanzen nach der Methode der Elektroneninterferenz*. Zusammenfassende Übersicht. (Natur [russ.: Priroda] 25. Nr. 6. 24—36. Juni 1936.) KLEVER.

G. Natta, *Die Elektronenstrahleninterferenzen in Anwendung auf die Untersuchung der Kristallstruktur, insbesondere von Kolloiden*. (Vgl. C. 1935. II. 1523. 1936. I. 530.) Bericht über die allgemeine Methode der Unters. von lösl. Substanzen u. Ndd. mit Elektronenstrahlen, die Intensität der DEBYE-Linien, anomale Interferenzen mit schnellen Elektronen, Wiedergabe einiger Aufnahmen. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. II. 177 bis 190. 1934.) R. K. MÜLLER.

A. G. H. Andersen und **Eric R. Jette**, *Röntgenographische Methoden zur Untersuchung ternärer Systeme*. Vff. besprechen die Anwendung röntgenograph. Unters.-Methoden auf die Erforschung von Dreistoffsystemen. (Trans. Amer. Soc. Metals 24. 519—40. Sept. 1936.) BARNICK.

M. J. Buerger, *Krystalle vom Realgertyp: Die Symmetrie, Einheitszelle und Raumgruppe des Schwefelstickstoffs*. NS, NSe u. NTe bilden Krystalle vom Realgertyp. Das NS ist monoklin u. gehört der Krystallklasse C_{2h} an. Die Abmessungen der Einheitszelle sind $a = 8,78 \text{ \AA}$, $b = 7,14 \text{ \AA}$, $c = 8,64_5 \text{ \AA}$ u. $\beta = 87^\circ 39'$. Die Einheitszelle enthält 16 Moll. NS. Die Raumgruppe ist $P 2_1/n$. (Amer. Mineralogist 21. 575—83. Sept. 1936.) ENSZLIN.

P. Wadilo, *Rasches Wachstum von Einkristallen von Seignettesalz*. Reine Krystalle von Seignettesalz ohne Einschlüsse u. ohne Störungen der Struktur erhält man, wenn die Wachstumsgeschwindigkeit in Richtung der c -Achse 4 mm in 24 Stdn. nicht übersteigt. Aus der Abhängigkeit der Löslichkeit (V g/l) des Salzes in W . von dessen Temp. T ($^\circ\text{C}$) nach der Formel $V = 420 + 1,2 T^2$ ermittelt Vf. folgende Gleichung zur Berechnung der erforderlichen Temp. T in jedem Moment der Abkühlung: $T = \sqrt{T_0^2 - 2,88 (l_0 + 0,2 t)^3 + 0,833 q_0}$; hierbei ist T_0 die Temp. zu Beginn der Abkühlung, l_0 die Dicke des Krystallkeims, q_0 dessen Gewicht. Die Einstellung der Temp.-Erniedrigung erfolgt in einem selbstregelnden Thermostaten (C. 1937. I. 933) nach einer aus der obigen Gleichung abgeleiteten Formel. (J. exp. theoret. Physik [russ.: Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fisiki] 6. 496—500. 1936. Leningrad.) R. K. MÜLLER.

*) Krystallstruktur v. Mineralien vgl. S. 811; v. organ. Verbb. vgl. S. 821, 873, 875, 896; Elektronenbeugungs-Unters. in d. organ. Chemie vgl. S. 837.

A. Glazunov und **L. Schleich**, *Die lineare Krystallisationsgeschwindigkeit KG_1 des an der Anode abgeschiedenen Silberperoxyds*. Inhaltsgleich mit der C. 1935. I. 2651 referierten Arbeit. (Coll. Trav. chim. Tchecoslovaquie 7. 306—12. Juli 1936.) PANG.

Charles W. Stillwell, *Krystallochemie*. II. *Die Strukturen binärer Verbindungen. Polarisation, Ionen- und Valenzbindungen*. (I. vgl. C. 1937. I. 284.) Überblick über den Zusammenhang zwischen Krystallstruktur u. Bindungsart: Ionenbindung, Polarisation, Methoden ihrer Messung (Mol.-Refr., Serienspektren, UV-Absorption, Ionenabstände, Vergleich der Gitterenergien, Wellenlänge der K-Absorptionskante des Atoms, Ionendiffusion im festen Körper), Übergang von Ionen- zu Valenzbindung, Unterscheidungsmöglichkeiten für Ionen- u. Valenzbindung. (J. chem. Educat. 13. 469—77. Okt. 1936. Framingham, Mass., Dennison Manuf. Co.) R. K. MÜLLER.

A. J. Brjuchanow, *Änderung der Moduldiagramme durch die Texturstreuung*. Vf. ergänzt frühere Arbeiten (vgl. C. 1937. I. 992) über die elast. Anisotropie kub. Krystalle durch Betrachtungen, die sich mit dem Einfluß der Texturstreuung (Abweichung der Krystallorientierung von vollständiger Parallelität) auf die Moduldiagramme befassen. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi Fiziki] 6. 1135 bis 1137. 1936.) STACKELBERG.

W. Jost und **G. Nehlep**, *Zur Theorie der elektrolytischen Leitung und der Diffusion in Krystallen*. III. *(Die Berechnung von Fehlordnungsenergien und Schwellenenergien. Der Einfluß des Druckes auf die elektrolytische Leitung.)* Vf. konnte in früheren Veröffentlichungen (C. 1933. II. 2950. 1934. II. 2661) nachweisen, daß es möglich ist, die Ionenleitung in Krystallen unter der Annahme zu berechnen, daß im Gitter Fehlordnungen im thermodynam. Gleichgewicht verteilt vorliegen. Eine numer. Berechnung der Fehlordnungsenergien, wie sie zur restlosen Formulierung des Mechanismus erforderlich wäre, konnte früher nicht gegeben werden. Sie wird in der vorliegenden Veröffentlichung auf Grund einer Arbeit von SCHOTTKY mit größerer Genauigkeit berechnet. Dazu wird berücksichtigt, daß Verrückungen von Ionen in der Nähe von Fehlstellen stattfinden. Zur Berechnung der erforderlichen Energieterme werden die verschied. Beiträge herangezogen (COULOMBSche Energie, BORNSche Abstößungsenergie, Polarisationsenergie), wobei vor allem die letztere eingehender bearbeitet wird. Die so erzielte Genauigkeit reicht aus, um zu entscheiden, welcher der beiden Arten von Fehlordnung (nach FRENKEL oder SCHOTTKY) der Vorzug zu geben ist. Es zeigt sich, daß bei Alkalihalogeniden die SCHOTTKYSche Fehlordnung (äquivalente Anzahl von „Löchern“ beiderlei Vorzeichens), in anderen Fällen (z. B. AgCl) diejenige nach FRENKEL (Löcher einer Art u. äquivalente Anzahl von Ionen im Zwischengitterraum) herrscht. Die in dem Ausdruck für die Leitfähigkeit auftretende Schwellenenergie U , die zur Überwindung der entgegenstehenden Potentialschwelle erforderlich ist, hängt stark von den BORNSchen Abstößungskräften u. daher auch von der Temp. ab. Außerdem besteht mit guter experimenteller Übereinstimmung Druckabhängigkeit, die bei SCHOTTKYScher Fehlordnung noch bes. gesteigert ist, da mit ihr eine Vol.-Vergrößerung verbunden ist. (Z. physik. Chem. Abt. B 32. 1—21. April 1936. Hannover, Inst. f. physikal. Chem.) REUSSE.

G. Grube und **R. Knabe**, *Elektrische Leitfähigkeit und Zustandsdiagramm bei binären Legierungen*. 21. Mitt. *Das System Palladium-Chrom*. (20. vgl. KLAIBER, C. 1936. II. 942.) Zur Festlegung des genauen Zustandsdiagramms der Pd-Cr-Legierungen werden von Vff. die therm. Analyse, Röntgenunters., Härtemessungen, mkr. Unters. des Gefüges u. die Best. der elektr. Leitfähigkeit herangezogen. Die Unters. im festen Zustand wird vor allem durch elektr. Leitfähigkeitsmessungen vorgenommen. Durch die therm. Analyse wurde das Konz.-Gebiet von 40—100% Pd erfaßt, in dem eine Mischkrystallreihe vorliegt. Auf der Cr-Seite wurde eine eutekt. Horizontale bei 1320° festgestellt. Die prim. Knickpunkte, nach der gewöhnlichen therm. Analysenmeth. bestimmt, sind hier außerordentlich wenig sichtbar, da die Wärmetönungen, die dabei auftreten, gering sind. Aus diesem Grunde haben Vff. zur Unters. der prim. Krystallisation eine Differenzmeth. ausgearbeitet, die am Anfang der Arbeit ausführlich beschrieben wird u. die zur Aufnahme von Abkühlungs- u. Erhitzungskurven für das Konz.-Gebiet zwischen 0 u. 40% Pd angewandt wurde. — **Results**. Reines Cr schm. bei $1890 \pm 10^\circ$. Das *Zustandsdiagramm* weist ein Mischkrystallgebiet von 40—100% Pd auf. Bei 40% Pd krystallisiert die Verb. Pd_2Cr_3 , F. 1398° , aus. Nach der Cr-Seite konnten Vff. eine Mischkrystallbildg. nicht beobachten. Die intermediäre Phase Pd_2Cr_3 , die sich durch ein ausgeprägtes Maximum in der Schmelzkurve auszeichnet, besitzt ein kub. flächenzentriertes Gitter. Im Gebiet

der Pd-reichen Mischkrystalle liegt ein Minimum der Erstarrungstemp. bei 45 Atom-% Pd. Mit überschüssigem Cr bildet Pd₂Cr₃ keine Mischkrystalle, dagegen vermag das kub.-raumzentrierte Gitter des Cr die Verb. bis zu 5 Atom-% Pd bei 1320° in fester Lsg. aufzunehmen. Bei letztgenannter Temp. erstreckt sich zwischen 5 u. 40 Atom-% Pd eine eutekt. Horizontale mit dem eutekt. Punkt bei 25 Atom-% Pd. Zwischen 0 u. 25 Atom-% Pd kristallisieren prim. Cr-reiche Mischkrystalle, zwischen 25 u. 40 Atom-% Pd die Verb. Pd₂Cr₃ aus. Die Gitterkonstante des kub.-raumzentrierten Cr wird von Vff. zu 2,878 Å in guter Übereinstimmung mit C. NEUBURGER (vgl. C. 1936. I. 4260) gefunden. — *Härtemessungen* nach BRINELL ergeben, ausgehend vom reinen Pd, mit wachsendem Cr-Geh. eine stetige Härtezunahme bis zu einem Maximum, das bei 40 Atom-% Pd, also bei der Konz. der Verb. Pd₂Cr₃ liegt; nach der Seite des reinen Cr hin nimmt sodann die Härte wieder stark ab. — Der *spez. Widerstand* des in H₂-Atmosphäre gesinterten reinen Cr wurde von Vff. von Zimmer-temp. bis 1800° gemessen. Es wurden weiterhin die *Temp.-Widerstandskurven* von 11 Legierungen dieses Syst. bestimmt. Die des Cr verläuft stetig u. läßt keine Anzeichen von polymorphen Umwandlungen des Cr erkennen, die der Legierungen verlaufen alle bis zum Beginn des Schmelzens vollkommen stetig ohne Richtungsänderung u. zeigen einen leicht durchgebogenen Verlauf. Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsisothermen stehen in vollkommener Übereinstimmung mit dem auf Grund der therm. Unters. aufgestellten bin. Zustandsdiagramm. Phasenänderungen im festen Zustand konnten auch durch Leitfähigkeitsmessungen nicht nachgewiesen werden. Cr₂O₃, das sich in geringer Menge bilden kann, wenn das als Schutzgas dienende Argon nicht vollkommen O₂-frei ist, ist in geschmolzenem Cr lösl. Während F. des reinen Cr bei 1890 ± 10° liegt, beginnt oxydhaltiges Cr bereits bei 1770—1790° zu erstarren. — In den beiden letzten Teilen der vorliegenden Arbeit berichten Vff. 1. über *mkr. Gefügeunterss.* Im wesentlichen werden die im heterogenen Gebiet zwischen 5 u. 40% Pd erstarrten Schmelzen mit alkoh. Jodlsg. geätzt, die übrigen Legierungen wurden elektrolyt. in einer Kaliumbisulfatschmelze geätzt. Die hier erhaltenen Resultate sind eine weitere Bestätigung der therm. Ergebnisse. Andererseits berichten Vff., daß (vgl. KROLL, C. 1936. I. 2314) durch Sintern von gepulvertem Elektrolyt-Cr in H₂ hergestelltes kompaktes Metall duktil ist. Nach dem Anlassen in H₂ auf 1200° ist es walzbar u. unter Zwischenglühen verformbar. Dies gilt auch für in Argon umgeschmolzenes Elektrolyt-Cr. *Anlaßhärte* der verschied. Cr-Proben ca. 150. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42. 793—804. Nov. 1936.) E. HOFFMANN.

G. Grube, K. Bayer und H. Bumm, Elektrische Leitfähigkeit und Zustandsdiagramm bei binären Legierungen. 22. Mitt. *Das System Palladium-Mangan.* (21. vgl. vorst. Ref.) Das System Pd-Mn wurde mit Hilfe der therm. Analyse, durch mkr. Gefügeunters., Leitfähigkeitsmessungen, Röntgenaufnahmen u. Härtemessungen untersucht. Die Leitfähigkeitsmessungen ergeben allerdings bei dem vorliegenden bin. Syst. kein lückenloses Bild, da der elektr. Widerstand der Legierungen oberhalb 33 Atom-% Mn in größeren Temp.-Bereichen einen negativen Temp.-Koeff. aufweist. Die Pd-Mn-Legierungen kristallisieren von 0—63 Atom-% Mn in einer lückenlosen Reihe von flächenzentriert-kub. Mischkrystallen mit einem Minimum der Erstarrungskurve bei 34,4 Atom-% Mn u. 1350°, ein ausgeprägtes Maximum liegt bei 50 Atom-% Mn, der Verb. PdMn, u. 1515°. Oberhalb 50 Atom-% Mn sinkt die Erstarrungstemp. wieder ab u. die Legierungen zwischen 50 u. 63 Atom-% Mn scheiden sich ebenfalls als Mischkrystalle in einem Kristallisationsintervall aus. Die Sättigungsgrenze des Pd für Mn liegt bei 1147° bei 63 Atom-% Mn. Zwischen 63 u. 79,5 Atom-% Mn erstarren die Legierungen zu einem heterogenen Gemenge von ε-Mischkrystallen mit 63 Atom-% Mn u. ebenfalls kub. flächenzentrierten γ-Mischkrystallen des Mn mit 79,5 Atom-% Mn. Die eutekt. Horizontale liegt bei 1147°, der eutekt. Punkt bei 72,5 Atom-% Mn. Die Legierungen zwischen 79,5 u. 85 Atom-% Mn erstarren aus der Schmelze zu homogenen γ-Mischkrystallen, während zwischen 85 u. 95 Atom-% Mn sich prim. δ-Mischkrystalle mit 95 Atom-% Mn ausscheiden, die sich bei 1204° in peritekt. Rk. mit Schmelze von 85 Atom-% Mn zu γ-Mischkrystallen mit 93 Atom-% Mn umsetzen. Zwischen 95 u. 100 Atom-% Mn kristallisieren ungesätt. δ-Mischkrystalle. — Entsprechend der therm. u. der röntgenograph. Unters. des reinen Mn finden Vff., daß dieses nicht, wie bis jetzt angenommen, in drei (vgl. WESTGREN u. FRAGMEN, C. 1926. I. 304), sondern in vier verschied. Kristallstrukturen auftreten kann, von denen die α-Form unterhalb 740° stabil ist u. ein kub.-raumzentriertes Gitter aufweist, die β-Form zwischen 740 u. ca. 1070° existiert, ebenfalls kub.-raum-

zentriert ist. Eine neue, bisher nicht bekannte Phase, von Vff. als γ -Phase bezeichnet, mit wahrscheinlich kub.-flächenzentriertem Gitter, tritt zwischen 1070 u. 1160° auf. Die vierte Phase, die tetragonale δ -Form, bisher als γ -Phase bezeichnet, ist zwischen 1160° u. dem F. des Mn, der bei 1243° liegt, stabil. Die Temp. der $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Umwandlung des Mn wird durch Pd-Zusatz erhöht. Die beiden Grenzkurven dieser Umwandlung endigen an der Peritektikalen bei 93 u. 95 Atom-% Mn. Die Temp. der $\gamma \rightleftharpoons \delta$ -Umwandlung sowie die der $\beta \rightleftharpoons \gamma$ -Umwandlung wird durch Pd-Zusatz erniedrigt. Von den beiden Grenzkurven des heterogenen Gebietes, die das Existenzgebiet der homogenen γ -Phase von dem der β -Phase trennen, konnte in der vorliegenden Arbeit durch die gewählten Versuchsmethoden nur die obere zwischen 92,5 u. 100% Mn festgelegt werden. Die Sättigungskonz. der γ -Phase wird bei 790° zu 80% Mn angenommen. Bei dieser Temp. zerfällt die γ -Phase in ein heterogenes Gemenge der ε -Phase mit 63% Mn u. der β -Phase mit ca. 96% Mn. Die α -Form des reinen Mn geht bei Erhitzen bei 736° in die β -Form über. Die Temp. dieser Umwandlung wird durch Zusatz von 1% Pd auf 740° erhöht u. bleibt bei weiterem Pd-Zusatz konstant. Die Umwandlungshorizontale bei 740° konnte bis 90% Mn verfolgt werden. Beim Abkühlen reagieren bei 740° die ε - u. die β -Phase miteinander unter Bldg. von α -Mischkrystallen mit etwa 97,5% Mn. Das flächenzentriert kub. Gitter der ε -Phase mit 40 Atom-% Mn wandelt sich bei 1175° in das flächenzentriert tetragonale Gitter der ζ -Phase um. Das Maximum der Umwandlungstemp. liegt bei einer Legierung, der die Formel Pd₂Mn₂ zukommt. Durch eine weitere maximale Umwandlungstemp. bei 630° u. 50 Atom-% Mn ist die Verb. PdMn, die als ε -Mischkrystall ein kub. flächenzentriertes Gitter aufweist, gekennzeichnet. Sie geht in das tetragonale Gitter der η -Phase über. Die Umwandlungslinie dieser η -Phase schneidet die Sättigungslinie der ε -Phase bei 63 Atom-% Mn u. 515°. Bei letzterer Temp. zerfällt im Konz.-Gebiet bis 99% Mn die ε -Phase in die η - u. α -Phase. — Die mkr. Gefügeunters. ergab außer einer Bestätigung des vorstehend Angegebenen, daß die Mischkrystalle zwischen 35 u. 60% Mn im festen Zustand Umwandlungen erleiden, deren Prodd. eine deutliche Überstruktur zeigen u. daß ferner zwischen 63 u. 68% Mn bei 1000° die Legierungen aus einem heterogenen Gemenge von ε - u. γ -Krystallen bestehen, deren eutekt. Konz. bei 72,5% Mn liegt. — Die Röntgenaufnahmen ergeben außer den bereits referierten Gittertypen, daß sich in den Krystallen der Verb. Pd₂Mn₂ beim Tempern unterhalb 530° eine geordnete Verteilung im Gitter einstellt, unterhalb 350° zeigen sich Überstrukturlinien. Auch die bei 350° getemperte Verb. PdMn ergibt im DEBYE-SCHERRER-Diagramm Überstrukturlinien, die beweisen, daß sich durch das Tempern eine geordnetere Verteilung der Atome einstellt. — An ungetemperten, getemperten u. abgeschreckten Legierungen wurde schließlich noch die BRINELL-Härte bestimmt. Durch Zusatz von Mn wird die Härte des Pd bei allen Proben erhöht. Die Legierungen bis zu einem Mn-Geh. von etwa 25% lassen sich gut bearbeiten u. kalt walzen. Von 40% Mn an aufwärts sind die Legierungen spröde u. schlecht bearbeitbar. Die sehr harten Legierungen mit hohem Mn-Geh. sind von 1000° abgeschreckt, weich u. gut bearbeitbar. Durch Anlassen können sie stark gehärtet werden. Reines Mn zersplittert. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42. 805—15. Nov. 1936.)

E. HOFFMANN.

G. Nehlep, W. Jost und R. Linke, „Elektrolyse“ einer festen Gold-Kupferlegierung. (Vgl. C. 1935. II. 3210.) Vff. untersuchen die „Elektrolyse“ einer festen Au-Cu-Legierung, wobei sie Kupferdrähte von 0,1 mm Durchmesser u. einer Zus. von 65,7 Gew.-% Au u. 34,3 Gew.-% Cu anwenden. Bei Stromdurchgang durch glühende Drähte von 50 mm freier Länge in H₂-Atmosphäre findet ein Materialtransport statt. Es reichert sich Au an der Anode u. Cu an der Kathode an. Die Überführungszahl des Cu wird bei ca. 1000° abs. zu $7,4 \cdot 10^{-11}$ gefunden. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42. 150—53. März 1936.)

GAEDE.

Ju. A. Kljatschko, *Kolloidchemische Erscheinungen in Metallen*. III. Über die micellare Struktur der flüssigen und festen Metalle und Legierungen. Erörterung der Grundfragen der heutigen Metallkunde, u. zwar Eig. u. Struktur der fl. Metalle, Verformung der festen Metalle, Rekristallisation, Altern, chem. Eig. u. dgl., sowie Nachweis der Unmöglichkeit einer Lsg. dieser Fragen auf Grund der Kenntnisse der klass. Metallkunde. Krit. Beurteilung der Hypothesen von SMEKAL u. ZWICKY über die reale Struktur der Krystalle. Entw. einer die Struktur der fl. u. festen Metalle u. Legierungen betreffenden Micellarhypothese, die auf der Bldg. von Metallkrystallen auf Kosten zweier Arten von Bindung beruht, u. zwei Arten innerer Oberflächen im Metall, nämlich die intermicellare u. die intramicellare Oberfläche annimmt. Beispiele einer be-

friedigenden Anwendung diese Hypothese. Einteilung aller koll. Erscheinungen in metall. Systemen in 3 Gruppen, u. zwar in Erscheinungen in den Systemen Metall-Metall, Metall-Nichtmetall u. vermischte Erscheinungen. (Kolloid-Beih. 44. 387—426. 15/10. 1936.) HOCHSTEIN.

W. Bugakow und F. Rybalko, *Die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten der Metalle von der Korngröße*. Unters. der Diffusionskoeff.-Änderung in Messing beim Übergang vom Ein- zum Polykristall u. bei verschiedener Korngröße im Polykristall. Hierbei wurde festgestellt, daß der Diffusionskoeff. beim Übergang vom Ein- zum Polykristall stark abnimmt. Die Auflockerungswärme, die aus dem Temp.-Verlauf des Diffusionskoeff. ermittelt wurde, nimmt ebenfalls bei diesem Übergang ab, bleibt jedoch bei weiterer Verkleinerung der Korngröße konstant. (Techn. Physics USSR 2. 617—23. 1935.) HOCHSTEIN.

M. Tschertok, *Die Umwandlung des β -Zinns in die α -Modifikation*. (Techn. Physics USSR 2. 591—97. 1935. — C. 1936. I. 1809.) HOCHSTEIN.

André Boutilier, *Untersuchung der durch äußere Spannungen hervorgerufenen dilatometrischen Anomalien der Kupfer-Aluminiumlegierungen mit 7—16% Aluminium*. Vf. teilt eine Meth. mit, die eine Unters. der allein durch äußere Spannungen bewirkten Anomalie gestattet. Ergebnisse der Unters. von Cu-Al-Legierungen mittels dieser Meth. werden besprochen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 203. 512—14. 7/9. 1936.) BARNICK.

Die Welt der Strahlen. Von P. Debye u. a. Hrsg. v. Heinz Woltreck. Leipzig: Quelle & Meyer 1937. (VIII, 292 S.) 4^o. M. 15.—.

Herbert Fröhlich, Elektronentheorie der Metalle. Berlin: J. Springer 1936. (VII, 386 S.) 8^o = Struktur u. Eigenschaften der Materie. 18. M. 27.—; Lw. M. 28.80.

Wilhelm Hanle, Anregung der Spektren. Molekülspektren von Lösungen und Flüssigkeiten v. Günter Scheibe u. Walter Frömel. Kernspektren v. Kurt Philipp. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1937. (XI, 283, 22 S.) 4^o = Hand- u. Jahrbuch d. chem. Physik. Bd. 9, Abschn. 3—5.

Marc Landau, Actinochimie I. Paris: Hermann et Cie. 1936. (128 S.) 25 fr.

S. Rosseland, Theoretical astrophysics; atomic theory and the analysis of stellar atmospheres and envelopes. New York: Oxford 1936. (374 S.) 8^o. 8.00.

Herbert Arthur Stuart und Hans-Georg Trieschmann, Lichtzerstreuung. Drehung der Polarisationsenebene des Lichtes v. Werner Kuhn u. Karl Freudenberg. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1936. (362 S.) in getr. Pag.; 9 Bl. 4^o = Hand- u. Jahrbuch d. chem. Physik. Bd. 8, Abschn. 2. M. 3.—.

Carl Friedrich von Weizsäcker, Die Atomkerne. Grundlagen u. Anwendgn. ihrer Theorie. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1937. (VIII, 214 S.) gr. 8^o = Physik u. Chemie u. ihre Anwendgn. in Einzeldarstellgn. Bd. 2. M. 14.40; Lw. M. 16.—.

A₂. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

B. I. Dawydow, *Über die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen im elektrischen Feld*. I. (J. exp. theoret. Physik [russ.: Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fiziki] 6. 463—70. 1936. Leningrad. — C. 1935. II. 3055.) KLEVER.

B. I. Dawydow, *Über die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen im elektrischen Feld*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) (J. exp. theoret. Physik [russ.: Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fiziki] 6. 471—80. 1936. — C. 1936. II. 2303.) KLEVER.

Harold K. Skramstad und Donald H. Loughridge, *Die primäre Ionisation schneller Elektronen in Stickstoff und Neon*. In einer großen Expansionskammer (mit Magnetfeld von 400 Gauß) werden die Spuren schneller β -Strahlen untersucht, die durch Beschießung eines Pb-Schirms mit γ -Strahlen von Radon erhalten werden; die Zahl der pro cm Weg gebildeten primären Ionen wird an den Aufnahmen für N₂ u. Ne ausgezählt. Es werden empir. Formeln für die Ionisation angegeben: $J_{N_2} = 19\beta^{-1.15}$, $J_{Ne} = 12,6\beta^{-1.35}$ ($\beta = v/c$). Die Änderung der primären Ionisation mit der Geschwindigkeit stimmt bis zu $\beta = 0,97$ gut mit der Theorie überein, der von der Theorie geforderte Anstieg für sehr hohe Energien wurde aber nicht beobachtet. Die primäre Ionisation der positiven Elektronen ist von derjenigen der negativen Elektronen nicht zu unterscheiden. (Physic. Rev. [2] 50. 677—81. 31/10. 1936. Seattle, Univ. of Washington.) KOLLATH.

Alfred O. Nier und Elmo E. Hanson, *Eine massenspektrographische Analyse der in HCl durch Elektronenstoß erzeugten Ionen*. Mit der Anordnung von TATE, SMITH

u. VAUGHAN (C. 1935. II. 3748) untersuchen Vff. die beim Elektronenstoß in HCl auftretenden positiven u. negativen Ionen u. deren Häufigkeit als Funktion der Energie der stoßenden Elektronen. Beobachtet wurden: HCl^+ , HCl^{++} , H^+ , Cl^- , Cl^{++} , Cl^{3+} , Cl^{4+} , Cl^{5+} , Cl^- von bzw. folgenden Elektronenenergien an: 12,9, 35,7, 18,6 u. 28,4, 17,2 u. 21,2, 45,7, etwa 160, Cl^{4+} u. Cl^{5+} nicht angegeben, Cl^- von etwa 1,6 V an. Die Ionisierungsausbeutekurven sind von der gewöhnlichen Form. Aus dem Höhenverhältnis der Maxima für HCl^{35} u. HCl^{37} geben Vff. das Häufigkeitsverhältnis der Isotope $\text{Cl}^{35} : \text{Cl}^{37}$ zu $3,07 \pm 0,03$ an; Cl^{39} ist, wenn überhaupt vorhanden, unter $1/20.000$ von Cl^{35} . (Physic. Rev. [2] 50. 722—26. 31/10. 1936. Minneapolis, Univ. of Minnesota.) KOLLATH.

Franz Wolf, *Anomalien bei der Umladung von Gasmolekülen durch langsame Ionen*. (Vgl. C. 1936. I. 3975.) Nach früheren Messungen des Vf. ergaben sich aus dem Stoßvorgang $\text{H}_2^+ \rightarrow \text{Ar}$ Umladungsquerschnitte, die mit abnehmender Ionen- geschwindigkeit zwar zunächst von großen Werten absinken, dann aber wider Erwartung (Theorie von MASSEY u. SMITH (C. 1934. I. 348) gegen noch kleinere Geschwindigkeiten hin wieder anwachsen. Nach Verbesserung u. Überprüfung des Meßverf. hat Vf. seine Messungen auf Protonenstoß in H_2 u. Ar u. H_2^+ -Stoß in N_2 ausgedehnt: in allen 3 Fällen schließt sich ein mehr oder weniger ausgeprägtes sekundäres Umladungsmaximum der Umladungskurve nach kleinsten Ionengeschwindigkeiten hin an. Bei größeren Resonanzverstimmungen scheint der Vorgang mit der überhaupt rasch zurücktretenden Umladung zu verschwinden. (Naturwiss. 24. 447—48. 10/7. 1936. Danzig-Langfuhr, Techn. Hochsch., Physikal. Inst.) KOLLATH.

P. Mercier und G. Joyet, *Die Trennung leichter positiver und negativer Ionen zwecks Erreichung von geladenen Luftströmen eines einzelnen Vorzeichens*. Zwei in gleicher Weise ionisierte Luftströme treten in zwei elektrost. Felder ein, von denen das eine dem Luftstrom parallel, das andere dem Luftstrom entgegengerichtet ist. Danach tragen die Luftströme nur Ionen eines Vorzeichens u. mit gleicher Ionendichte, wenn die elektr. Feldstärken sich umgekehrt zueinander verhalten wie die Ionenbeweglichkeiten (wenn die Trennungsbedingung gerade erfüllt ist). Die Trennung der Ionen als Funktion der elektr. Felder wird gemessen u. in Kurvenform wiedergegeben. (Bull. Soc. vaud. Sci. natur. 59. 109—18. 25/7. 1936.) KOLLATH.

G. Medicus, *Über die Eigenerrregung von Geiger-Müllerschen Zählrohren*. I. *Experimenteller Teil*. Von zwei Zählrohren mit Cu-Kathoden u. H_2 -Füllung zeigte das eine, wahrscheinlich infolge Adsorption von W. an der Gefäßwand, Eigenerrregung. Diese Eigenerrregung wurde durch Aufnahme der statist. Verteilung der Stoßabstände näher untersucht. Die theoret. Verteilung für den Fall exponentiell abklingender Eigenerrregungswahrscheinlichkeit wird in guter Übereinstimmung mit dem Experiment gefunden. Die Zeitkonstante der Eigenerrregung beträgt dabei bis zu 0,74 Sek. Ferner wird die Temp.-Abhängigkeit der Eigenerrregung, der Lichtempfindlichkeit, sowie der Einfluß von Hg-Dampf untersucht. (Z. Physik 103. 76—112. 14/10. 1936. München, Techn. Hochsch., Elektr.-physikal. Lab.) KOLLATH.

W. H. Barkas, *Konjugierte Potentialfunktionen und das Problem des endlichen Gitters*. Vf. gibt einen allgemeinen Ausdruck für die konforme Transformation für eine bestimmte zweidimensionale Ladungsverteilung. Durch Auswertung gewisser Summen werden die konjugierten Funktionen für ein Gitter aus K Elementen gefunden. Weiter wird die Transformation für ein solches Gitterwerk berechnet, wenn es parallel zu einer unendlichen Ebene angeordnet ist. (Physic. Rev. [2] 49. 627—30. 15/4. 1936. Washington, Univ.) ETZRODT.

J. Dunaev und D. Nasledov, *Der Einfluß von mechanischer Deformation auf Kupferoxydgleichrichter*. GRONDAHL (vgl. C. 1933. II. 671) zeigte, daß ein Gleichrichter seine gleichrichtenden Eig. verliert, wenn er mehrere Male gebogen u. wieder gestreckt wird. Vff. führen folgende Unters. aus: Die Gleichrichterscheibe wird nach beiden Seiten abwechselnd gebogen u. jedesmal die elektr. Eig. bestimmt. Der Strom in Flußrichtung wird kaum geändert, während der Sperrstrom bei den ersten Durchbiegungen stark ansteigt. Bei den weiteren Durchbiegungen nimmt der Sperrstrom ab, wenn die Biegung zum Oxyd hin erfolgt u. bei der umgekehrten Biegung zu. Die in der Folge größtmäßig festbleibenden Werte schwanken period.; ebenso, infolge Konstanz des Stromes in Flußrichtung, der Gleichrichtungsfaktor (Güteziffer). Eine Hinterwandphotozelle zeigt den umgekehrten Effekt. Sie hat ihr Maximum, wenn der Sperrstrom ein Minimum hat u. umgekehrt. Zellen mit dicker u. dünner Oxydschicht zeigen prinzipiell den gleichen Verlauf. Für die dicken Schichten ist der Anstieg des Rückstromes bei der ersten Durchbiegung sehr stark. Eine Alterung der

Zellen (bis zu 2 Monaten) nach der Biegungsbehandlung führt zu einer wesentlichen Erhöhung der Gleichrichtereigg., die bei den dünnen Schichten am größten ist. Mikrophographien zeigen, daß bei der ersten Durchbiegung Risse entstehen, die je nach dem darauffolgenden Biegungssinn geschlossen oder erweitert werden. Mit Auftreten der Risse verschwindet die n. Gleichrichtung. Es wird angenommen, daß die scharfen Ecken der Risse die Sperrschicht beschädigen u. an einigen Stellen ihren Widerstand erheblich vermindern. Die Rückbiegung vermindert dann diese Leckstellen. (Techn. Physics USSR 3. 268—78. 1936. Leningrad, Physical Technical Inst.) BRUNKE.

* **Émile Sevin**, *Über den Einfluß eines Magnetfeldes auf das Wasserstoffatom*. Vf. berechnet die Bewegung eines Elektrons u. eines Protons um ihr gemeinsames Gravitationszentrum im H-Atom unter dem Einfl. eines äußeren magnet. Feldes. Die abgeleiteten Formeln erklären den PASCHEN-BACK-Effekt u. beschreiben seinen Verlauf in Abhängigkeit von der magnet. Feldstärke. Auch eine Deutung des anomalen ZEEMAN-Effektes gelingt dem Vf. nach Einführung der Corioliskraft. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 203. 846—48. 3/11. 1936.) FAHLENBRACH.

Hellmuth v. Steinwehr und **Alfred Schulze**, *Untersuchungen über die Wärmetönung bei der magnetischen Umwandlung des Nickels*. Vf. bestimmen die Wärmetönung bei der Umwandlung am CURIE-Punkt des Ni zu 0,65 cal/g Ni mit einem mittleren Fehler von 0,06 cal/g. Das Material war ein 26,7 kg schwerer Zylinder mit 0,90% Fremdbeimengungen. Außer dieser Wärmetönung wurde etwa 100° unterhalb des CURIE-Punktes (263°) eine zweite, noch kleinere Wärmetönung aufgedeckt, deren Ursache noch nicht gefunden werden konnte u. zu deren Erläuterung nur Parallelscheinungen beim Temp.-Koeff. des elektr. Widerstandes u. bei AuCu- u. AuCu₃-Legierungen angeführt werden. (Z. Metallkunde 28. 347—49. Nov. 1936. Berlin-Charlottenburg, Phys.-Techn. Reichsanstalt.) FAHLENBRACH.

K. S. Krishnan und **Asutosh Mookherji**, *Die magnetische Anisotropie von Kupfersulfat CuSO₄ · 5 H₂O, in ihrer Beziehung zur Krystallstruktur*. Teil I. Die magnet. Anisotropie von CuSO₄ · 5 H₂O, d. h. die Abhängigkeit der magnet. Suszeptibilität von der kristallograph. Richtung, wurde bei 26° gemessen. Das trikl. CuSO₄ · 5 H₂O besitzt eine magnet. ausgezeichnete Symmetrieachse. Der Suszeptibilitätsunterschied zwischen den Werten dieser Symmetrieachse u. den Werten aller dazu senkrechten Richtungen beträgt 300 · 10⁻⁸. Die Symmetrieachse ist um 156°, 65° u. 52° gegen die a- bzw. b- bzw. c-Achse des Krystalles geneigt. Aus den Ergebnissen wird auf die Art des auf Cu⁺⁺ wirkenden u. von den umgebenden W.-Molekülen u. Sauerstoffatomen herrührenden Krystallfeldes geschlossen. Das Krystallfeld besitzt eine rhomb. Komponente. (Physic. Rev. [2] 50. 860—63. 1/11. 1936. Kalkutta, Indien, Indian Association for the Cultivation of Science.) FAHLENBRACH.

Gabriel Foëx und **Charles Fehrenbach**, *Über die Berechnung des magnetischen Moments von Ionen*. Eine Reihe von paramagnetischen Salzen folgen nicht dem WEISSschen Gesetz: $\chi(T - \Theta) = C$, sondern dem CABRERAschen Gesetz: $(\chi + a)(T - \Theta) = C$. Vf. untersuchen die Frage, ob auch bei den dem CABRERAschen Gesetz folgenden Salzen C ein direktes Maß für das magnet. Ionenmoment ist, u. a einen temperaturunabhängigen Para- oder Diamagnetismus darstellt. Durch erneute magnetotherm. Unters. an wasserfreiem CoCl₂ zeigen sie, daß hier die Gültigkeit des CABRERAschen Gesetzes nur eine Temperaturabhängigkeit des Moments von Co⁺⁺ zwischen 24,72 u. 25,68 WEISSschen Magnetonen darstellt, da sonst bei direkter Umrechnung von C des CABRERAschen Gesetzes auf magnet. Momente ein Ionenmoment von 27 Magnetonen resultieren würde, das für Co⁺⁺ noch nicht beobachtet worden ist. Das gleiche soll bei einigen Salzen der seltenen Erden vorliegen, wo CABRERA u. Mitarbeiter eine Gültigkeit von: $(\chi + a)(T - \Theta) = C$ mit anormalen Momentwerten gefunden hatten. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 203. 857—60. 3/11. 1936. Straßburg, Univ. Phys. Inst.) FAHLENBRACH.

S. S. Bhatnagar, **A. N. Kapur** und **P. L. Kapur**, *Eine magnetische Untersuchung der Farbänderungen von Kobaltchlorid*. II. (I. vgl. C. 1932. II. 3063.) Im Anschluß an frühere Unters. werden die magneto-opt. Drehungen (vgl. MATHUR u. KAPUR, C. 1932. II. 1752) von CoCl₂ · 6 H₂O in verschiedenen Lösungsm. gemessen. Es ergibt sich (Einzelheiten s. Original), daß die molekularen, magnet. Drehwerte konzentrationsabhängig sind u. das sowohl für W. als auch für Amylalkohol u. Salzsäure als Lösungsm. Es beweist dies das gleichzeitige Vorhandensein verschiedener Ionen in den Lsgg. Da ferner in

*) Magnet. Unters. organ. Verb. vgl. S. 838.

den Salzsäurelsgg. mit der Änderung der molekularen Drehung die Änderung der Farbe von blauviolett nach rosa parallel geht, ist anzunehmen, daß die Träger der Farbe u. des Magnetismus ident. sind. Die molekulare magnet. Drehung des Kobaltchlorids in Amylalkohol ändert sich mit der Konz. von 3,06 bis $-9,14$; in HCl von $-1,52$ bis $-45,0$; in H₂O von 10,58 bis 0,3. In konz. H₂SO₄ ist sie $+1,8$. Die Farbänderung ist daher auf Dehydratation u. auf die Änderung des Ionisierungszustandes gleichzeitig zurückzuführen, denn Dehydratation kann die Drehung höchstens auf $+1,8$ herabdrücken. Die Hauptursache der Veränderungen ist, wie schon früher angenommen, die Bldg. der Ionen (CoCl₃)' u. (CoCl₄)''. (J. Indian chem. Soc. 13. 489 bis 493. Aug. 1936. Lahore, University. Chemical Laboratories.) THILO.

* **Y. Kauko** und **J. Carlberg**, *Zur Kenntnis der Aktivität der H-Ionen*. Die Aktivität der H-Ionen wird mit Hilfe einer Vergleichslsg. von bekanntem p_H bestimmt. Vff. berechnen, daß die p_H-Werte der Lsgg. um denselben Wert falsch erhalten wurden, um den die p_H-Werte der Bezugslsgg. unrichtig sind. Aus dem falschen p_H-Wert ergibt sich für die Säuren eine falsche Dissoziationskonstante. Man kann nun die genaue Dissoziationskonstante durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmen u. durch Vergleich mit der falschen potentiometr. ermittelten Konstante den wahren p_H-Wert berechnen. Für die VEIBELSche Lsg. (0,01-n. HCl + 0,09-n. KCl) sind einige Werte aus der Literatur angegeben. Aus vielen p_H-Messungen in Dicarbonatlsgg. schließen die Vff., daß für die VEIBELSche Lsg. p_H = 2,08 bei 18—25° u. p_H = 2,09 bei 0° ist. (Soc. Sci. fenn., Comment. physic.-math. 8. Nr. 23. 6 Seiten. 1936. Helsingfors, Univ. Präidentisch-Chem. Inst. [Orig.: dtseh.]) BRUNKE.

Roy F. Newton und **Emerson A. Tippetts**, *Die Aktivität von Wasser in Lösungen von Bariumchlorid*. Es wurden die Dampfdrucke von BaCl₂-Lsgg. verschiedener Konz. bei 25° gemessen u. hieraus die Aktivierungskoeffizienten des W. berechnet. Hierauf wurden die Koeffizienten berechnet auf Grund von Messungen der elektromotor. Kraft nach der HÜCKELschen Gleichung. Vergleich der beiden Werte ergab eine gute Übereinstimmung. (J. Amer. chem. Soc. 58. 280—82. Febr. 1936. Lafayette, Indiana, Departm. of Chem., Purdue Univ.) GOTTFRIED.

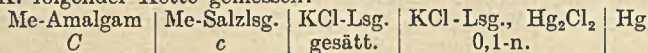
T. Erdéy-Grúz und **P. Szarvas**, *Über die Potentiale von Quecksilberelektroden in fremdionigen Lösungen*. In der vorliegenden Arbeit haben Vff. die Potentiale von ruhenden u. langsam tropfenden Hg-Elektroden in Hg-ionenfreien, fremdionigen Lsgg. untersucht. Das Potential der ruhenden Hg-Elektroden wird durch die Adsorption der in der Lsg. vorhandenen Anionen bestimmt. Im ersten Teil der Arbeit wird die zu den Verss. konstruierte App. u. die Vers.-Anordnung genau beschrieben. Das Potential der tropfenden u. stehenden Hg-Elektrode gegen die Kalomelektrode wird entsprechend der POGGENDORFFschen Kompensationsschaltung, unter Benutzung eines DOLEZALEKschen Binarentelektrometers als Nullinstrument, gemessen. Die Verss. wurden in Lsgg. verschied. Elektrolytkonz. bei Zimmertemp. ausgeführt. Die Ergebnisse sind tabellar. wiedergegeben. Es werden die Potentiale folgender Ketten gemessen: Hg | MeX | KCl | KCl | Hg₂Cl₂ | Hg, wobei MeX den Fremdelektro-

lyten u. c_x seine Konz. bedeuten. Als Fremdelektrolyten werden verwendet: Na₂SO₄, NaClO₄, NaCl, NaNO₃, NaSO₃ C₆H₅, NaBr, KCNS, NaCN, KCN, Na₂S, NaJ + NaCl, HCl, H₂SO₄, CaCl₂, Ba(CiO₄)₂, Zn(NO₃)₂, CdJ₂, TiNO₃, Pb(NO₃)₂. — *Ergebnisse*: Je mehr capillarakt. das Anion der Lsg. ist, um so besser definiert sind die Potentiale. Während die Potentiale der Lsgg. des capillarinakt. Na₂SO₄ auf 0,1—0,2 V, der der wenig capillarakt. NaNO₃, NaClO₄, NaCl, NaSO₃ C₆H₅ auf einige Zehntelvolt unsicher sind, erhält man bei den Lsgg. der capillarakt. Bromid-, Jodid-, Cyanid- u. Sulfidionen ein auf einige Millivolt gut definiertes Potential. Das Potential der tropfenden Elektrode ist im allgemeinen von dem der ruhenden verschieden. Mit wachsender Tropfgeschwindigkeit wird es immer negativer, erreicht aber schon bei einer Geschwindigkeit von 5—6 Tropfen/Sek. einen Grenzwert. Im allg. gilt, daß das Potential sowohl der ruhenden als auch der tropfenden Elektrode in den Lsgg. eines gegebenen Elektrolyten mit wachsender Konz. negativer wird. Eine Ausnahme bildet das capillarinakt. Na₂SO₄, in dessen Lsgg. das Potential innerhalb der Fehlergrenzen konstant bleibt. Bei gleicher Konz. sind die Potentiale beider Elektroden um so negativer, je mehr capillarakt. das Anion ist. Die Kationen haben dagegen viel weniger Einfl. auf das Potential des Hg. Die untersuchten Leichtmetalle haben, wenn man

*) Elektrochem. Unters. organ. Verb. vgl. S. 838, 846.

Lsgg. von gleicher Ionenaktivität vergleicht, überhaupt keinen merklichen Einfl., von den Schwermetallen verändern Tl u. Pb das Potential der Tropfenelektrode um ca. 0,2 Volt. Auch das H-Ion besitzt einen Einfl. auf das Potential, wobei auffallend ist, daß die Potentiale in HCl besser reproduzierbar sind als in NaCl. — Im weiteren Teil der Arbeit untersuchen Vff., welcher Vorgang bzw. welcher Bestandteil der Lsgg. für das Potential verantwortlich zu machen ist. Für die Einstellung der Potentiale sind nicht bestimmend 1. die Hg-Ionen, die trotz der Vers.-Anordnung evtl. in Lsg. gegangen sein könnten. Vff. zeigen, daß die Konz. der Hg-Ionen auf keinen Fall so groß sein kann, daß eine Beeinflussung des Elektrodenpotentials auftreten kann. — 2. Auch die evtl. noch vorhandenen O₂-Spuren sind nicht so groß, daß Hg in merklicher Menge oxydiert werden kann. — 3. Als Schutzgas wird H₂ bei den Verss. benutzt. Ein Ersatz des H₂ durch N₂ zeigt keinerlei Änderung in den Potentialwerten an, so daß auch nicht das in Lsg. befindliche H₂ potentialbestimmend wirken kann. — 4. Potentialbestimmend sind dagegen die Anionen der Lsg. Das Potential der Hg-Elektrode ändert sich in den fremdionigen Lsgg. in erster Annäherung linear mit dem Logarithmus der Konz. des Anions, was mit der Annahme in Einklang steht, daß für die Ionenadsorption an der Hg-Oberfläche die FREUNDLICHsche Adsorptionsisotherme näherungsweise gültig ist. Dies gilt für die ruhende Elektrode. Die tropfende Elektrode nimmt in O₂-freien, fremdionigen Lsgg. schon bei kleiner Geschwindigkeit der Oberflächenvergrößerung des Hg das dem Nullpunkt der Oberflächenladung entsprechende Potential an. Diese Erscheinung läßt sich, wie Vff. zeigen, ebenfalls durch die Ionenadsorption, ohne Heranziehung der potentialbestimmenden Mitwrg. hypothet., irreal kleiner Hg-Ionenkonz. erklären. — Die Potentialdifferenz zwischen der ruhenden u. der tropfenden Elektrode kann nach Vff. als Maß für die Oberflächenladung der ruhenden Elektrode angenommen werden. — Im letzten Teil berechnen Vff. noch den Adsorptionsexponenten m u. die Konstante k der FREUNDLICHschen Adsorptionsisotherme für einige Anionen der untersuchten Lsgg. Aus den Zahlenwerten ist zu schließen, daß der Adsorptionsexponent m bei gleichwertigen Ionen um so größer zu sein scheint, je größer der Durchmesser des adsorbierten Ions ist, wogegen mit der Mol.-Ref., d. h. der Deformierbarkeit kein einfacher Zusammenhang vorhanden zu sein scheint. Im allgemeinen ist m auch um so größer, je stärker das Ion adsorbiert wird, nur das CN-Ion bildet dabei eine Ausnahme. (Z. physik. Chem. Abt. A 177. 277—91. Sept. 1936. Budapest, Kgl. Peter-Pazmany-Univ., III. Chem. Inst.) E. HOFFM.

T. Erdéy-Grúz und A. Vázsonyi-Zilahy, *Über die Elektrodenpotentiale verdünnter Amalgame.* (Vgl. vorst. Ref.) In der vorliegenden Arbeit werden die Potentiale Me-Amalgam/Mc-Salzlsg. in Abhängigkeit von der Konz. des im Hg gel. Metalles bei konstant gehaltener Konz. des Metallsalzes in Hg-ionenfreien Lsgg., sowohl an ruhenden als auch an tropfenden Elektroden, untersucht. Zunächst wird die Vers.-Anordnung, die Darst. der untersuchten Konz.-Ketten u. die Vers.-Ausführung beschrieben. Es wird die EK. folgender Kette gemessen:



Vers.-Ergebnisse: Die Konstanz u. Reproduzierbarkeit des Elektrodenpotentials ist je nach der Natur des gel. Anions, des im Hg gel. Metalles u. dessen Konz. sehr verschieden. Im allg. ist festzustellen, daß das Potential der ruhenden Elektrode im ersten Konz.-Gebiet in Ggw. von capillarinakt. Anionen bis auf 10—30 mV, in Ggw. von capillarakt. Anionen auf einige mV, im dritten Konz.-Gebiet bis auf 2—3 mV konstant u. reproduzierbar ist. Das Potential der tropfenden Elektrode ist in den gleichen Konz.-Gebieten auf 2—3 mV reproduzierbar. Im zweiten Konz.-Gebiet kann die Unsicherheit der Potentiale sogar bei den nicht zers. Amalgamen 0,1 mV, bei den zers. noch mehr betragen. Zu den Verss. werden folgende Amalgame verwandt: die von Zn, Cd, Tl, Sn, Pb, Na, K, Ca, Ba, Li. Als Elektrolytlsgg. finden Verwendung 0,1-n. Zn(NO₃)₂; 0,1-n. ZnSO₄; 0,1-n. CdSO₄; 0,1-n. Tl₂SO₄; 0,1-n. SnCl₂ + $\frac{1}{3}$ -n. HCl; 0,1-n. Pb(NO₃)₂; 1-n. NaJ; 1-n. NaJ in A.; 0,1-n. NaJ in Pyridin; 1-n. KJ; 1-n. KCl; 1-n. CaCl₂; 0,1-n. CaCl₂ in A.; 0,1-n. BaCl₂; 0,1-n. Ba(ClO₄)₂ in A.; 0,1-n. LiCl; 0,1-n. LiCl in A. Aus den Tabellen ist zu ersehen, daß in der Konz.-Abhängigkeit der Potentiale der ruhenden Amalgamelektroden 3 Gebiete zu unterscheiden sind: im ersten Gebiet, bei den verdünntesten Amalgamen bis zu einer Konz. von etwa 10⁻⁶ g-Atom/l ist das Potential beinahe unabhängig von der Amalgamkonz. u. zeigt nahezu denselben Wert wie das des reinen Hg in der betreffenden Lsg. In diesem Konz.-Gebiet wird das Potential der Amalgame in den Lsgg. des entsprechenden Metallsalzes durch die Ad-

sorption der in Lsg. vorhandenen Ionen, also durch denselben Vorgang wie in fremdionigen Lsgg. (vgl. vorst. Ref.) bestimmt, während die Konz. des gel. Metalles nicht groß genug ist, um eine merkbliche elektromotor. Wirksamkeit auszuüben. Im zweiten Konz.-Gebiet, etwa zwischen 10^{-6} bis 10^{-5} g-Atom/l, beginnt das gel. Metall die potentialbestimmende Rolle zu übernehmen. In diesem Gebiet ändert sich das Potential beinahe sprunghaft, auf jeden Fall viel stärker, als es der NERNSTschen Formel entspricht. Die Amalgamelektrode verhält sich in diesem Gebiet wie eine Mischelektrode, bei der der Vorgang des elektrochem. Verteilungsgleichgewichtes u. der Adsorption von Fremdionen das Potential bestimmen. Im dritten Gebiet von ca. 10^{-5} — 10^{-4} g-Atom/l wird das Potential allein durch das elektrochem. Verteilungsgleichgewicht Metall/Metallionen bestimmt. Die Konz.-Abhängigkeit entspricht der NERNSTschen Formel. In diesem Gebiet ist die Adsorption der Lsg.-Ionen ohne Einfl. auf das Potential. Es kann weiter die elektrolyt. Lsg.-Tension in erster Näherung proportional der Konz. des Amalgams gesetzt werden. Bei der (langsam) tropfenden Elektrode stellt sich im ersten Konz.-Gebiet das dem Nullpunkt der Oberflächenladung entsprechende Potential ein, im dritten Gebiet fällt das Potential mit dem der ruhenden Elektrode zusammen, während im zweiten ein zwischen diesen beiden Werten liegendes sich einstellt. — Die Grenzkonz. der Alkali- u. Erdalkalimetallamalgame ist relativ zu hoch, was Vff. auf die Zers. derselben in W. zurückführen. Aus diesem Grunde haben Vff. die Potentiale in alkoh. Lsgg. bzw. in Pyridin bestimmt. Aber auch diese Lösungsmittel sind nicht ganz indifferent gegenüber den Alkali- u. Erdalkaliamalgamen. (Z. physik. Chem. Abt. A 177. 292—305. Sept. 1936. Budapest, Königl. Peter-Pazmany-Univ., III. Chem. Inst.)

E. HOFFMANN.

S. Glasstone und A. Hickling, *Die Wasserstoffsperoxydtheorie der elektrolytischen Oxydation und der Einfluß der Elektrodenoberfläche auf anodische Prozesse*. Es wurden die anod. Überspannungen für verschiedene Stromstärken bei Verwendung verschied. Anoden gemessen. Elektrolytfl. war n-NaOH, Temp. 17°. Elektrodenmaterial war glattes Pt, auf verschiedene Weise behandeltes platinirtes Pt, Au, glattes Pt mit einem dünnen Überzug von MnO_2 bzw. PbO_2 , Gaskohle u. Ni. Ein Vergleich der Ausbeuten von drei Oxydationsprozessen, u. zwar der KOLBESchen Rk. u. der Bldg. von $S_4O_6^{2-}$ bzw. $S_2O_8^{2-}$ mit den an den verschiedenen Anoden beobachteten Überspannungen zeigte keinerlei Parallelismus. Die verschiedenen Arten anod. Oxydation lassen sich nicht durch einen Mechanismus allein erklären. Die Vff. nehmen jedoch ihre Theorie der prim. Bldg. von Wasserstoffsperoxyd an der Anode als brauchbare Arbeitshypothese an. (Trans. Faraday Soc. 31. 1656—60. Dez. 1935. Sheffield, Univ. College, Leicester.)

GOTTFRIED.

A₃. Thermodynamik. Thermochemie.

Reinhold Fürth, *Die Wärmeleitungsgesetze in bewegten Medien*. *Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von Maximilian Lang*. (Vgl. C. 1936. I. 2708.) (Ann. Physik [5] 27. 256—60. Okt. 1936. Prag, Physikal. Inst. der Deutschen Univ.) WOIITINEK.

M. Lang, *Die Wärmeleitungsgesetze in bewegten Medien*. *Entgegnung zu den Ausführungen von R. Fürth*. (Vgl. vorst. Ref.) (Ann. Physik [5] 27. 472—75. Nov. 1936. Jägerndorf.) WOIITINEK.

Reinhold Fürth, *Die Wärmeleitungsgesetze in bewegten Medien*. *Erwiderung auf die „Entgegnung von M. Lang“*. (Vgl. vorst. Ref.) (Ann. Physik [5] 27. 476. Nov. 1936. Prag, Physikal. Inst. der Deutschen Univ.) WOIITINEK.

L. Landau, *Zur Theorie des Akkomodationskoeffizienten*. Es wird gezeigt, daß der Akkomodationskoeff., falls die beim Stoß abgegebene Energie klein gegen die Energie der Atome ist (h mal Stoßfrequenz klein gegen kT ; h = PLANCKsche Konstante, dividiert durch 2π , k = BOLTZMANNsche Konstante, T = absol. Temp.), was für alle Gase (außer Wasserstoff u. Helium) im ganzen Temp.-Bereich, in welchem sie als Gase existieren, erfüllt ist, rein klass. berechnet werden kann. Dabei ergibt sich bei nicht zu hohen Temp. Proportionalität mit $T^{3/2}$. Bei Wasserstoff und Helium kann bei genügend tiefen Temp. auch ein quantenhafter Grenzfall auftreten, welcher zu einem T^3 -Gesetz führt. (Physik. Z. Sowjetunion 8. 489—500. 1935. Charkow, Ukrain. Physikal.-Techn. Inst.) WOIITINEK.

* **L. Landau**, *Zur Theorie der Anomalien der spezifischen Wärme*. Vf. entwickelt eine quantitative Theorie eines infolge von Ordnungserscheinungen auftretenden

*) Thermochem. Unters. organ. Verbb. vgl. S. 839.

krit. Punktes. Für die spezif. Wärme unterhalb des Übergangspunktes ergibt sich ein $1/\Theta - T$ -Gesetz. (Physik. Z. Sowjetunion 8. 113—18. 1935. Charkow, Ukrain. Physikal.-Techn. Inst.) WOITNEK.

René Lucas, *Über die spezifische Wärme von Flüssigkeiten und Gasen*. Vf. führt aus, daß bereits die klass. Vorstellungen von STOKES über die viscosen Fl. die Existenz transversaler Wellen (Wirbel) rechtfertigen, so daß man eine Quantentheorie der spezif. Wärme der Fl. aufstellen kann, die der der festen Körper völlig analog ist. Durch diese Ausführungen wird der Vorschlag von L. BRILLOUIN gestützt, der die DEBYESche Theorie durch die Hinzunahme transversaler Wellen erweitern wollte (C. 1936. II. 437). (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 203. 773—74. 26/10. 1936.) HENNEBERG.

E. Bartholomé, *Zur thermischen und calorischen Zustandsgleichung der kondensierten Wasserstoffisotopen*. I. *Experimentelle Bestimmung der Zustandsgrößen*. Es werden Apparaturen zur Messung der isothermen Kompressibilitäten des fl. H₂ bzw. D₂ beschrieben: 1. zur Best. bei der Temp. des unter Atmosphärendruck sd. Wasserstoffs (20,3° absol.) (vgl. CLUSIUS u. BARTHOLOMÉ, C. 1936. I. 3103); 2. bei vom Wasserstoff-Kp. abweichenden Temp. In einer Bombe, deren Vol. durch Füllen mit fl. H₂ bzw. D₂ bei 20,3° absol. u. Best. der hierzu notwendigen Molzahl ermittelt war, wurde Wasserstoff eingefüllt u. zur Messung in Schritten von 10—20 at aus der Bombe herausgelassen u. diese herausgelassene Menge bestimmt. Mit der zweiten Vers.-Anordnung wurde die Bombe vollkommen u. ohne Lunker mit festem Wasserstoff gefüllt. Die Messung geschah wie im ersten Fall. Diese Anordnung wurde zur Best. von C_v in ein Calorimeter umgebaut (vgl. C. 1937. I. 539). Für fl. H₂ bzw. D₂ ist die bei der Kompression auftretende Vol.-Abnahme bei kleinen Drucken sehr beträchtlich, bei höheren Drucken wird sie rasch kleiner. Mit steigendem Druck nehmen die Kompressibilitäten stark ab. Die Ergebnisse passen sich gut einer von EUCKEN aufgestellten Formel $1/v^3 = 1/v_0^3 + 1/2 \sqrt{1/v_0^6 + a p}$ an (v = Vol. bei Druck p , v_0 = Vol. bei Druck 0, a = const.). Durch Messung des Vol.-Sprungs beim Schmelzen unter Druck, wird die Temp.-Abhängigkeit des Phasenübergangs fest-fl. untersucht u. einige Punkte des Zustandsfeldes der festen Phasen festgelegt. Es zeigt sich, daß die früher von CLUSIUS u. BARTHOLOMÉ gefundene Beziehung $(L/\Delta v)_{H_2} = (L/\Delta v)_{D_2}$ nicht dadurch zustande kommt, daß die entsprechenden Glieder unter sich gleich sind. Die Schmelzwärme von H₂ ist am Tripelpunkt von D₂ immer noch 25% kleiner als L von D₂. Durch thermodynam. Berechnungen wird für den Tripelpunkt der Ausdehnungskoeff. von festem H₂ zu 0,12, der von D₂ zu 0,08 u. die Kompressibilitäten von festem H₂ zu 0,014, die von D₂ zu 0,006 bestimmt. Die hieraus erhaltenen Molvoll. sind für H₂: $22,90 \pm 0,1$, D₂: $20,30 \pm 0,1$. Am absol. Nullpunkt bleibt also ein Unterschied von 11% bestehen, der durch die Anharmonizität der Nullpunktsschwingung bedingt ist. Die spezif. Wärme C_v der festen Phasen mit den daraus berechneten DEBYESchen Grenzfrequenzen für die Gitterschwingungen u. die spezif. Wärme C_v der fl. Phasen werden angegeben u. diskutiert (vgl. C. 1937. I. 539). Mit den gemessenen C_v-Werten der fl. Phasen werden die Kompressibilitäten kontrolliert. Sämtliche bisher gefundenen therm. u. calor. Daten werden in einem v, p, T - u. einem J, p, T -Diagramm zusammengefaßt. (Z. physik. Chem. Abt. B. 33. 387—404. Sept. 1936. Göttingen, Univ., Physikal.-Chem. Inst.) SALZER.

W. F. Giauque und R. W. Blue, *Schwefelwasserstoff. Wärmekapazität und Dampfdruck der festen und flüssigen Substanz. Die Verdampfungswärme. Ein Vergleich der thermodynamischen und spektroskopischen Entropiewerte*. Mit der bei der analogen Unters. von N₂O (C. 1935. II. 1144) benutzten Apparatur u. Methode wird zunächst der Dampfdruck von festem u. fl. H₂S zwischen 16° K u. dem Kp. bestimmt. Bei den Messungen zeigt sich in geringem Umfange eine Rk. zwischen dem Hg eines Hilfsmanometers u. dem H₂S: $Hg + H_2S = HgS + H_2$; jedoch stört diese Rk. nicht. Für festes H₂S gilt zwischen 164,90 u. 187,61° K die aus den Messungen abgeleitete Dampfdruckgleichung:

$$\log P = -1329/T + 9,28588 - 0,0051263 \cdot T;$$

für fl. H₂S ergibt sich zwischen 187,61 u. 213,17° K die Gleichung:

$$\log P = -1145/T + 7,94746 - 0,00322 \cdot T$$

wobei die Drucke in internationalen cm Hg gemessen werden. Der Kp. wird zu 212,77° K, der F. zu 187,61° K u. der zugehörige Dampfdruck zu 17,389 cm Hg bestimmt. — Nach derselben Methode wie beim N₂O wird die spezif. Wärme des festen u. fl. H₂S gemessen. Dabei wird im festen H₂S ein scharfer Übergang (innere Um-

wandlung) bei 103,52° K u. eine erhöhte Wärmefaufnahme zwischen 126 u. 127° K beobachtet; letztere erfolgt bei 126,22° K fast isotherm. Dies scheinen ähnliche Vorgänge zu sein, wie sie bei festem NH₄Cl, CH₄, HBr, HJ u. anderen H-Verbb. gefunden worden sind. Nach PAULING (C. 1930. II. 2867) handelt es sich hierbei um Rotationen der Moll. im festen Verbande. Vff. erörtern den möglichen Mechanismus dieser Vorgänge. Diese Übergangspunkte sind für H₂S schon von CLUSIUS (C. 1933. II. 1294) durch calorimetr. Messungen, sowie von anderen Autoren durch Messungen der DE. gefunden worden. Die Umwandlungswärme ergibt sich bei 103,52° K zu $\Delta H = 368,0 \pm 0,3$ cal/Mol, zwischen 126 u. 127° K zu $121,3 \pm 0,1$ cal/Mol, u. die Schmelzwärme bei 187,61° K zu $568,1 \pm 0,4$ cal/Mol, in naher Übereinstimmung mit den Ergebnissen von CLUSIUS (l. c.). Für die Verdampfungswärme bei konstantem Druck finden die Vff. nach dem von GIAUQUE u. WIEBE (C. 1928. II. 2713) verwendeten Verf. den Wert 4463 ± 4 cal/Mol bei 760 mm Hg. Ferner wird aus den calorimetr. Daten in bekannter Weise unter Voraussetzung der Gültigkeit des 3. Hauptsatzes der Thermodynamik die Entropie des realen Gases H₂S am Kp. zu $S = 46,28 \pm 0,1$, u. diejenige des idealen Gases durch Addition einer mittels der Zustandsgleichung von BERTHELOT berechneten Korrektur von 0,10 cal/Grad. Mol zu $S_{\text{exp.}} = 46,38 \pm 0,1$ cal/Grad. Mol bestimmt. Aus den spektr. Daten berechnet CROSS (C. 1935. II. 335) für dieselbe Temp. den Wert $S_{\text{theor.}} = 46,441$ cal/Grad. Mol (in beiden Fällen ohne Kernspinanteil). Die entsprechenden Werte für die Normaltemp. 298,1° K sind: $S_{\text{exp.}} = 49,10$ u. $S_{\text{theor.}} = 49,151$ cal/Grad. Mol. Die gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen u. theoret. Werten bestätigt abermals die Gültigkeit des 3. Hauptsatzes. (J. Amer. chem. Soc. 58. 831—37. 6/5. 1936. Berkeley, Univ. of California, Chem. Lab.) ZEISE.

O. N. Trapesnikowa, L. W. Schubnikow und G. A. Miljutin, *Anomale spezifische Wärmen von wasserfreiem CrCl₃, CoCl₂ und NiCl₂*. (J. exp. theoret. Physik [russ.: Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fiziki] 6. 421—32. 1936. Charkow. — C. 1936. II. 2683.) KLEVER.

H. v. Wartenberg und G. Wehner, *Die Temperatur der Eisenthermitreaktion*. Berechnung der theoret. Temp. der Eisenthermitr. zu 3200°. Jedoch wurden durch Photometrierung der Spektren eines Thermitstrahles nur eine Temp. von 2250—2300° ermittelt. Es werden die Existenzmöglichkeiten von Fe₃O₄ neben FeO bis zu sehr hohen Temp. erörtert u. durch Umrechnung die wahre Temp. mit dem anderweitig bekannten Absorptionsvermögen von Fe₃O₄ zu $2400 \pm 50^\circ$ ermittelt. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42. 293—98. Juni 1936. Göttingen, Univ., Anorgan.-chem. Inst.) HOCHST.

J. van Heiningen, *Explosionsgrenzen*. I. *Über den Einfluß von Argon, Stickstoff, Helium und Kohlendioxyd auf die Explosionsgrenzen von Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan und Butan in Luft*. Es werden die oberen u. unteren Explosionsgrenzen bei systemat. gesteigerten Zusätzen der vorstehenden inerten Gase bestimmt. Die Explosionsgebiete werden mit steigender Verdünnung immer schmaler, oberhalb eines gewissen Prozentsatzes sind die Gemische nicht mehr explosiv. Die inerten Gase beeinflussen vor allem die oberen Grenzen. Die Reihenfolge der Wirksamkeit der inerten Gase ist bei allen untersuchten Gemischen immer die gleiche: Ar > N₂ > He > CO₂. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55. 65—75. 1936. Leiden, Univ., Lab. for inorganic and physical chemistry.) JUZA.

J. van Heiningen, *Explosionsgrenzen*. II. *Theoretischer Teil I: Das Auftreten von Explosionsgrenzen ihre Abhängigkeit vom Druck und von der Verdünnung mit einem inerten Gas*. (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. leitet Gleichungen ab, die den Einfluß der Beimengung von inerten Gasen auf die Explosionsgrenzen explosibler Gemische wiedergeben. Der Berechnung wird in dem einen Fall die Erniedrigung der Konz. der reagierenden Gase durch die Beimengungen zugrunde gelegt; diese Gleichung gibt die vorst. referierten Vers. sehr gut wieder. Eine zweite Gleichung läßt erkennen, daß A, N₂, He u. CO₂ auf die Rk.-Konstante keinen Einfluß haben. Es ist jedoch möglich, daß andere Gase einen solchen Einfluß ausüben; in diesem Fall kann eine dritte Gleichung, die die Änderung der Wärmeleitfähigkeit berücksichtigt, von Bedeutung sein. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55. 85—100. 1936. Leiden, Univ., Lab. for inorganic and physical Chem.) JUZA.

M. Poljakov und K. Grjanenko, *Die Rolle der festen Phase bei der Entzündung verbrennbarer Gemische*. (Vgl. C. 1936. I. 3078.) Vff. bestimmen die untere Explosionsgrenze u. die Induktionsperiode von Methan-Sauerstoffgemischen, die an einem Platindrahtkatalysator verbrannt werden. Die Resultate werden in Abhängigkeit vom Gasdruck (in cm Hg) von der Temp. in Tabelle u. Diagramm wiedergegeben. Die Vers.

werden in Abwesenheit von Pt-Draht u. in Ggw. von 1,5 bzw. 3,5 bzw. 20 cm langem Pt-Draht ausgeführt. — Die Entzündungsgrenze steigt mit Zunahme der Pt-Drahtlänge bzw. mit der Oberfläche des Pt-Katalysators. — Bei Temp. oberhalb 750° führt die Verwendung eines Pt-Drahtes mit kleiner Oberfläche zu einer Verringerung der Explosionsgrenze u. der Induktionsperiode. — Aus dem wiederergebenen Diagramm werden folgende Schlüsse gezogen: Eine Abnahme der Entzündungsgrenze (P_k) tritt immer dann auf, wenn die Platinoberfläche im Verhältnis zum Gesamtgewicht des angewandten Pt relativ klein ist u. wenn weiterhin die Platinoberfläche nur einen kleinen Teil des Reaktionsgefäßes bedeckt. Die Ausbreitung der akt. Zentren über das Gesamtvolumen ist für die Methanverbrennung demnach bestimmender als die Rekombination an der Platinoberfläche. Nach Vff. ist die Wahrscheinlichkeit der Ausbreitung der akt. Zentren durch das gesamte Rk.-Gefäß größer als die Wahrscheinlichkeit ihrer Entstehung an der Oberfläche. Wenn das Platin jedoch gleichmäßig über das Gesamtreaktionsgefäß verteilt ist, begünstigt das Pt selbst die akt. Zentren, die dann eine Explosion hervorrufen, wenn sie einen krit. Wert erreicht haben. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 1936. III. 315—17. Jekaterinoslaw [Dnepropetrovsk], Artem Mining Inst.)

E. HOFFMANN.

A. Grenzschriftforschung, Kolloidchemie.

* **Néda Marinesco**, *Die Darstellung von Kolloiden mittels Ultraschallwellen*. (Vgl. C. 1936. I. 3966.) Beschreibung der Ultraschallerzeugung mittels Piezoquarzen. Kurzer Hinweis auf chem., physikal. u. biophysikal. Wrkgg. der Ultraschallwellen. Sterilisation von Trinkwasser (Preis 0,15 frs pro Liter W.). Ausführlicher wird auf die Darst. von Koll. eingegangen. Dispergierung von Hg, Woodschem u. Rooseschem Metall in W., Petroleum u. verschied. Alkoholen (z. B. konnten 1,5 g Hg in 15 Min. mit einem 25 mm dicken Quarz bei einer Leistung von 50 Watt/qcm in 1 l W. dispergiert werden). Diese Emulsionen sollen „interessante therapeut. Wrkgg.“ haben. Die Größe der dispergierten Teilchen hängt nicht von der Ultraschallfrequenz, sondern nur von der Amplitude des Quarzes ab. Emulsionen von Na, K oder deren Legierungen in Petroleum oder Vaselineöl entzünden sich leicht an der Luft. (Bull. Soc. roum. Physique 36. Nr. 63/64. 181—89. 1934. Paris, Inst. de Biologie Physico-chimique. [Orig.: franz.]

FUCHS.

B. Claus und E. Schmidt, *Über die Erzeugung disperser Metallzustände durch Ultraschall*. (Vgl. C. 1935. II. 1411.) Die Ultraschallwellen werden mittels Piezoquarzen erzeugt (Frequenz 300—600 kHz). Die Zerstäubungsvers. wurden in Probegläschen von 10 cm Länge u. 2 cm Durchmesser mit ebenem Boden ausgeführt. Na bzw. K. geben bei 70° u. darüber in Ölen bräunliche bzw. grünliche Emulsionen. Für W. + Hg wurde die Abhängigkeit der Teilchengröße d u. der Teilchenzahl von der Bestrahlungsdauer, von der Schwingleistung u. von Gelatinezusätzen gemessen (z. B. hat d nach etwa 10 Min. einen konstanten Wert von 1,5—2 μ). Von Pb- u. Fe-Stückchen wurden in W. kleine Teilchen abgerissen, nicht in anderen Fl. 2 μ u. 3,5 μ dicke Ag-Folien wurden erst nach mehrstd. Bestrahlungsdauer in W. suspendiert (dünne Folien leichter als dicke). Von folgenden Metallen wurden durch Elektrolyse u. gleichzeitige Ultraschalleinw. Suspensionen hergestellt: Cr, Zn, Cd, Ag, Cu, Pb, Pt, Fe, Ni, Bi, Au, Hg, Al (Nitrate als Elektrolytfl. waren besser geeignet als Sulfate; über das Aussehen der Suspensionen vgl. das Original); als Anode diente hierbei das betreffende Metall, als Kathode am besten V 2A-Stahl oder Pt mit polierter Oberfläche. Von Au u. Pt wurden ferner Suspensionen hergestellt, indem ein Metallblech (V 2A), das auf Grund der Spannungsreihe das Gleichgewicht der Metallsalzlsgg. (Chloride) beeinflusste, auf dem Boden des Gefäßes angebracht u. zu hochfrequenten Schwingungen erregt wurde. Ag in A. u. in Glycerin ist besonders gut haltbar. Quantitative elektrolyt. Vers. wurden an Ag- u. Cu-Solen ausgeführt (Abhängigkeit der Metallkonz. von der Elektrodenspannung, von der Schwingleistung, von der Elektrolytkonz. u. von der Einwirkungsdauer; Ergebnisse siehe Original). Die Teilchengröße war bei den elektrolyt. hergestellten hochfeinen Au- u. Pt-Solen mkr. nicht mehr zu bestimmen. (Kolloid-Beih. 45. 41—59. 10/11. 1936. Halle, Univ. Inst. f. Experimentalphys.) FUCHS.

Karl Söllner, *Der Mechanismus der Nebelbildung durch Ultraschallwellen*. (Vgl. C. 1936. II. 2869.) Läßt man intensive Ultraschallwellen auf Fl. (besonders Bzl., W., Toluol, aber auch auf Paraffinöl, Transformatoröl, Hg oder fl. Woodsches Metall) einwirken, so bilden sich über der Fl. Nebel, die sich nach dem Aufhören der

*) Vgl. S. 820.

Schalleinw. bis zu einigen Min. halten können. Vf. untersucht die Ursache für diese Nebelbildg. Die naheliegende Annahme, daß es sich um eine Verdampfung u. nachfolgende Kondensation handelt, wird dadurch widerlegt, daß auch bei Lsgg., die einen nichtflüchtigen Stoff (z. B. einen Farbstoff) enthalten, diese Stoffe im Nebel vorkommen. Ferner wäre es falsch, die Nebel als Folgeerscheinung der sich ebenfalls bildenden Flüssigkeitsfontänen zu betrachten. Vielmehr sind, wie die Verss. zeigen, hierfür die Kavitationsvorgänge (vgl. C. 1936. I. 516) verantwortlich zu machen; so hört die Nebelbildg. auf, wenn die Fl. unter genügend hohem äußerem (Gas- oder hydrostat.) Druck stehen oder wenn sie sich im Vakuum befinden (im letzten Falle muß jedoch der Dampfdruck der Fl. genügend klein sein; bei Bzl. u. W. verschwindet die Nebelbildg. im Vakuum daher erst bei 4 bzw. 0°). Aus diesen Verss. ergibt sich für das Arbeiten mit Piezoquarzen in Fl. die wichtige Forderung, daß die Quarze nicht stärker als bis zur Bldg. von Nebeln erregt werden sollen; daraus folgt weiter, daß die Verwendung von entgasten Fl. mit kleinem Dampfdruck, mit jedoch nicht zu hoher Viscosität (z. B. von Paraffinöl) für die Erzeugung von Ultraschallwellen in Fl. mit Quarzen zweckmäßig ist. (Trans. Faraday Soc. 32. 1532—36. Nov. 1936. London, Univ. Sir WILLIAM RAMSAY Lab. of Inorg. and Physical Chem.) FUCHS.

Karl Söllner, *Versuche zur Darstellung von Kavitationsvorgängen mittels Ultraschallwellen.* (Vgl. vorst. Ref.) Kurze Beschreibung der Kavitationsvorgänge (vgl. C. 1936. I. 516). Zur Darst. der Erscheinungen mit Ultraschall müssen die Fl. sehr gut vorher entgast werden. Besonders eignen sich hierzu Bzl. u. Toluol bei Zimmertemp., W. bei etwas höherer Temp., Nitrobenzol bei 40—50°. Befinden sich die Fl. in einem Reagensglas, so werden mit wachsender Schallenergie folgende Vorgänge beobachtet: zunächst Bldg. von Nebeln an der Oberfläche, dann Bldg. von Bläschen in der Fl., wobei ein zischendes Geräusch auftritt, schließlich Bldg. von undurchsichtigen glitzernden Schichten u. starke Bewegung der Fl. (diese Schichten steigen besonders in weiteren Gefäßen aufwärts u. verschwinden dann plötzlich, ohne daß Gasbläschen aufsteigen). Die Vorgänge scheinen besonders von der Glaswand auszugehen. Die Erscheinungen treten nicht auf, wenn ein genügend hoher äußerer Druck auf die Fl. ausgeübt wird. (Trans. Faraday Soc. 32. 1537—39. Nov. 1936. London, Univ. Sir WILLIAM RAMSAY Lab. of Inorg. and Physical Chem.) FUCHS.

F. J. Burger und K. Söllner, *Die Wirkung von Ultraschallwellen in Suspensionen.* (Vgl. vorst. Ref.) 1. Orientierungswrkg. durch Ultraschallwellen. Makroskop. stäbchen- u. plattenförmige, in einer Fl. suspendierte Teilchen (z. B. Glas- oder Quarzwolle, Glimmer- oder Goldplättchen) werden orientiert, sobald in der Fl. stehende Ultraschallwellen erzeugt werden (die Achsen der Teilchen stellen sich senkrecht zur Schallwellenrichtung). Bei mkr. Teilchen äußert sich die Orientierung in einem Glitzern der Suspension in den Schwingungsbäuchen; kugelförmige Teilchen (z. B. Nitroblz. in W.) geben diese Erscheinung nicht. Große Teilchen werden schneller orientiert als kleine (Verss. mit Quarzpulvern verschiedener Teilchengröße). Auch in kolloidalen Lsgg. tritt Orientierung auf (z. B. bei V_2O_5 - oder Fe_2O_3 -Solen, Beobachtung mittels Ultramikroskop). 2. Verfestigung von thixotropen Systemen durch Ultraschallwellen. Untersucht wurden $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ in dest. W. (20—30%), 5 g Kaolin + 8 ccm 2-n. NaCl-Lsg. u. Suspensionen von Solnhofenschiefer. Während die Erstarungszeit dieser Systeme ohne Ultraschall mehrere Min. betrug, wurde sie durch Einw. von Ultraschall auf wenige Sek. abgekürzt. Diese Erscheinung, die nur bei schwacher Schallenergie auftritt, ist eine Folge der Zusammenballung der suspendierten Teilchen im Schallfeld. Bei höherer Schallenergie tritt infolge der Kavitation wieder Verflüssigung auf. 3. „Dilatancy“. Darunter verstehen Vff. nach O. REYNOLDS, Philos. Mag. J. Sci. [5] 20 [1885]. 469, folgende Erscheinung: Angefeuchteter Seesand oder Quarzstaub werden trocken u. hart, wenn ein einseitiger Druck auf diese Gemenge ausgeübt wird. Diese Eig. geht unter dem Einfl. von Ultraschallwellen verloren, wobei W. abgeschieden wird. Zusammenhang mit Kavitation besteht nicht. (Trans. Faraday Soc. 32. 1598—1603. Nov. 1936. London, Univ. Sir WILLIAM RAMSAY Lab. of Inorg. and Physical Chem.) FUCHS.

N. Fuchs, *Über die Fallgeschwindigkeit von überstokeschen Teilchen.* Die Fallgeschwindigkeit von genügend kleinen, kugelförmigen Teilchen läßt sich aus der STOKESschen Gleichung bestimmen. Die hydrodynam. Unters. der letzten Jahre gestatten die Berechnung der endgültigen Fallgeschwindigkeit (Schwer- u. Widerstandskräfte gleich groß) von Kugelteilchen beliebiger Dimension, u. zwar ist $r^3 = 3CR^2\eta^2/32g$ ($\gamma - g$). Dabei bedeutet r = Radius des Teilchens, R = REYNOLDSche Zahl,

ρ = Dichte des Gas- oder Flüssigkeitsmediums, in dem sich das Teilchen bewegt, η = Zähigkeit des Mediums. C ist eine dimensionslose Größe, u. zwar gleich $K/(II/2) \times \rho r^2 n^{-2}$, wobei n = konstante Geschwindigkeit u. K die von dem Medium auf die Kugel ausgeübte Widerstandskraft ist. Flüssigkeitsteilchen, die sich beim Fall abplatteten, haben eine kleinere Geschwindigkeit als die mittels der angegebenen Formel berechnete. Aus verschiedenen gezeigten Kurven ergibt sich, daß die obere Anwendungsgrenze für die STOKESISCHE Formel bei $r = 10 \mu$ liegt. (Techn. Physics USSR 3. 255—57. 1936. Moskau. Karpow-Inst. f. physikal. Chem., Lab. f. Acrossole.) BRUNKE.

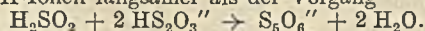
W. Philippoff, *Über das Strömen der strukturviscosen Stoffe. II. zur Theorie der Strukturviscosität.* (I. vgl. C. 1935. II. 984.) Die Definition der laminaren stationären Strömung kann als Strömungsform unabhängig von der konstanten Zähigkeit auch auf nichtnewtonische Fl. (Fl. mit Strukturviscosität u. Fließfestigkeit) ausgedehnt werden. Die für nichtlineare Reibungsgesetze sich ergebenden Geschwindigkeitsprofile für Capillar- u. COUETTE-Strömung werden berechnet, Zusammenhänge zwischen Reibungsgesetz u. Fließkurve (vgl. C. 1935. II. 984) werden aufgezeigt. Die Fließgeschwindigkeit ist für COUETTE-Strömung höher als für Capillarströmung. Die experimentelle Nachweisbarkeit der laminaren Strömung wird an Hand der Ergebnisse verschiedener Autoren gezeigt. (Vgl. nachst. Ref.) (Kolloid-Z. 75. 142—54. Mai 1936. Kaiser-Wilhelm-Inst. für Chemie, Abt. Hess.) HUTH.

W. Philippoff, *Zur Messung der Strömung von strukturviscosen Flüssigkeiten.* (Vgl. vorst. Ref.) Zum Nachweis der laminaren stationären Strömung müssen Ergebnisse am gleichen Stoff in verschiedenen Capillaren durch die Fließkurve (vgl. C. 1935. II. 984) quantitativ ineinander überführbar sein u. Ergebnisse nach COUETTE um einen berechenbaren Betrag größer sein. In einem ausführlich beschriebenen Viscosimeter mit waagerechter Capillare u. Manostaten für niedrige Drucke u. einer App. für hohe Drucke (vgl. RABINOWITSCH, C. 1930. I. 657) u. einem COUETTE-Viscosimeter nach HATSCHKE wird die Viscosität einer höchstviscosen 1%ig. Lsg. von *Trinitrocellulose* (dargestellt nach TROCUS, C. 1931. I. 1597) in *Butylacetat*, ferner einer 4%ig. Lsg. von *Kolloidum* in *Butylacetat* gemessen. Der Druck wurde geändert von $1-10^6$ dyn/cm, die Gesamtänderung der scheinbaren Zähigkeit η' ist 1:50 000, die Fließkurve hat S-förmige Gestalt, die Umrechnung der verschiedenen Capillaren ist quantitativ, die gefundene Abweichung der COUETTE-Werte um 8—10% entspricht der theoret. von 9,2%. (Kolloid-Z. 75. 155—61. Mai 1936. Kaiser-Wilhelm-Inst. für Chemie, Abt. Hess.) HUTH.

B. Anorganische Chemie.

J. Janickis, *Über die Vorgänge bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Bisulfatlösungen.* (Vgl. FOERSTER, SCHMITT, C. 1933. I. 1751.) Vf. führt Vers. aus, um die Vorgänge bei der Einw. von H_2S auf Kaliumdisulfatlgg. zu klären. Die Arbeitsmeth. ist ausführlich beschrieben. Die Vers.-Ergebnisse sind graph. u. tabellar. wiedergegeben. In Disulfatlgg. mit einem pH zwischen 5,1 u. 2,3 entstehen durch H_2S Thiosulfat, Trithionat, Tetrathionat, Pentathionat, elementarer Schwefel u. H-Ionen. Zu Beginn der Umsetzung sind die Hauptprodd. der Rk. Thiosulfat u. Trithionat; die Thiosulfatldg. ist der H-Ionen erzeugende Vorgang. Bei einer bestimmten Konz. an Thiosulfat u. H-Ionen treten Tetra- u. Pentathionat auf. Für den Vorgang wird folgende Gleichung angegeben: $H_2SO_3 + 2 HS_2O_3'' \rightarrow S_2O_6'' + 2 H_2O$. Steigerung der H-Ionenkonz. in der Ausgangslsg. erhöht die Ausbeute an Tetra- u. Pentathionat auf Kosten von Trithionat u. Thiosulfat. Auch ein Zusatz von Thiosulfat steigert die Ausbeute an Polythionat. Es zeigt sich, daß ein Aufbau von höheren Polythionaten aus Trithionat, Thiosulfat u. H-Ionen bei einer H^+ -Konz., die die freie schweflige Säure neben Disulfat liefern kann, nicht stattfindet, statt dessen wird Pentathionat von Disulfat zu Tetra- u. Trithionat abgebaut. Es ergibt sich daraus für die Entstehung des Tetrathionats die Gleichung: $S_2O_6'' + HSO_3' \rightarrow S_4O_6'' + S_2O_3'' + H'$, während für die Bldg. des Trithionats die beiden Gleichungen:

$S_4O_6'' + HSO_3' \rightarrow S_3O_6'' + S_2O_3'' + H'$ u. $H_2SO_3 + 2 HS_2O_3'' \rightarrow S_3O_6'' + 2 H_2O$
in Frage kommen. Der in der letzten Gleichung beschriebene Vorgang verläuft in Ggw. einer größeren Menge H-Ionen langsamer als der Vorgang



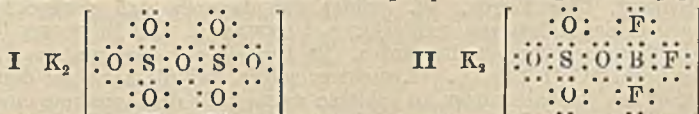
(Z. anorg. allg. Chem. 225. 177—203. 22/11. 1935. Kaunas [Litauen], Univ. Physikal.-chem. Labor.) GAEDE.

B. Crawley und **R. H. Griffith**, *Die Reaktion zwischen Schwefelkohlenstoff und Schwefeldioxyd*. CS_2 reagiert mit SO_2 in Kontakt mit Tonerde unter Bldg. von CO_2 u. S. In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluß einer Reihe von Katalysatoren auf diese Rk. untersucht. Als Katalysatoren wurden untersucht die Hydroxyde von Ti, Fe, Ca, Cr, Al, Cu, Mn, Co, die Sulfide von Cd u. Ca, die Oxyde von Zr, Bi, Mg, Sn, Zn, V, Li-, Ba-, Pb-Carbonat, Th- u. U-Acetat, Molybdän- u. Wolframsäure, Silicagel, KOH u. Borsäure auch Holzkohle u. Holzkohle. In den meisten Fällen liegt der Katalysator nach Gebrauch als Sulfid vor. Am stärksten aktivierend wirkte Ti-Hydroxyd, das nach Rk. als Sulfid vorlag. Hierauf wurde der Einfluß der Temp. auf die Rk. in Ggw. von Ti-Sulfid untersucht. Es ergab sich, daß bei 250° die Umsetzung prakt. vollendet ist; der Temperaturbereich, in dem die Rk. beginnt, ist sehr schmal. Adsorptionsverss. von CS_2 u. SO_2 an Titansulfid ergaben für CS_2 gewöhnliche VAN DER WAASSche Adsorption, bei SO_2 tritt dagegen von etwa 175° an eine starke Steigerung der adsorbierten Menge ein, die bei etwa 300° ihr Maximum erreicht, um dann wieder zu sinken. (Trans. Faraday Soc. 32. 1623—26. Nov. 1936.) GOTTFRIED.

E. Montignie, *Über die Einwirkung von entstehendem Jod und entstehender Jodwasserstoffsäure auf verschiedene Oxyde*. Bringt man in eine äther. Lsg. von Chlf. in diffussem Licht HgO , Ag_2O , Alkali- oder Erdalkalioxyde, so reagieren die bei der photochem. Zers. des Chlf. sich bildenden J_2 u. HJ mit den Oxyden unter Bldg. von Jodiden. Bei $Mg(OH)_2$ tritt Bldg. einer Dispersion von J_2 u. $Mg(OH)_2$ ein, bei $Ni(OH)_2$ bildet sich ein Gemisch von Oxyd u. Oxyjodid u. bei $Cu(OH)_2$ ein Gemisch von Jodid u. Oxyd. (Bull. Soc. chim. France [5] 3. 704—05. April 1936. Tourcoing, Labor. d. Vf.) GOTTFRIED.

Egon Wiberg, *Über den heutigen Stand des Borwasserstoffstrukturproblems*. In folgenden Abschnitten wird eine vollständige Übersicht über das Strukturproblem der Bor-Wasserstoffverb. gegeben: A. Rk.-Verlauf der Borwasserstoffbldg. B. Konst. der Borwasserstoffe. I. Literaturübersicht. II. Konst. der einfacheren Borwasserstoffe. 1. Ableitung von Strukturformeln für B_2H_8 u. B_3H_{10} . 2. Beweise für die Struktur von B_2H_6 u. B_3H_{10} . a) Chem. Beweise. α) Säurenatur von B_2H_6 u. B_3H_{10} . β) Ungesätt. Charakter von B_2H_6 u. B_3H_{10} ; b) Physikal. Beweise. α) Parachor. β) Magnetismus. γ) Dipolmoment. δ) UV-Absorption. III. Konst. der höheren Borwasserstoffe. C. Zusammenfassung. Den Schluß der Arbeit bildet ein ausführliches Verzeichnis der sich mit den genannten Fragen beschäftigenden Literatur. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 2816—42. 2/12. 1936. Karlsruhe, Techn. Hochschule, Chem. Inst.) THILO.

Paul Baumgarten und **Eberhard Müller**, *Über das Anlagerungsprodukt von Borfluorid an Kaliumsulfat*. Wie das SO_3 vermag sich auch das BF_3 an die verschiedensten Substanzen anzulagern. Diese Tatsache wird dadurch erklärt, daß beide Stoffe gleichen (ebenen) Bau (ZACHARIASEN, C. 1931. II. 3435) u. dieselbe Elektronenkonfiguration (Sextetts) haben u. deshalb bestrebt sind, ihre Elektronenhülle zu Oktetts zu ergänzen. So reagieren z. B. beide Substanzen mit K_2SO_4 unter Bldg. von $K_2S_2O_7$ (I) bzw.



$K_2SO_4BF_3$ (II), während sich I aber schon bei gewöhnlicher Temp. bildet, entsteht II erst beim Überleiten eines BF_3 -Stromes über erhitztes (240°) fein gepulvertes K_2SO_4 . Bei der Rk. fängt das Rk.-Gut an zu schmelzen. II stellt nach dem Abkühlen eine weiße kryst. M. dar, die sich bei 270° unter Blasenbldg. zersetzt. Außer in W. ist sie unlöslich. Bei der therm. Zers. entsteht ein farbloses, B- u. F-haltiges Destillat. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 2688—90. 2/12. 1936. Berlin, Univ., Chem. Inst.) THILO.

F. Hammel, *Über die Analogie der Sulfatmonohydrate der Magnesiumserie*. Die Monohydrate der Sulfate des Mn, Co, Ni, Cu u. Zn wurden durch Erhitzen der höheren Sulfathydrate im Luftstrom, das Monohydrat des Fe durch Erhitzen im Kohlensäurestrom hergestellt. Bei Mn, Co u. Ni wurde das Monohydrat auch bei Normaltemp. durch Entwässern über Phosphorperoxyd erhalten. Die DEBYE-Diagramme gleichen alle dem des Kieserit, dessen Gitterparameter aus Drehkrystallaufnahmen zu $a = 6,81$, $b = 7,71$, $c = 13,3 \text{ \AA}$ bestimmt wurden. Die Symmetrie ist nahezu rhomb., $\beta = 88^\circ 53'$, die Elementarzelle enthält 8 Moleküle. — Unter Zugrundelegung des Kieseritdiagrammes wurden die Gitterparameter obiger Salze bestimmt:

	Mg	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
a) . . .	6,81	6,74	6,71	6,60	6,57	6,80	6,64 Å
b) . . .	7,71	8,10	8,03	7,87	7,80	7,90	7,80 Å
c) . . .	13,3	13,3	13,0	12,8	13,0	12,6	13,2 Å

Die durch Entwässerung bei Normaltemp. erhaltenen Monohydrate des Co, Ni u. Mn sind prakt. amorph u. erst nach 10-std. Erhitzen auf 150—200° erhält man Linien auf dem Film. Aus der Analogie der Diagramme wird geschlossen, daß alle erwähnten Monohydrate 8 Moleküle in der Elementarzelle haben, wie Kieserit. — Dieselbe Analogie findet man bei den Anhydriden obiger Metallsulfate, die 4 Moleküle pro Elementarzelle enthalten. Die Molekularvoll. werden berechnet:

	Mg	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Monohydrat	87	91	87	83	83	85	85 Å ³
Anhydrid	68	72	70	66	64	68	67 Å ³

Die Differenz der Molekularvoll. gibt einen angenäherten Wert für das vom W. eingennommene Vol. in den Monohydraten. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 202. 2147—49. 29/6. 1936.)

A. HOFFMANN.

Léone Walter-Lévy, *Beitrag zu der doppelten Umsetzung zwischen den Lösungen von Magnesiumsulfat und Kaliumcarbonat beim Kochen*. Unters. der Rk. zwischen sd. Lsgg. von $MgSO_4$ u. K_2CO_3 ergab folgendes: Fügt man zu einer Lsg. von K_2CO_3 kleine Mengen $MgSO_4$ -Lsg., so bildet sich zunächst $Mg(OH)_2$; bei Zugabe weiterer Mengen $MgSO_4$ bildet sich in konz. Lsgg. das Doppelcarbonat $MgCO_3 \cdot K_2CO_3 \cdot 4 H_2O$, in verd. Lsgg. *Hydromagnesit* $5 MgO \cdot 4 CO_2 \cdot 5 H_2O$. Bei längerem Kochen tritt Hydrolyse ein, es bildet sich ein Salz, dem vorläufig die Formel $3 MgO \cdot K_2O \cdot 6 CO_2 \cdot 6 H_2O$ gegeben wird. Fügt man andererseits kleine Mengen K_2CO_3 zu sehr konz. Lsgg. von $MgSO_4$, so bildet sich zunächst das bas. Sulfocarbonat $4 MgO \cdot 2 CO_2 \cdot SO_3 \cdot 7 H_2O$. Bei Zugabe weiterer Mengen K_2CO_3 bildet sich neben diesem bas. Salz noch Hydromagnesit. Durch längeres Kochen tritt Hydrolyse ein unter Bldg. des bas. Sulfats $6 MgO \cdot SO_3 \cdot 8 H_2O$ u. in verd. Lsgg. von $Mg(OH)_2$. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 203. 879—81. 3/11. 1936.)

GOTTFRIED.

Marie Falinski, *Untersuchung des Systems ZrO_2 - SO_3 - H_2O : Existenzbedingungen eines neuen sauren Zirkonsulfats (SO_4)₂Zr, SO_3H_2 , $2 H_2O$* . Ausgehend von Zirkonoxchlorid $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$ u. konz. H_2SO_4 wurde das System ZrO_2 - SO_3 -W. nach der Meth. von SCHREINEMAKER bei 25° untersucht. Außer den beiden schon bekannten sauren Sulfaten $Zr(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 3 H_2O$ u. $Zr(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$ wurde eine neue kryst. Phase der Zus. $Zr(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2 H_2O$ nachgewiesen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 203. 877—79. 3/11. 1936.)

GOTTFRIED.

R. S. Hilpert, *Über Ferrite*. Vf. wendet sich dagegen, daß gewisse hypothet. Behauptungen in der Arbeit von VAN ARKEL, VERWEY u. VAN BRUGGEN (C. 1936. II. 2874) als Tatsachen hingestellt werden. Es handelt sich bes. um die Frage der Existenz der Verb. $2 CuO \cdot 3 Fe_2O_3$. Vf. sucht zu zeigen, daß die Annahme dieser Verb. viel zwangloser die Beobachtungen zu erklären vermag als die Annahme einer festen Lsg., gegen die viele Gründe sprechen. — Ferner erörtert Vf. kurz die Frage des Entstehens verschied. Prodd. mit verschied. D. bei der Herst. von Zn-Ferrit nach verschied. Methoden, die von VAN ARKEL u. Mitarbeitern ebenfalls polem. behandelt wurde. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55. 963—66. 15/10. 1936. Braunschweig, Techn. Hochsch., Inst. f. chem. Technol.)

SKALIKS.

George W. Coleman und Arthur A. Blanchard, *Herstellung und Eigenschaften von Kobalt-Nitrosyl-Carbonyl und Kobalt-Carbonyl-Wasserstoff*. (Vgl. BLANCHARD u. WINDSOR, C. 1934. I. 3718 u. SCHUBERT, C. 1934. I. 846.) Es wird die Absorption von CO durch alkal. Co^{++} -Salzlsgg. bei Ggw. verschied. Stoffe untersucht u. gefunden, daß Cystein, Tartrate, einige Aminosäuren, Cyanide u. Sulfide die Absorption von CO begünstigen. Wird in eine solche mit CO gesätt. Lsg. nach dem Ansäuern mit HCl NO eingeleitet, so bilden sich rotbraune Dämpfe, die sich in einer mit Trockeneis gekühlten Vorlage zu gelbem $Co(NO)(CO)_3$ kondensieren, das bei -110° zu einer tiefroten Fl. schmilzt. Brom reagiert mit $CoNO(CO)_3$ quantitativ unter Austreiben des CO u. NO. Mit CO wird aus den mit HCl angesäuerten Lsgg. von $KCo(CO)_4$ der sehr leicht flüchtige Cobaltcarbonylwasserstoff $HCo(CO)_4$ frei, der nach Kondensation mit

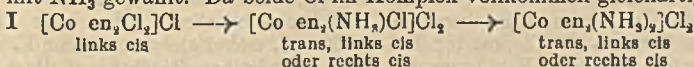
Trockeneis bei -33° zu einer schwefelgelben Fl. schmilzt. Bei Zimmertemp. zers. er sich unter Bldg. von nicht flüchtigem dimerem braunem $\text{Co}(\text{CO})_4$, F. 51° , u. Wasserstoff. Das Hydrid $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ist eine merklich stärkere Säure als Kohlensäure. Beim Erwärmen des gelben $\text{HCo}(\text{CO})_4$ entsteht neben Wasserstoff eine gelbe Substanz bisher unbekannter Natur, die bei -23° schm. u. beim Erhitzen bis 250° keinen Co-Spiegel ergibt. Wegen Einzelheiten bei den Verss. muß auf das Original verwiesen werden. (J. Amer. chem. Soc. 58. 2160—63. 5/11. 1936. Cambridge, Mass., Inst. of Techn., Res. Labor. of Inorganic Chem.)

THILO.

John C. Bailar, Frank G. Jonelis und E. H. Huffman, *Die Stereochemie komplexer anorganischer Verbindungen. II. Die Reaktion von Carbonaten mit Dichlorodiäthylendiammincobaltchlorid.* (I. vgl. C. 1934. II. 582.) Für gewöhnlich sind die Natur des Reagens, seine Konz. u. die Temp. von Einfl. auf den Verlauf der WALDENSCHE Umkehrung. Früher (I.) wurde gezeigt, daß aus links- $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]^+$ mit Ag_2CO_3 links- $[\text{Co en}_2\text{CO}_3]^+$ entsteht, während K_2CO_3 das rechtsdrehende Salz liefert. In der vorliegenden Arbeit wird der Einfl. der Konz. u. der Temp. auf diese Rkk. untersucht. Es zeigt sich, daß kleine Mengen von Ag_2CO_3 rechtsdrehende, große Mengen von Ag_2CO_3 linksdrehende Prodd. liefern, mit K_2CO_3 bildet sich aber unabhängig von der Konz. nur das rechtsdrehende Salz. Bei höheren Konz. an K_2CO_3 tritt merkliche Racemisierung ein, die auf die Bldg. des trans-Hydroxoquoions $[\text{Co en}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^{++}$ zurückgeführt wird. Die Temp. ist nicht merklich von Einfl. auf den Eintritt der opt. Umkehrung. Niedrigere Temp. (0°) wirkt nur in Richtung einer Verringerung der umgesetzten Menge, höhere Temp. bis 90° begünstigt die Racemisierung. Mercurcarbonat wirkt wie K_2CO_3 u. liefert den rechtsdrehenden Carbonatokomplex, obgleich Ag u. Hg fast gleiche Ionenradien haben u. ihre Carbonate u. Chloride ähnlich schwer lösl. sind. (J. Amer. chem. Soc. 58. 2224—26. 5/11. 1936. Urbana, Ill., Univ., Chem. Labor.)

THILO.

John C. Bailar, J. H. Haslam und Eldon M. Jones, *Die Stereochemie komplexer anorganischer Verbindungen. III. Die Reaktion von Ammoniak mit Links-Dichlorodiäthylendiammincobaltchlorid.* (II. vgl. vorst. Ref.) Nach BERGMANN, POLANYI u. SZABO (C. 1933. I. 2796) u. OLSON (C. 1933. II. 3082) sollten Rkk., die in einem einzelnen Elementarakt bestehen, bei einem tetraedr. Atom zu einer opt. Inversion führen, u. demgemäß sollten Rkk., die im ganzen mit einer ungeraden Zahl von Elementarakt vor sich gehen, zum Ausgangsmaterial enantiomorphe Prodd., solche, die mit einer geraden Zahl ablaufen, zu Prodd. mit derselben Konfiguration wie das Ausgangsmaterial führen. Es wird untersucht, ob diese Theorie auch für oktaedr. Moll. zutrifft u. dafür die Umwandlung (I) des links-Dichlorodiäthylendiammincobaltchlorids mit NH_3 gewählt. Da beide Cl im Komplex vollkommen gleichartig gebunden



sind, wurde der gleiche Austauschmechanismus für beide erwartet. Das Diamminsalz müßte danach durch eine gerade Anzahl von Elementarakt entstehen, u. eine Inversion sollte nicht stattfinden. Tatsächlich findet aber eine Inversion statt, u. das in dem Sinn, daß bei tiefer Temp. (-77 , -33°) linksdrehende, bei höheren Temp. ($+25$ bis $+80^\circ$) rechtsdrehende Prodd. gebildet werden. (Der erste Fall, daß bei anorgan. Komplexen eine WALDENSCHE Umkehrung durch Temp.-Erhöhung hervorgerufen wird.) Aus diesem Befund ist zu schließen, daß entweder die beiden Schritte bei der Umwandlung mit einem verschied. Mechanismus ablaufen, oder daß die Theorie auf diesen Fall nicht anwendbar ist. — Bei der genannten Rk. werden nur bis 10% der trans-Verb. gebildet. (J. Amer. chem. Soc. 58. 2226—28. 5/11. 1936. Urbana, Ill., Univ., Chem. Labor.)

THILO.

J. C. W. Frazer und E. Trout, *Reaktionen von Nickelcarbonyl mit Oxyden des Stickstoffs.* Die von M. BERTHELOT (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 112 [1891]. 1343) gefundene Rk. zwischen $\text{Ni}(\text{CO})_4$ u. N_2O_3 wird nachgeprüft u. die Rkk. mit anderen Stickstoffoxyden untersucht. A. Rk. von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit NO_2 : Zur Rk. werden NO_2 u. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Dampf mit CO oder N_2 als Trägergas in einen Rk.-Raum oder NO_2 mit N_2 über fl. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ geleitet. Bei der schon bei -78° stattfindenden Rk. werden 97,8% des an Ni gebundenen CO frei, gleichzeitig entsteht etwas CO_2 neben einer grünlichgelben, an den Wänden des Rk.-Gefäßes haftenden Substanz (I). (I) ist unlösl. in $\text{Ni}(\text{CO})_4$ u. nach Röntgenaufnahmen amorph, lösl. in W., u. bestand aus einem Gemenge von $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ u. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3$ im Verhältnis 1:0,7469. B. Rk. von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit NO. Die

Rk. wird durch CO merklich behindert. Reines NO u. fl. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ reagieren zwischen -11 u. 0° unter Bldg. eines blauen gelatinösen festen Prod., das beim Entfernen des überschüssigen Carbonyls blaßblau, fast weiß wird, gleichzeitig entsteht CO u. etwas CO_2 . Bei Zimmertemp. entstehen bronzefarbene, braune oder olivgrüne Substanzen. Die feste Substanz schwankt sehr in ihrer Zus., ist unlösl. in W., leicht lösl. in verd. H_2SO_4 unter Bldg. von Stickoxyden. Konz. H_2SO_4 reagiert langsam, wobei eine gelbe Suspension, Stickoxyde u. Spuren von CO u. CO_2 entstehen; mit H_2 wird die Substanz braun unter Bldg. von NO. — C. Die Rk. mit $\text{NH}_3 + \text{NO}$ u. $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Das Gasgemisch reagiert oberhalb -14° mit fl. Carbonyl unter Bldg. eines blauen, gelatinösen Niederschlags. Nach Entfernen des Carbonyls hinterbleibt eine fein verteilte weiße Substanz, die sich leicht in verd. H_2SO_4 unter Freiwerden von Stickoxyden löst. An der Luft wird die Substanz rot. Sie besteht wahrscheinlich aus einem Gemisch der Verb. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]\text{NO}_2$ u. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]\text{NO}_3$. — D. NH_3 reagiert nicht mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$. — E. N_2O_3 u. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ reagieren schon bei -78° unter Bldg. eines hellroten festen Stoffes, der nur bei Temp. entsteht, bei denen N_2O_3 beständig ist. Bei 60° wird die Substanz rötlich gelb. — F. N_2O reagiert bei Zimmertemp. kaum mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Ein Gemisch von N_2O u. Carbonyldampf explodiert beim Entzünden. (J. Amer. chem. Soc. 58. 2201—04. 5/11. 1936. Baltimore, Md., JOHNS HOPKINS Univ., Chemical Labor.)

THILO.

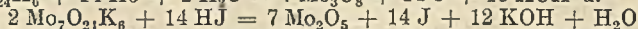
A. Polesickij und P. Tolmačev, *Die Löslichkeit und die Aktivität der Halogenate einiger zweiwertiger Metalle. III. Die Löslichkeit und die Aktivität von $\text{Ra}(\text{JO}_3)_2$ im Wasser und in Elektrolytlösungen.* (II. vgl. C. 1936. I. 3985.) Vff. bestimmen die Löslichkeit von $\text{Ra}(\text{JO}_3)_2$ in W. zwischen 0 u. 100° , ferner in Lsgg. von KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ u. KJO_3 bei 25° . Die erhaltenen Löslichkeitswerte werden graph. in Abhängigkeit von der Gesamtionenkonz. der Lsg. wiedergegeben. Durch Extrapolation der erhaltenen Kurve bis zur Ionenkonz. null erhalten Vff. die Grenzlöslichkeit von $\text{Ra}(\text{JO}_3)_2$. Bei 25° beträgt sie $0,432$ g/l. Es werden weiter die Aktivitätskoeff. von $\text{Ra}(\text{JO}_3)_2$ für verschied. Ionenkonz. aus dem Verhältnis der Löslichkeit in einer gegebenen Lsg. zur Grenzlöslichkeit berechnet. Bei 25° beträgt er in W. $0,988$, in Elektrolytlsgg. nimmt er in allen Fällen mit steigender Konz. des Elektrolyten ab. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 1936. III. 319—20. Leningrad, Radiuminst. Chem. Labor.)

E. HOFFMANN.

R. E. Hedger und H. Terrey, *Die Suboxyde und Subhalogenide von Cadmium.* Es wurde zunächst die Depression des F. des CdCl_2 durch Zugabe von Cd untersucht. Der F. sinkt von 563° für reines CdCl_2 auf 530° nach Zugabe von $12,5$ Mol.-% Cd. Dieser Zus. entspricht die Formel Cd_4Cl_7 . Bei weiterem Cd-Zusatz trennt sich die M. in zwei Schichten u. zwar in die gesättigten Lsgg. von Cd in CdCl_2 u. von CdCl_2 in Cd. Pulveraufnahmen dieses abgeschreckten „eutekt. Gemisches“ geben nur die Interferenzen des CdCl_2 . — CdCl_2 löst $0,2$ Mol.-% Cd auf, wobei gleichzeitig der F. von 322° auf 319° erniedrigt wird. Erhöhung der Temp. hat keinen Einfluß auf diese Löslichkeit. Hierauf wurde das eutekt. Gemisch der Zus. Cd_4Cl_7 2—3 Tage bis zur Chlorfreiheit mit W. gewaschen. Der analyt. Cd-Geh. entsprach der Formel $\text{Cd}(\text{OH})$. Durch Erhitzen im Paraffinbad im N_2 -Strom wurde ein Oxyd der Zus. Cd_2O erhalten. Pulveraufnahmen des Oxyds waren ident. mit denen des CdO . Bei dem Cd_2O handelt es sich demnach um eine Mischung des n. CdO mit sehr fein verteiltem Cd. (Trans. Faraday Soc. 32. 1614—16. Nov. 1936. London, Sir WILLIAM RAMSAY-Lab. of Inorgan. and Phys. Chem., Univ. Coll.)

GOTTFRIED.

Emile Carrière und Raymond Lautié, *Bildung der Molybdänoxyde Mo_3O_8 und Mo_2O_5 .* HJ wirkt auf eine kochende Lsg. von $\text{K}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ nach folgenden Gleichungen ein: $3 \text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{K}_6 + 14 \text{HJ} + 2 \text{H}_2\text{O} = 7 \text{Mo}_3\text{O}_8 + 14 \text{J} + 18 \text{KOH}$ u.



u. zwar tritt Red. zu Mo_3O_8 bei Säurekonz. von etwa $0,4$ g-Mol pro Liter ein, solche zu Mo_2O_5 bei höheren Konz. von etwa $1,5$ g-Mol pro Liter. Das wasserhaltige Mo_2O_5 scheidet sich nach Zusatz von K_2CO_3 aus u. läßt sich durch Erhitzen auf 250° in N_2 -Atmosphäre wasserfrei erhalten. Best. durch Auflösen in H_2SO_4 u. Titration mit K-Permanganat. Durch Einw. gasförmiger HCl wird das Oxyd bei 200° in MoCl_5 umgesetzt. Setzt man zu der Mo_3O_8 enthaltenden Lsg. K_2CO_3 , so fällt ebenfalls Mo_2O_5 aus; das Oxyd Mo_3O_8 scheint daher eine Verb. von Mo_3O_8 u. Mo_2O_5 zu sein. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 203. 791—92. 26/10. 1936.)

GOTTFRIED.

[russ.] Boriss Ssergejewitsch Schwetzwow, Einführung in die Chemie des Siliciums. 2. verb. u. erg. Aufl. Moskau-Leningrad: Gislsgprom 1936. (248 S.) Rbl. 5.35.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

M. J. Buerger, *Das Gesetz der Komplikationen*. (Amer. Mineralogist 21. 703—14. Nov. 1936. Cambridge, Massachusetts, Institute of Technology.) GOTTFRIED.

Cornelius S. Hurlbut jr., *Röntgenographische Bestimmung von Silicatmineralien in submikroskopischen Verwachsungen*. An Hand von photometrierten Pulveraufnahmen zweier Sphärolithe aus Rhyolithen von Neu-Mexiko, sowie solchen von submk. Grundmasse zweier Rhyolite von Colorado wird gezeigt, wie man durch Vergleich von Standardaufnahmen bekannter Silicatmineralien den Mineralbestand der zu untersuchenden Substanz nachweisen kann. (Amer. Mineralogist 21. 727—30. Nov. 1936. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) GOTTFRIED.

Jean Wyart, *Krystallstruktur und Gitter des Leucits*. Drehkrystallaufnahmen mit Cu K_{α} -Strahlung um die vierzähligen, dreizähligen u. zweizähligen Achsen des Trapezoceders eines Leucits von Frascati, sowie WEISZENBERG-Aufnahmen ergeben eine innenzentrierte tetragonale Zelle mit $a = 12,95$, $c = 13,65$ Å mit 16 Mol $KAlSi_3O_8$ im Elementarbereich. Raumgruppe ist $D_{10} - J_4, 2$. Ausgelösch ist (hkl) für $(h+k+l) \neq 2n$ u. $(00l)$ für $l \neq 4n$. Aus den Diagrammen ist zu ersehen, daß die tetragonalen Mikrokrystalle drei verschiedene Orientierungen besitzen, u. zwar stehen die drei vierzähligen Achsen senkrecht aufeinander. Der Grund hierfür ist der, daß der Leucit wahrscheinlich oberhalb 600° kub. ist. Beim Abkühlen wird der Krystall tetragonal, wobei sich die Krystallite mit ihren vierzähligen Achsen nach einer der Richtungen $[100]$, $[010]$ oder $[001]$ orientieren. Auf den Drehaufnahmen um $[111]$ sind die Reflexe verdoppelt; dies spricht für zwei Gitter, die durch Rotation um 120° um die dreizählige Pseudoachse $[111]$ des tetragonalen Gitters entstanden sind. — Wird der Krystall auf 800° erhitzt u. langsam abgekühlt, so zeigen die Aufnahmen wieder die zahlreichen Orientierungen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 203. 938—39. 9/11. 1936.) GOTTFRIED.

Dick Lundqvist und A. Westgren, *Über die Krystallstruktur von Bornit, Cu_5FeS_4* . Pulveraufnahmen mit Cr K -Strahlung von Bornit, Cu_5FeS_4 , ergaben ein flächenzentriert-kub. Gitter mit $a = 10,93$ Å u. 80 Atomen in der Zelle. Raumgruppe ist $O'_h - Fd\bar{3}m$. 8 Fe liegen in (a) $(000; 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}0\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ + 000 ; $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, J2S in $(000; 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}0\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ + xxx ; $x\bar{x}\bar{x}$; $\bar{x}x\bar{x}$; $\bar{x}\bar{x}x$; $\frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - x$; $\frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + x$; $\frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} + x$; $\frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} - x$ mit $xs = -\frac{1}{6}$; 24 Cu-Atome in $(000; 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}0\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ + $x00$; $0x0$; $00x$; $\bar{x}00$; $0\bar{x}0$; $00\bar{x}$; $\frac{1}{4} + x, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} + x$; $\frac{1}{4} - x, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} - x$ mit $x_{Cu} = \frac{1}{4}$. Weitere 3—4 Cu-Atome sind statist. auf die beiden 16-zähligen Punktlagen der Raumgruppe verteilt, während für die restlichen Cu-Atome Punktlagen vorläufig noch nicht angeben werden können. (Ark. Kem., Mineral., Geol., Ser. B. 12. Nr. 23. 6 Seiten. 1936. Stockholm, Inst. f. allgem. u. anorgan. Chem., Univ.) GOTTFRIED.

Harry Helson, *Über die statistischen Methoden zum Vergleich von Schwermineralfolgen*. (Eine Antwort an Churchill Eisenhart.) Erwiderung auf die Kritik EISENHARTS (vgl. C. 1936. I. 1394) an den Berechnungen von DRYDEN. (Amer. J. Sci. [5] 32. 392 bis 395. Nov. 1936.) ENSZLIN.

Michael Fleischer, *Die Formel des Aenigmatits*. Die Umrechnung der in der Literatur bekannten Analysen des Aenigmatits führt zu der Summenformel $X_4Y_{13} \cdot (Si_2O_6)_8$, worin $X = Na, Ca, K$, u. $Y = Fe^{2+}, Ti, Fe^{3+}, Mg$ u. Al bedeuten. Rhönit steht zu Aenigmatit in demselben Verhältnis wie Anorthit zu Albit. Ein Teil des Si ist durch Al u. ein Teil des Na durch Ca ersetzt. Aenigmatit gehört sowohl vom chem. als auch vom kristallograph. Standpunkt aus nicht zu der Amphibolgruppe. (Amer. J. Sci. [5] 32. 343—48. Nov. 1936.) ENSZLIN.

N. L. Bowen und J. F. Schairer, *Das System Albit-Fayalit*. Das System Albit-Fayalit wird therm. u. mkr. untersucht. Natriumdisilicat, Kieselsäure u. Fe_2O_3 werden im Widerstandsofen in einem Tiegel aus Elektrolyteisen erhitzt u. in Hg abgeschreckt. Die Vers. wurden in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Schwierigkeiten der experimentellen Methode werden erörtert. Das Diagramm ist einfach eutekt. Das Eutektikum liegt bei einem Albitgeh. von 84% , Temp. $1050 \pm 5^{\circ}$. — Die Anwesenheit eisenhaltiger Silicate setzt die Viscosität der Albitschmelze so herab, daß aus Mischungen innerhalb des Albitfeldes in kurzer Zeit gute Albitkrystalle auskrystallisieren. — Dies erklärt das häufige Vork. von Albit in fayalithaltigen Gesteinen. Da unter den Feldspatkomponenten solcher Gesteine die Alkalifeldspäte die niedrigst schmelzenden sind, u.

ebenso die eisenhaltigen Komponenten unter den magnesiahaltigen u. kalk-magnesiahaltigen, haben die Fayalite, Rhyolite, Trachyte u. Phonolithe den Charakter von Restschmelzen bei der fraktionierten Krystallisation von basischeren Magmen. (Proc. Nat. Acad. Sci. USA 22. 345—50. Juni 1936. Washington, CARNEGIE Institution, Geophysical Lab.)

A. HOFFMANN.

G. Menzer, *Über Amethyste vom Brandberg in Deutsch-Südwestafrika*. Die Amethyste zeigen eine sehr kräftige violette Färbung, welche jedoch ungleichmäßig ist. Der Kern ist am dunkelsten u. häufig von einer äußeren, fast farblosen Schicht umgeben. Zonarschichtung u. sanduhrförmige Verteilung der Farbe sind nicht selten. Viele Einschlüsse, auch Fl.-Einschlüsse mit Libelle. Die Krystalle zeigen Zwillingbildung nach dem Schweizer Gesetz. Pleochroismus ist deutlich zu beobachten. (Zbl. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A 1936. 289—90.)

EINSZLIN.

G. B. Langford und **E. G. Hancox**, *Hypogener Anhydrit von der Mc Intyre Grube, Porcupine Distrikt, Ontario*. Zur Bldg. von hypogenem Anhydrit müssen zwei Grundbedingungen zusammentreffen: nämlich eine verhältnismäßig hohe Sulfationenkonz. der aufsteigenden Lsgg. u. ein Überschuß von hoch CaO-haltigen Gesteinen. Die Temp. der Lsgg. in der MC INTYRE-Grube dürfte zwischen 30 u. 66° betragen haben, außerdem haben die Wässer eine hohe Cl-Ionenkonz. aufzuweisen gehabt. (Econ. Geol. 31. 600 bis 609. Sept./Okt. 1936.)

EINSZLIN.

Charles Palache, *Babingtonit und Epidot von Westfield, Massachusetts*. In einer vorwiegend aus Kalkspat bestehenden M. wurden gut ausgebildete Krystalle von Babingtonit u. Epidot gefunden, welche beschrieben werden. Ersterer hatte die Zus. 52,53% SiO₂, 0,15% TiO₂, 0,95% Al₂O₃, 13,42% Fe₂O₃, 10,65% FeO, 0,31% MnO, 0,50% MgO, 19,88% CaO, 0,27% Na₂O, kein K₂O, 1,36% H₂O⁺. (Amer. Mineralogist 21. 652—55. Okt. 1936.)

EINSZLIN.

Raymond S. Edmundson, *Barytlagerstätten in Virginia*. Die Barytlagerstätten von Piedmont sind magmat. Ursprungs, u. zwar wurden sie bei hohen bis mittleren Temp. gebildet. In dem Gangbaryt kommen eine ganze Reihe hydrothermaler Mineralien vor. Der BaO-Geh. der umgebenden Gesteine ist sehr niedrig. Magmat. Lsgg. sind wahrscheinlich zum Transport von Ba-Verbb. geeigneter als meteor. Lsgg. (Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. Techn. Publ. Nr. 725. 15 Seiten. 1936.)

EINSZLIN.

Arthur L. Howland, *Ein Vorkommen von Baryt von den Red Beds, Colorado*. Das Ba wurde durch die Mineralwässer der Roterden der Maroonformation geliefert. Die Ausfällung erfolgte durch den in den Kalken enthaltenen Gyps. Sulfide oder andere hypogene Mineralien sind nicht vorhanden. (Amer. Mineralogist 21. 584—88. Sept. 1936.)

EINSZLIN.

Cornelius S. Hurlbut jr., *Ein neues Phosphat, Bermanit, welches mit Triplit in Arizona vorkommt*. Der Bermanit bildet rötlichbraune, orthorhomb. Kryställchen mit dem Achsenverhältnis $a:b:c = 0,6890:1:2,2018$. Die Zus. ist 3,03% Fe₂O₃, 28,76% Mn₂O₃, 13,79% MnO, 2,39% MgO, 0,72% CaO, 0,32% Na₂O, 19,33% H₂O u. 31,39% P₂O₅ entsprechend einer Formel $R_5^{II}R_8^{III}(PO_4)_8(OH)_{10} \cdot 15 H_2O$. Die röntgenograph. Unters. ergab als Ausmaße für die Einheitszelle $a = 6,25 \text{ \AA}$, $b = 8,92 \text{ \AA}$ u. $c = 19,61 \text{ \AA}$, wobei die Einheitszelle 1 Mol der oben angegebenen Formel enthält. Das Mineral ist zu Ehren des Mineralogen H. BERMAN Bermanit benannt worden. Daneben wird noch eine Reihe bis jetzt nicht bestimmter Phosphate beschrieben. (Amer. Mineralogist 21. 656—61. Okt. 1936.)

EINSZLIN.

A. N. Winchell, *Eine dritte Untersuchung über Chlorit*. (Vgl. C. 1928. II. 335.) Durch eine Reihe neuerer Analysen konnte das Chloritsystem wesentlich vervollständigt werden. Die Zuss. der Chlorite mit ihrer Lichtbrechung u. Doppelbrechung werden in Diagramme eingetragen u. der Einfluß des Verhältnisses FeO/Fe₂O₃ untersucht. Je eine Tabelle der chem. u. der opt. Einteilung des Chloritsystems werden angegeben. (Amer. Mineralogist 21. 642—51. Okt. 1936.)

EINSZLIN.

Russel G. Wayland, *Cumingtonit von den Black Hills, Süd Dakota*. Der Cumingtonit kommt in radialstrahligen Blättchen oder Fasern von bräunlicher bis graugrüner Farbe vor. D. 3,19—3,40, je nach dem Geh. an FeO. Die Lichtbrechung schwankt ebenfalls. Sie beträgt $n_x = 1,653—1,672$, im Mittel 1,662, $n_y = 1,670—1,694$, im Mittel 1,680, u. $n_z = 1,682—1,704$, im Mittel 1,693. Die Doppelbrechung schwankt zwischen 0,025 u. 0,040 u. beträgt im Mittel 0,031. Der FeO-Geh. beträgt 21,54—34,45%. Die Zus. ist $(OH)_2(Fe, Mg)(Si_4O_{11})_2$. Nach der röntgenograph. Unters. ist das Mineral in die monokline Raumgruppe C_{2h}^3 mit 2 Moll. in der Einheitszelle einzuordnen. (Amer. Mineralogist 21. 607—10. Sept. 1936.)

EINSZLIN.

C. A. Merritt, *Zinnenförmige Dolomite von Mayor County, Oklahoma*. Durch Verdrängung von Steinsalz bildeten sich pyramidenförmige Dolomite, welche aus vielen Einzelindividuen aufgebaut sind mit dünnen Bändern von Quarz u. Tonen. (Amer. Mineralogist **21**. 604—07. Sept. 1936.) ENSZLIN.

A. J. Woitzechowski, *Die Kaoline der UdSSR*. Übersicht über die Vork., Gewinnung, Eigg. u. Verwendung der russ. Kaoline. (Berg-J. [russ.: Gorny Shurnal] **112**. Nr. 10. 53—61. Sept./Okt. 1936.) KLEVER.

S. P. Soloviev, *Der Granodiorit Lakkolith vom Malkafluß (Nord-Kaukasus) und sein Gehalt an Radium*. Die sauren Intrusionsgesteine bilden einen Lakkolithen u. stehen chem. dem Adamellit nahe. 52 verschiedene Proben wurden auf ihren Geh. an Ra untersucht. Derselbe ist am höchsten in der 150-m-Zone. Er wechselt mit der petrograph. Natur des Granodiorits. Bei 42 Proben wurde Zirkon festgestellt. Der mittlere Geh. an Ra liegt zwischen dem Weltdurchschnittswert für Granodiorite von KIRSCH u. dem Wert für 13 amerikan. Granodiorite von PIGGOT. (Amer. J. Sci. [5] **32**. 380—91. Nov. 1936.) ENSZLIN.

G. M. Schwartz, *Magnetitkrystallite*. Magnetit bildet besonders in metamorphen Eisenformationen u. Chloritschiefern leicht Krystallite. (Amer. Mineralogist **21**. 635 bis 641. Okt. 1936.) ENSZLIN.

H. Jung, *Ein neues Vorkommen von Montmorillonit*. Im Basalt von Dolmar bei Meiningen wurde Montmorillonit festgestellt. (Naturwiss. **24**. 667. 16/10. 1936.) ENSZ.

Jacques de Lapparent, *Die Bildungsbedingungen des Montmorillonits und des Sepioliths*. (Vgl. C. 1936. II. 3067.) Montmorillonit ist durch Entglasung aus einem Glas auf MgO-haltiger Grundlage entstanden. Diese Gläser sind saure vulkan. Prodd. u. gehören zu den pyroklast. Gesteinen. Sepiolith bildet sich durch unmittelbare Einw. gel. Magnesiumsalze auf Kieselsäuregele in einer mehr oder weniger kalkhaltigen Umgebung. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **203**. 553—55. 1936.) ENSZLIN.

Donald M. Fraser, *Paläozoische Pegmatite in dem Hochland von Pennsylvania*. (Amer. Mineralogist **21**. 662—66. Okt. 1936.) ENSZLIN.

M. A. Peacock, *Über Roselit und die Regel der höchsten Pseudosymmetrie*. Roselit, $(Ca, Co, Mg)_3As_2O_8 \cdot 2H_2O$ von Schneeberg zeigt bei der genauen Unters. wesentlich andere Symmetrie eig. als in der ersten Beschreibung von SCHRAUF (1874) angegeben. Er ist monoklin prismat. mit den Achsenverhältnissen $a:b:c = 0,8780:1:0,4398$, $\beta = 100^\circ 53'$, u. zeigt Spaltbarkeit nach (0 1 0). Durch Zwillingbildg. nach der Ebene (1 0 0) wird eine orthorhomb. Symmetrie vorgetäuscht. Die Lichtbrechung ist $n_\alpha = 1,725$, $n_\beta = 1,728$ u. $n_\gamma = 1,735$. Das Mineral ist homeomorph mit Brandtit, $Ca_2MnAs_2O_8 \cdot 2H_2O$. Die Regel der höchsten Pseudosymmetrie gibt unbefriedigende morpholog. Elemente u. anormale Formensymbole. (Amer. Mineralogist **21**. 589—603. Sept. 1936.) ENSZLIN.

John W. Butler, *Die Entstehung der Schmirgellagerstätten bei Peekskill, New York*. Der Korund wurde entweder durch kontaktmetamorphe Einw. der bas. Cortland-Intrusivgesteine auf Manhattan Schichten, oder durch geeignete fl. oder gasförmige Emanationen gebildet. (Amer. Mineralogist **21**. 537—74. Sept. 1936.) ENSZLIN.

J. A. Butterfield, *Auswüchse an Zirkon*. Abgerollte Zirkone aus Sanden zeigen häufig Neubldgg., u. zwar läßt sich dabei beobachten, daß die Hauptachse der Neubldgg. stets senkrecht zu der Hauptachse der Mutterkrystalle steht. Außerdem zeigen sich die Auswüchse stets auf den Prismenflächen der Mutterkrystalle. (Geol. Mag. **73**. 511—16. Nov. 1936.) ENSZLIN.

Karl Chudoba und **M. von Stackelberg**, *Bemerkungen zur Dichte des Edelsteinminerals Zirkon*. Um zu untersuchen, ob die bei Zirkon beobachteten großen D.-Schwankungen verschiedenen Modifikationen zuzuschreiben sind, wurden von Zirkonen mit D.D. von 4,15—4,68 Röntgenaufnahmen gemacht. LAUE-Aufnahme eines Zirkons mit D. 4,68 ergab ein n. scharfes Diagramm; dagegen war das eines Zirkons mit D. 4,47 sehr verschwommen u. zeigte nur schwache Reflexe, doch hat sich die Symmetrie nicht geändert. Wird der leichte Zirkon erhitzt, so steigt seine D. auf 4,73; auch das hergestellte LAUE-Diagramm zeigt scharfe u. kräftige Reflexe. Es ergibt sich aus den Unters., daß die D.-Schwankungen der Zirkone nicht durch verschiedene Modifikationen bedingt sind. Die unscharfen Diagramme der leichten Zirkone beruhen auf Gitterstörungen, die möglicherweise durch eingelagerte amorphe Substanz verursacht werden. (Dtsch. Goldschmiede-Ztg. **39**. 486—87. 12/11. 1936. Bonn.) GOTTFRIED.

Leo Koch, *Schlackenforschung als Grundlage der Erforschung petrologischer Probleme*. I. Teil. *Entwicklung und methodische Grundlagen*. (Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. **20**. 196—238. 1936.) ENSZLIN.

O. H. Erdmannsdörffer, *Neuere Arbeiten über Metamorphismus und seine Grenzgebiete*. Besprechung u. Zusammenstellung einer Reihe neuerer Veröffentlichungen über den Gesteinsmetamorphismus u. seine Grenzgebiete nach der magmat. Seite hin. (Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. **20**. 143—67. 1936.) ENSZLIN.

Friedrich Ahlfeld, *Die Entstehungsbedingungen „sedimentärer“ Schwefellagerstätten*. Die italien. Schwefellagerstätten sind jünger als die mit ihnen vorkommenden Sedimente. Sie sind das eine Endprod. einer primären, aber sehr armen Erdöllagerstätte, worauf auch der hohe Geh. an Bitumen in den Muttergesteinen des S hinweist. Der S, welcher in den tekton. wenig beanspruchten Gebieten als Lederschwefel auftritt, wurde aus H_2S durch langsame Oxydation gebildet. H_2S selbst ist wahrscheinlich durch bakterielle Tätigkeit entstanden u. in den Lederschwefelblasen noch nachweisbar. In den tekton. beanspruchten Gebieten ist der Lederschwefel zu gelbem S umkristallisiert worden (Sizilien). Es besteht demnach ein enger Zusammenhang zwischen Erdöl- u. Schwefellagerstätten. (S.-B. Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg **70**. 85—92. 1935.) ENSZLIN.

E. S. Moore, *Goldlagerstätten des Afton Scholesgebietes, Ontario*. Tekton. Beschreibung. (Canad. Min. metallurg. Bull. Nr. **293**. 615—22. Sept. 1936.) ENSZLIN.

Carl Lausen, *Das Vorkommen von geringen Mengen von Quecksilber in den Chinitonschiefern bei Lees Ferry, Arizona*. In den Tonschiefern wurden bereits früher geringe Mengen Au gefunden. Eine neuere Unters. auf Hg ergab die einwandfreie Anwesenheit dieses Metalles in Mengen von 0,0006—0,0078% Hg. (Econ. Geol. **31**. 610—17. Sept./Okt. 1936.) ENSZLIN.

Friedrich Ahlfeld, *Zinnobervorkommen in Bolivien*. Die Zinnlagerstätten sind auffallend arm an Zinnobervork. Es gelang, einige kleinere Vorkk. nachzuweisen. Die HgS-Armut Boliviens wird auf große Erosionstiefe (die Intrusion der Magmen ist wahrscheinlich eozen.) zurückgeführt. Es fehlen hier auch für Imprägnationen geeignete Gesteine, wie mergelige Kalke u. poröse Sandsteine oder Tuffe, welche die Bldg. von Zinnobervorklagerstätten begünstigen. (Metall u. Erz **33**. 509—10. 1936.) ENSZLIN.

J. A. Dunn, *Eine Untersuchung einiger mikroskopischer Bilder indischer Manganerz*. Metasomat. u. magmat. Manganmineralien sind Jakobsit, Hämatit, Hausmannit u. Braunit. Metamorphe Mineralien sind Braunit, Hollandit, Sitaparit, Jakobsit (?)-Hausmannit. Metasomat. Mineralien sind Braunit u. Pollianit. Verwitterungsminerale sind Psilomelan u. Pyrolusit. (Trans. Nat. Inst. India **1**. 103—24. 4/3. 1936.) ENSZ.

I. Vitalis, *Das Manganerz von Ūrkūt*. Das Manganerz wurde bis 1930 im Tagebau abgebaut. Durch die russ. Konkurrenz wurde der Abbau unrentabel. Neue Schürfung ergab erhebliche Vorräte an reichen Manganerzen. Die Lager haben 6—7 m Mächtigkeit u. ergaben ein Rohhaufwerk mit 26—27% Mn neben ausgewähltem Erz mit 46 bis 52% Mn. (Mitt. berg-hüttenmänn. Abt. kgl. ung. Palatin-Joseph-Univ. Sopron **7**. 54—74. 1935. [Orig.: dtsh.]) ENSZLIN.

Felix Hermann, *Das natürliche Vorkommen des Vanadiums*. Infolge seiner chem. u. kristallchem. Eig. bildet das V in dem magmat. Vork. keine eigenen Mineralien. Anreicherungen sind hierbei lediglich in dem liquid-magmat. entmischten Magnetiten, welche bis 1,38 V_2O_5 enthalten, festzustellen. Das Verh. des V beim Eisenhochofenprozeß ermöglicht seine Gewinnung z. B. aus den Magnetiten des Urals u. Schwedens. Im sedimentären Zyklus kann V in Eisen- u. Manganerzen, sowie in Lateriten zu Lagerstätten wirtschaftlicher Bedeutung angereichert werden. Bituminöse Sedimente bilden die größte V-Lagerstätte der Welt in Minas Ragra in Peru. Für solche Lagerstätten wird der Name „Typ Peru“ vorgeschlagen. Die genet. fraglichen Schwermetallkonz. Nordamerikas, deren V-Vorkk. heute nur wirtschaftlich beschränkter Wert haben, werden als „Typus USA“ bezeichnet. Die wichtigen Schwermetallvanadat-anreicherungen in der Umgebung u. in der Hutregion der Pb-Zn-Cu-Lagerstätten von Abenab u. Broken Hill werden als „Typus Afrika“ bezeichnet. Umfangreiche Literaturangaben. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **15**. 1007—15. 23/10. 1936.) ENSZ.

O. Friedrich, *Über den Aufbau und das Gefüge steirischer Graphite*. Es wird der Aufbau der aus Kohlenflözen durch Metamorphose entstandenen Graphitlager beschrieben. Es erfolgte wahrscheinlich eine Hauptdurchbewegung vor der Graphitbildg., wodurch tekton. Breschen entstanden. Die Verbreitung pflanzlicher Strukturen, die

vom Graphit übernommen u. abgebildet wurden, ist verhältnismäßig groß. Eine Durchtränkung mit Mineralisgg. folgte nach der Graphitisierung. Das Korn des Graphits ist zumeist sehr fein, liegt lokal unter dem Auflsg.-Vermögen der Mikroskope u. nähert sich kolloiden Größen. (Berg- u. hüttenmänn. Jb. montan. Hochschule Leoben 84. 131—37. 27/10. 1936. Graz-Leoben, Techn. u. Montan. Hochsch., Inst. f. Aufbereitung u. Veredlung.) PLATZMANN.

J. Charles Miller, *Vorkommen, Verarbeitung und Verwendung von natürlichem Kohlendioxyd*. In Nordamerika wurden eine ganze Reihe von natürlichen CO₂-Quellen in der Nähe von vulkan. Massen entdeckt. Beschreibung der Reinigung der Gase von KW-stoffen, H₂S, Mercaptanen usw. u. der Herst. von Trockeneis. (Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. Techn. Publ. Nr. 736. 19 Seiten. 1936.) ENSZLIN.

B. N. Forsch, *Geochemische Zusammensetzung des Ozean- und Kontinentalwassers (Wasser des Baikals)*. Geochem. Betrachtungen an Hand der chem. Zus. des Ozeanwassers u. des W. des Baikalsces. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 1936. IV. 145—48. Listvenitschnoje, Akad. d. Wissensch. d. USSR, Limnolog. Baikalsstation.) GOTTFRIED.

H. Wattenberg, *Kohlensäure und Calciumcarbonat im Meere*. Die Rolle der CO₂ im Meerwasser wird an Hand des Massenwirkungsgesetzes besprochen. CaCO₃ ist um so leichter l., je höher die CO₂-Konz., der Gesamtsalzgeh. u. der hydrostat. Druck in der Lsg. ist. Löslichkeitserniedrigend wirken: Temperatursteigerung u. Erhöhung der Ca⁺⁺-Konz. Die CO₂-Konz. wird durch p_H-Messungen festgestellt. Es gibt im Meere Gebiete, in denen die CO₂-Tension des W. die der Luft deutlich übertrifft. Es sind dies Stellen, an denen aufsteigende Wasserbewegungen CO₂-haltiges W. aus der CO₂-reichen Zwischenzone nach oben bringen (Westküste von Afrika). Umgekehrt gibt es häufig Stellen, an denen die CO₂-Tension des W. unter der der Luft liegt u. zwar in der gemäßigten u. k. Zone während des Frühjahrs u. Sommers, wenn das Plankton reichlich CO₂ assimiliert. Die CO₂-Konz. in großen Tiefen unterscheidet sich nicht wesentlich von der der Oberfläche, da die Zers. der abgestorbenen Organismen in etwa 500—1500 m beendet ist. An dem Meeresboden, besonders im Tiefenwasser, wird häufig eine Zunahme des CO₂-Geh. beobachtet, welche zu bedeutenden Auflösungen von CaCO₃ vom Meeresboden führen kann, entsprechend den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes. Durch die biolog. Kalkausscheidung im Meere, in Verb. mit der Veränderung der p_H durch die Lebensvorgänge wird das Gleichgewicht dauernd gestört. Das gesamte Weltmeer ist an der Oberfläche an CaCO₃ übersättigt. Es befindet sich infolge des Fehlens von Krystallisationskeimen im metastabilen Zustand. Bei 100 m Tiefe sinkt die Sättigung unter 100%, um ihr Minimum in der CO₂-reichen Zwischenschicht zu erreichen. (Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. 20. 168—95. 1936.) ENSZ.

S. von Szentpétery, *Stratovulkanischer Teil des Szentistvánberges im Bükkgebirge*. (Acta chem., mineral. phys. Univ. Szeged 5. 26—134. April 1936. [Orig.: dtsh.]) ENSZ.

[russ.] Porfiri Petrowitsch Pjatnitski, *Das Vanadium und die Gesetze seiner Verteilung in Mineralien und Gesteinen*. Kiew: Ukr. otd. Wses. in-ta minssyrja 1936. (94 S.) Rbl. 2.50.

[russ.] G. A. Ssokolow, S. A. Wachromejew, S. A. Kaschin und N. D. Ssindejewa, *Geochemische Untersuchungen auf dem Berge Werbljush*. Moskau-Leningrad: Isd. Akad. nauk. SSSR. 1936. (96 S.) Rbl. 5.00.

[russ.] Orest Jewgenjewitsch Swjaginzew, *Die Geochemie des Platins*. Leningrad: Onti 1936. (96 S.) Rbl. 2.25.

Copper Resources of the world. XVI International Geological Congress. Teil I und II. Washington 1935: George Banta Publishing Company, Menasha, Wisconsin.

[russ.] *Die Mineralreichtümer Mittelasiens*. Sammlung von Aufsätzen. Leningrad: Onti 1935. (III, 606 S.) Rbl. 12.00.

D. Organische Chemie.

D₁: Allgemeine und theoretische organische Chemie.

Hans Fromherz, *Die neueren Vorstellungen von der chemischen Bindung*. Allgemeinverständliche Darst. der neueren Vorstellungen über die Natur der chem. Bindung vom Standpunkt der Quantenmechanik. (Angew. Chem. 49. 429—37. 11/7. 1936. München, Univ.) CORTE.

S. Glasstone, *Valenzwinkel*. Vortrag über die neueren Erkenntnisse bzgl. der Valenzwinkel in organ. u. anorgan. Verbb. (Sci. J. Roy. Coll. Sci. 6. 13—17. 1936.) CORTE.

N. V. Sidgwick, *Strukturchemie*. Vortrag über die Entw. der Strukturchemie von ihren Anfängen bis zur Ggw. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. 369—72. 8/5. 1936.)

CORTE.

James K. Senior, *Eine Auswertung der Strukturtheorie der organischen Chemie*. II. (I. vgl. C. 1936. I. 2318.) Fortsetzung der Besprechung der Vor- u. Nachteile organ. Strukturformeln besonders in stereochem. Hinsicht. (J. chem. Educat. 12. 465—72. 1935. Chicago, Univ.)

CORTE.

Victor Henri, *Elektronenzustand der Radikale in den Molckülen*. Nachdem Vf. (C. 1935. II. 347) gezeigt hat, daß die Carbonylgruppe der Aldehyde, Ketone u. ihrer Halogenverbb. sich in diesen Moll. normalerweise im Anregungszustand $A^3\Pi$ befindet u. die Anregungsenergie nach der Abspaltung des Radikals entweder als Aktivierungsenergie anderer Rkk. oder als Strahlung abgegeben wird, betrachtet Vf. den Elektronenzustand anderer Radikale im Molekülverband auf Grund folgender Kriterien: 1. Schwingungsfrequenz der Atome im Radikal nach Aussage des UR- oder Ramanspekt.; 2. Kernabstand im Radikal auf Grund von Unters. mittels Röntgen- oder Elektronenstrahlen. Wenn diese Größen im Mol. angenähert denselben Wert wie im Grundzustand oder einem Anregungszustand des zu einem Mol. abgesätt. freien Radikals haben, dann kann angenommen werden, daß dieser Zustand des Radikals im Molekülverband realisiert ist. Auf diesem Wege ergibt sich, daß das Radikal SO in SOCl_2 , SOBr_2 , sowie in deren Äthyl- u. Methylderiv. sich im Grundzustand $X^3\Sigma$ befindet, daß ferner auch das Radikal CN in HCN, KCN, NaCN, NaSCN u. NH_4SCN im Grundzustand $X^2\Sigma$ vorliegt, während es sich in ClCN, BrCN, JCN, CH_3NC im Anregungszustand $B^2\Sigma$ u. in den Nitrilen wahrscheinlich in einem Anregungszustand befindet, der höher als die bisher bekannten Zustände liegt. Das Radikal $\text{C}=\text{C}$ ist in den ungesätt. Verbb. nicht angeregt, sondern im Grundzustand $A^3\Pi$. Das Radikal NN befindet sich in den Aziden wie NaN_3 in einem Anregungszustand, der mit $C^3\Pi$ vergleichbar ist; die entsprechend große Anregungsenergie (ca. 253 kcal/Mol) erklärt die große Instabilität dieser Verbb. Im Azomethan befindet sich die Gruppe NN im Anregungszustand $A^3\Sigma$ oder $B^3\Pi$, entsprechend einer Anregungsenergie von ca. 140 bzw. 168 kcal. Dagegen liegt das Radikal NO in allen seinen Verbb. im Grundzustand $X^2\Pi$ vor. Vf. weist auf die Bedeutung dieser Folgerungen für die Rk.-Kinetik hin. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 203. 67—69. 6/7. 1936.)

ZEISE.

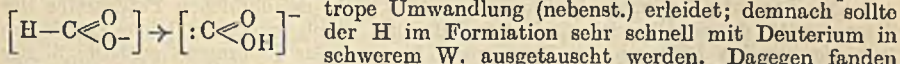
Vladimir Rasumovskij, *Elektronentheorie und organische Chemie*. IV. *Struktur ungesättigter und gesättigter molekularer Systeme*. (III. vgl. C. 1936. II. 2876.) Das Bestehen direkter Abhängigkeitsbeziehungen zwischen der Struktur der Moll. u. dem „Paarungsgrad“ der Elektronen gestattet es, eine Beziehung zwischen der Struktur u. der Rk.-Fähigkeit organ. Verbb. aufzustellen. Diese Abhängigkeit zeigt sich auch bei den Verbb. mit kumulierten bzw. konjugierten Doppelbindungen sowie bei den gesätt. Verbb. Bei den Verbb. mit kumulierten bzw. konjugierten Doppelbindungen erklärt die Elektronentheorie der organ. Verbb. des Vf. gleichzeitig das selektive Rk.-Vermögen der Moll. Es handelt sich hier beispielsweise um 1,2- bzw. 1,4-Assoziationsrkk. von Moll. vom Typus des Butadiens, die Isomerisation des asymm. Dimethylallens zu Isopren u. Isopropylacetylen u. die unterschiedliche Rk.-Fähigkeit der $\text{C}=\text{C}$ - u. $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung in den asymm., konjugierten Systemen. In den homologen Reihen der gesätt. organ. Verbb. charakterisiert die Abhängigkeit, die zwischen der Struktur der Moll. dem Grad der Annäherung der Elektronen an die Atome u. dem Grad der Paarung der Elektronen besteht, verschiedene physikal.-chem. Eig. der Moll. mit gerader u. ungerader Anzahl von C-Atomen, sowie der Moll. mit Isostruktur. Fernerhin bestimmt diese Abhängigkeit auch die Unterschiede der Rk.-Fähigkeit der Gruppen CH , CH_2 u. CH_3 , sowie in der Reihe der gesätt. KW-stoffe mit n. Struktur das erhöhte Rk.-Vermögen der am Ende der Kette gelegenen CH_2 -Gruppen. Bzgl. Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Bull. Soc. chim. France [5] 3. 568—80. 1936.)

CORTE.

Vladimir Rasumovskij, *Elektronentheorie und organische Chemie*. V. *Beziehungen zwischen der Struktur, der Reaktionsfähigkeit und der Polymerisationsfähigkeit organischer Verbindungen*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Vf. zeigt, daß die Beziehungen, die zwischen der Struktur organ. Verbb. u. dem Paarungsgrad der Elektronen bestehen, nicht nur die Zugänglichkeit für Rkk. bestimmen, sondern auch die Fähigkeit aller organ. Verbb. zur Polymerisation. Infolgedessen müssen alle Ursachen, die eine Änderung des Paarungsgrades der Elektronen hervorrufen, gleichzeitig eine Änderung der Polymerisationsfähigkeit der organ. Verbb. bewirken, so daß der Paarungsgrad der Elek-

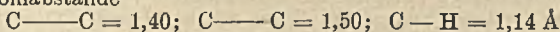
tronen als Hauptkriterium bei der Synth. hochpolymerer Verb. dienen kann. Bzgl. Einzelheiten der vom Vf. durchgeführten Überlegungen muß auf das Original verwiesen werden. (Bull. Soc. chim. France [5] 3. 798—817. 1936.) CORTE.

P. A. Small und J. H. Wolfenden, *Struktur des Formations*. SARKAR u. RAY (C. 1936. II. 1879) haben angenommen, daß das Formation beim Auflösen die prototrope Umwandlung (nebenst.) erleidet; demnach sollte



der H im Formation sehr schnell mit Deuterium in schwerem W. ausgetauscht werden. Dagegen fanden Vf. u. andere Autoren, daß der Austauschprozeß zwischen Formation u. schwerem W. nur äußerst langsam stattfindet; mit K-Formiat in neutraler Lsg. betrug der Austausch in 8 Tagen bei 100° erst 8%, durch Anwesenheit von Alkali wird der Austausch beschleunigt. Es scheint daher, daß die prototrope Umwandlung entweder ausschließlich intramol. u. nicht intermol. verläuft (doch ist dies sehr unwahrscheinlich) oder überhaupt nicht stattfindet. Fernerhin ist zu erwarten, daß ein Ion der Struktur, wie sie von SARKAR u. RAY angenommen worden ist, eine beträchtliche Säuredissoziationskonstante aufweist. Da nun die OH-Gruppe von Phenol u. selbst die der Zucker in schwerem W. einen schnellen Austausch zeigen, so bietet der langsame Austausch des Formations ein weiteres Argument gegen die von SARKAR u. RAY vorgeschlagene Struktur des Formations. (Nature [London] 137. 781. 9/5. 1936. Oxford, Balliol u. Trinity Colleges.) CORTE.

Patrick L. F. Jones, *Die Struktur des Benzolmoleküls und einiger seiner Methyl-derivate*. Um zu beweisen, daß das Molekül des Bzl. sowie das der einfachen Methyl-deriv. in der Dampfphase eben ist u. daß der Kern eine reguläre hexagonale Struktur besitzt, u. um möglichst genaue Werte für die Atomabstände in diesen Verb. zu erhalten, hat Vf. die Dämpfe von Hexamethylbenzol, Mesitylen, p-Xylol u. Bzl. mit Hilfe der Elektronenbeugungsmeth. untersucht. Die Maxima u. Minima der so erhaltenen Kurven liegen an Punkten, die gut mit denen aus theoret. (unter Verwendung der Atomabstände



aromat. aromat. aromat. aliph. aromat.

u. unter der Annahme eines ebenen Mol. mit einer regulären hexagonalen Struktur für den Bzl.-Kern) konstruierten Kurven übereinstimmen. (Trans. Faraday Soc. 31. 1036—39. 1935. London, Univ. u. Imperial Chemical Industries Ltd.) CORTE.

Wilhelm Huntenburg, *Ist die Methylgruppe am Benzolkern positiv oder negativ?* ROSENMUND (C. 1936. I. 2325) hat versucht, die Lehren von der elektr. Auffassung der organ. Moll. für die Erklärung pharmakol. Wrkgg. nutzbar zu machen u. hat unter anderem angenommen, daß eine an einem Benzolkern befindliche CH₃-Gruppe als positiv in dem Sinne anzusehen ist, daß sie nach dem Gesetz der abwechselnden Polaritäten das mit ihr verbundene C-Atom negativieren soll. Dagegen zeigt Vf., daß der Substituent CH₃ am Benzolkern zwar als Ganzes betrachtet positiv gegenüber dem Kern ist, daß aber das Methyl-C-Atom gegenüber dem α-C-Atom negativ ist. Ganz unabhängig von jeder theoret. Deutung ist schon die Tatsache nicht mit den ROSENMUNDschen Annahmen vereinbar, daß die OCH₃-Gruppe sich in jeder Beziehung der CH₃-Gruppe entsprechend verhält. Trotzdem hält Vf. die von ROSENMUND angebahnte Anwendung der Theorie der abwechselnden Polaritäten auf Probleme der Arzneimittelwrkgg. für aussichtsreich. Auch die Annahme, daß die wirksamsten Stoffe die stärkste Polarität besitzen müssen, erscheint plausibel. Einen Schlüssel für die Erklärungen der Wrkgg. der von ROSENMUND angeführten Kresolätherlactone liefert vielleicht das Gesetz der abwechselnden Polaritäten der Bindungen. Da zwischen *n* miteinander in gerader Kette verbundenen Atomen *n* — 1 Bindungen bestehen, kommt man in bezug auf die Bindungen stets dann zur Übereinstimmung der Polaritäten, die von 2 Punkten aus geregelt werden, wenn man in bezug auf die Atome nicht zur Übereinstimmung gelangt u. umgekehrt. Bzgl. weiterer Einzelheiten vgl. Original. (J. prakt. Chem. [N. F.] 145. 229—34. 25/5. 1936. Regensburg.) CORTE.

R. Kremann, *Die Erforschung der Bindungsverhältnisse des Benzols mittels physikalischer Methoden*. Vf. gibt eine Übersicht der physikal. Eigg., die mit genügendem Gewicht zur Erforschung der Konst. des Bzl. herangezogen werden können (Mol.-Vol., Verbrennungs- u. Bldg.-Wärmen, Mol.-Refr., Raman- u. Ultrarotspektren). Diese Eigg. deuten auf die Ausgeglichenheit der Bzl.-Formel hexagonaler Symmetrie u. nicht auf die starre Kekuléformel mit trigonaler Symmetrie hin. (Naturwiss. 24. 632—35. 2/10. 1936. Graz.) CORTE.

E. M. Bruins, *Zur physikalischen Chemie der homologen Reihen*. Vf. leitet einige Formeln her, die in der mathemat. Behandlung des elektrost. Anteils der physikal.-chem. Effekte in homologen Reihen eine Zentralstelle einnehmen werden. Behandelt werden die wichtigsten Fälle eines Teilchens mit einem einzigen oder mit 2 Potentialpolen 1. Ordnung („Ladungen“). Die Berechnung ergibt, daß 1. der Einfluß einer exzent. Lage des Ladungsmittelpunktes mittels einer gewöhnlichen Potenzreihe der Exzentrizität dargestellt wird; 2. der Einfluß eines Bipols (einander gleiche Ladungen) nur die geraden Potenzen der Bipollänge (Abstand der Ladungen) enthält; 3. der Einfluß eines Dipols (einander entgegengesetzte Ladungen) nur die ungeraden Potenzen der Dipollänge enthält. Die physikal.-chem. Eig. hängen also für jeden der 3 Typen in wesentlich anderer Weise von der Ordinalzahl der Homologen ab. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55. 419—20. 15/6. 1936. Amsterdam.)

CORTE.

Bawa Kartar Singh und Sheonath Prasad, *Die physikalische Identität von Enantiomeren*. II. (I. vgl. C. 1936. I. 1844.) Die stabile u. die instabile Form des l-Isonitrosocamphers, sowie die, wahrscheinlich stabile, rac. Form wurden neu dargestellt. Die opt. Rotationsdispersion der beiden Modifikationen des d- u. des l-Isonitrosocamphers in Bzl-, Chlf.- u. A.-Lsg., sowie der Na-Salze der beiden stabilen Formen in W.-Lsg. wurden für eine Anzahl Linien verschiedener Wellenlänge bestimmt. Der Wert der Rotationskonstanten ist für die instabile Form niedriger als für die stabile. Die Enantiomeren verhalten sich in bezug auf die Rotationsdispersion gleichartig. Dagegen unterscheiden sie sich scharf in der physiol. Wrkg. Das Na-Salz des d-Isonitrosocamphers in W.-Lsg. erniedrigt den Blutdruck, verlangsamt die Herzstätigkeit, erhöht den Muskeltonus des isolierten Herzens, hemmt den Coronarkreislauf. Das Na-Salz der l-Form wirkt entweder schwächer als die d-Form, oder überhaupt nicht, während die d,l-Form prakt. unwirksam ist. Aus dem physiol. Verh. schließt Vf., daß das Na-Salz der rac. Form keine Mischung, sondern eine Verb. der beiden akt. Komponenten ist.

Versuche. d-Isonitrosocampher. 8,5 g Na in 250 ccm absol. Ä. werden allmählich mit 54 g Campher unter Eiskühlung versetzt u. zur Lsg. 45 g Amylnitrit in kleinen Portionen zugegeben. Diese u. die folgenden Operationen werden im Halbdunkel ausgeführt. 1—2 Stdn. stehen lassen, Eiswasser zugeben, wss. Schicht abtrennen, mit Ä. waschen, Luft durchleiten. Bei 0° 72 ccm 20%ig. Essigsäure unter Schütteln langsam zugeben. Gelben Nd. mit Eiswasser, eiskalter verd. Essigsäure, Eiswasser waschen. F. 112—113° = instabile Form. Filtrat mit überschüssigem Eg. versetzen. Weißen Nd. trocknen, schmelzen, aus 20%ig. Essigsäure umkristallisieren. Farblose Nadeln, F. 152° = stabile Form. — l-Isonitrosocampher. Darst. wie d-Form, aus l-Campher. Stabile Modifikation: F. 152°, instabile: F. 114°. Na-Salz von d- u. l-Isonitrosocampher. Gelbe, hygroskop. Krystalle. d,l-Isonitrosocampher. Darst. wie akt. Formen, aus rac. Campher. F. 108°. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. 3. 586—93. Juni 1936. Patna, Science College.)

BECKMANN.

S. S. Nametkin und L. N. Abakumowskaja, *Hydropolymerisation, ein neuer Typus der Polymerisation von Äthylenkohlenwasserstoffen unter dem Einfluß von Schwefelsäure*. Vf. hat früher (vgl. C. 1933. II. 51) am Cyclohexen bei der Einw. 96%ig. H₂SO₄ eine in gleichzeitiger Polymerisation u. Hydrierung bestehende Umwandlung beobachtet. In vorliegender Arbeit wird über das Verh. von Isobutylen, Amylen, Kp. 35 bis 37°, Isopropyläthylen u. Caprylen gegenüber starker H₂SO₄ berichtet. Es zeigte sich, daß die Hydropolymerisation, d. h. die Bldg. hydrierter Polymerisationsprodd. unter dem Einfluß von H₂SO₄, eine allgemeine Rk. der Äthylen-KW-stoffe ist u. stets begleitet wird von einer Dehydropolymerisation, die zur Entstehung stark ungesätt., leicht in asphaltähnliche Stoffe übergehender Verb. führt, welche den Wasserstoff für die Hydrierungsrk. liefern. Obgleich es bisher nicht gelungen ist, das Gemisch der Hydropolymerisationsprodd. in Individuen zu zerlegen u. Einblick in ihre Konst. zu erhalten, konnte doch bezüglich des Mechanismus der Rk. festgestellt werden, daß zwischen Polymerisation u. Hydrierung ein bestimmter Zusammenhang besteht, derart, daß die im ersten Stadium der Rk. entstehenden ungesätt. Polymeren im zweiten Stadium der Hydrierung unterliegen. Es wurde nämlich beobachtet, daß mit zunehmender Einw.-Dauer der H₂SO₄ die Menge der ungesätt. Polymeren bei gleichbleibender Gesamtausbeute an Polymerisationsprodd. abnahm, dagegen zunahm mit steigendem Mol.-Gew., sowohl des Ausgangs-KW-stoffs wie der Endprodd. des Prozesses. Die ungesätt. Polymeren sind demnach Zwischenstufen der Rk., u. ihre Hydrierbarkeit nimmt mit wachsendem Mol.-Gew. ab. Endlich konnten durch nachträgliche Hydrierung

von ungesätt. nach BUTLEROW polymerisierten KW-stoffen Körper erhalten werden, die mit den Hydropolymerisationsprodd. der gleichen KW-stoffe ident. waren.

Versuche. Die KW-stoffe wurden, wenn fl., tropfenweise in das 3-fache Volumen H_2SO_4 , D. 1,84, eingerührt, wenn gasförmig, unter Kühlung in die Säure geleitet. Das Rk.-Prod. wurde neutral gewaschen u. fraktioniert. — 1. *Hydropolymerisation des Isobutylen*. *Hydrodimere Verb.*, C_8H_{18} , Kp.₇₇₀ 106,4—108,6°; D.₂₀⁴ 0,6979; $n_D^{20} = 1,3954$; M R = 39,23. — Vergleichspräparat (durch Polymerisation von Isobutylen nach BUTLEROW u. nachfolgende Hydrierung über platinierter Kohle bei 200°): Kp.₇₄₀ 104—106°; D.₂₀⁴ 0,7036; $n_D^{20} = 1,3976$. — *Hydrotrimere Verb.*, $C_{12}H_{28}$, Hauptprod., Kp.₇₄₈ 177—179°; D.₂₀⁴ 0,7494; $n_D^{20} = 1,4215$; M R = 57,62. — Vergleichspräparat (Darst. wie oben): Kp.₇₅₄ 178—181°; D.₂₀⁴ 0,7669; $n_D^{20} = 1,4342$; M R = 57,14. — *Hydotetramere Verb.*, $C_{16}H_{34}$ (mit 15% eines ungesätt. KW-stoffes $C_{10}H_{20}$), Kp.₇₄₆ 242 bis 246°; D.₂₀⁴ 0,7915; $n_D^{20} = 1,4430$; M R = 75,80. — *Hydropentamere Verb.*, $C_{20}H_{42}$; (mit 35,2% eines KW-stoffes $C_{20}H_{40}$), Kp.₁₀ 150—153°; D.₂₀⁴ 0,8087; $n_D^{20} = 1,4524$; M R = 94,03. — *Hydrohexamere Verb.*, $C_{24}H_{50}$ (mit 42,3% eines KW-stoffes $C_{24}H_{48}$), Kp.₂ 153—154,5°; D.₂₀⁴ 0,8201; $n_D^{20} = 1,4590$; M R = 112,80. — 2. *Hydropolymerisation von techn. Amylen*. Das Amylen, Kp. 35—37°, bestand hauptsächlich aus Trimethyläthylen u. symm. Methyläthyläthylen. *Hydrodimere Verb.*, $C_{10}H_{22}$ (mit 10,6% eines KW-stoffes $C_{10}H_{20}$), Kp.₇₅₅ 155—165°; D.₂₀⁴ 0,7357; $n_D^{20} = 1,4143$; M R = 48,31. — *Hydrotrimere Verb.*, $C_{15}H_{32}$ (mit 20% eines KW-stoffes $C_{15}H_{30}$), Kp.₇₅₀ 240—243°; D.₂₀⁴ 0,7850; $n_D^{20} = 1,4442$; M R = 71,85. — *Hydotetramere Verb.*, $C_{20}H_{42}$ (mit 51,3% eines KW-stoffes $C_{20}H_{40}$), Kp.₁₀ 150—160°; D.₂₀⁴ 0,8126; $n_D^{20} = 1,4557$; M R = 94,40. — *Hydropentamere Verb.*, $C_{25}H_{52}$ (mit 57% eines KW-stoffes $C_{25}H_{50}$), Kp.₂ 158—165°; D.₂₀⁴ 0,8240; $n_D^{20} = 1,4628$; M R = 117,74. — *Hydrohexamere Verb.*, $C_{30}H_{62}$, Kp.₂ 185 bis 195°; D.₂₀⁴ 0,8370; $n_D^{20} = 1,4665$; M R = 139,76. — 3. *Hydropolymerisation des Isopropyläthylens* [durch Behandlung von rohem, aus Isoamylalkohol hergestelltem Amylen mit verd. H_2SO_4 (2:1), Kp.₇₅₅ 21—23°; D.₁₅⁴ 0,6373; $n_D^{15} = 1,3750$]. *Hydrodimere Verb.*, $C_{10}H_{22}$, Kp.₇₃₉ 150—151°; D.₂₀⁴ 0,7244; $n_D^{20} = 1,4095$; M R = 48,58, besitzt vielleicht die Struktur $(CH_3)_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_3)_2$ (C. 1923. III. 669). *Hydrotrimere Verb.*, $C_{15}H_{32}$ (mit 1,3% eines KW-stoffes $C_{15}H_{30}$); Kp.₇₃₃ 240—245°; D.₂₀⁴ 0,7904; $n_D^{20} = 1,4417$; M R = 71,03. — *Hydotetramere Verb.*, $C_{20}H_{42}$ (mit 35,5% eines ungesätt. KW-stoffes); Kp.₂ 130—135°; D.₁₅⁴ 0,8208; $n_D^{15} = 1,4615$; M R = 94,47. — 4. *Hydropolymerisation des Caprylens* (durch Dehydratisieren von n-Octylalkohol über Al-Phosphat bei 360—370°; Kp.₇₄₁ 120—121°; D.₂₀⁴ 0,7177; $n_D^{20} = 1,4102$; M R = 38,75). Nach Zugabe des Caprylens zur H_2SO_4 wurde 5—6 Stdn. nachgerührt. — *Hydrodimere Verb.*, $C_{16}H_{34}$ (mit 19% eines KW-stoffes $C_{16}H_{32}$); Kp.₁₅ 130—140°; D.₂₀⁴ 0,7850; $n_D^{20} = 1,4400$; M R = 75,97. — Gemisch aus 72,5% eines ungesätt. Trimeren $C_{24}H_{48}$ u. 27,5% des Hydrotrimeren $C_{24}H_{50}$ des Caprylens: Kp.₁₄ 194—200° (hauptsächlich 197—198°); D.₂₀⁴ 0,8215; $n_D^{20} = 1,4598$; M R = 112,11. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 1166—76. 1936. Moskau, Akad. des Wiss. Inst. für mineral. Brennstoffe.) MAURACH.

Geoffrey Gee, *Die Kinetik von Polymerisationsprozessen*. Teil II. (I. vgl. C. 1936.

I. 2283.) Ergänzung u. Fortsetzung der Arbeit. Bei Polymerisationsrkk. können 3 Gruppen unterschieden werden: 1. Der ster. Faktor bestimmt die Kettenlänge. 2. Das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Wachstumsrkk. (Polymerisationsrkk.) zur Kettenstartrk. (Aktivierungsrkk.) ist so groß, daß die Kettenlänge durch die Desaktivierung (Kettenabbruch) bestimmt wird. 3. Dazwischenliegende Fälle, bei denen beide Mechanismen mitwirken. Vf. behandelt den Fall des Kettenabbruches durch spontane Desaktivierung (Fall 2), ferner des Kettenabbruches durch Zusammenstoß mit einem monomeren Molekül (Fall 3), zuletzt den Fall der partiellen Desaktivierung, bei dem sowohl der ster. Faktor, wie auch der Kettenabbruch für die Kettenlänge bestimmend sind (Fall 4). Der Kettenabbruch durch das Monomere ist von MELVILLE (C. 1936. II. 3076) bei der Photopolymerisation des Acetylen beobachtet worden. Das Ergebnis des Vf. ist mit dem Befund von MELVILLE in Übereinstimmung. Ein ähnlicher Mechanismus des Kettenabbruches wird von NORRIS u. CARRUTHERS (C. 1936. II. 3074) bei der therm. Polymerisation von Formaldehyd bei Ggw. von Ameisensäure angenommen. — Diskussion des Verlaufes der Reaktionsgeschwindigkeit u. der durchschnittlichen Kettenlänge. Wenn der Kettenabbruch die maßgebende Rk. ist (Fall 2), so verläuft die Polymerisation ohne Induktionsperiode. Die Rk. ist bei spontanem Kettenabbruch pseudobimolekular, die durchschnittliche Kettenlänge nimmt während des Reaktionsverlaufes ab; bei Kettenabbruch durch das Monomere

ist sie unimolekular u. die durchschnittliche Kettenlänge ist konstant. Wenn Kettenabbruch u. ster. Faktor bestimmend sind (Fall 4), so ist eine Induktionsperiode vorhanden u. die durchschnittliche Kettenlänge des Polymeren wächst. Der Anteil des Polymerisates, der vor Erreichen der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit erhalten wird (Induktionsperiode), wird um so kleiner, je mehr die Abbruchrk. an Bedeutung gewinnt; mit wachsendem ster. Faktor nimmt dieser Anteil zu. — Vf. behandelt kurz die Anwendung seiner Ableitungen auf Unterss. von DOSTAL u. MARK (C. 1936. I. 3662), GEE u. RIDEAL (C. 1936. I. 2283. II. 3015), WHITBY u. KATZ (C. 1928. I. 2821. 1932. I. 387), CHALMERS (C. 1934. I. 3721). (Trans. Faraday Soc. 32. 656—66. April 1936. Cambridge, Lab. Coll. Science.) KERN.

Geoffrey Gee und **Eric K. Rideal**, *Die Kinetik von Polymerisationsprozessen. Teil III. Die Wirkungen von Katalysatoren und Inhibitoren.* (II. vgl. vorst. Ref.) Die Wrkg. von Inhibitoren auf Polymerisationsrkk. wurde quantitativ von JEU u. ALYEA (C. 1933. II. 2936), TAYLOR u. VERNON (C. 1931. II. 1256) untersucht. Vff. behandeln die Wrkgg. von Inhibitoren auf die Polymerisationsgeschwindigkeit u. die Größe der entstehenden Polymeren im Falle des Kettenabbruches durch spontane Desaktivierung (Fall 2) u. durch das Monomere (Fall 3, vgl. vorst. Ref.). Die Annahme, daß die Reaktionsgeschwindigkeit u. die Kettenlänge im selben Verhältnis vermindert werden, trifft nicht genau zu, gilt aber in guter Näherung für den Reaktionsbeginn. — Für die Einw. von Katalysatoren auf Polymerisationsrkk. werden 2 Möglichkeiten diskutiert: 1. Der Katalysator erzeugt neue Kettenzentren [DOSTAL u. MARK, CONANT u. PETERSON (Polymerisation von Isopren u. Butyraldehyd, C. 1930. II. 373. 1932. I. 2705), DUNSTAN u. IPATIEFF (Polymerisation von Propylen mit H_3PO_4 , C. 1936. II. 3075), NORRISH u. CARRUTHERS (Polymerisation von CH_2O bei Ggw. von Ameisensäure, C. 1936. II. 3074)]. Doch kann dieser Mechanismus die experimentellen Befunde nicht genügend erklären, z. B. den Einfluß des Katalysators auf die Kettenlänge, da die akt. Endgruppe dieselbe ist wie bei der Polymerisation ohne Katalysator. Styrol gibt bei spontaner Polymerisation Hochmolekulare, kann aber mit Katalysatoren in Distyrol umgewandelt werden (STOBBE u. POSNJAK); dagegen liefert Dimethylketen bei spontaner Polymerisation ein Dimeres, mit bestimmten Katalysatoren aber Kettenpolymere [STAUDINGER u. BRUSON, Liebigs Ann. Chem. 447 (1926). 110]. Auch die Formulierungen von ABKIN u. MEDVEDEV (C. 1936. II. 3076) für die Polymerisation von Butadien mit Na sind nicht befriedigend, da schrittweise Polymerisation unter Wanderung des Katalysators an das akt. Kettende keine sehr hochmolekularen Prodd. liefert (CHALMERS, C. 1934. I. 3721). Vff. nehmen deshalb für die Katalysatorwrkg. eine Komplexbildung an. 2. Der Katalysator bildet mit dem polymerisierenden Stoff instabile Komplexe; ist die Lebensdauer dieser Komplexe sehr kurz, so resultiert der vorhergehende Fall; ist die Assoziationszeit lang, so kann der Katalysator an der akt. u. wachsenden Stelle wirken. Vff. behandeln diesen Fall u. finden, daß ihre Berechnungen die experimentellen Beobachtungen über Reaktionsgeschwindigkeit u. Molekülgröße wiedergeben können. (Trans. Faraday Soc. 32. 666—74. April 1936. Cambridge, Lab. Coll. Science.) KERN.

H. Marck, *Untersuchung von konzentrierten Lösungen hochpolymerer Stoffe. Bestimmung des Molekulargewichts mit Hilfe der Ultrazentrifuge.* (Russ.-dtsh. Nachr. Wiss. Techn. [russ.: Russko-germanski Westnik Nauki i Techniki] 1935. Nr. 11. 19 bis 23.) HANNS SCHMIDT.

H. Marck, *Viscosität hochpolymerer Stoffe.* (Russ.-dtsh. Nachr. Wiss. Techn. [russ.: Russko-germanski Westnik Nauki i Techniki] 1935. Nr. 11. 23—26.) HANNS SCH.

H. Marck, *Teilchengröße und -form in Lösungen hochpolymerer Stoffe.* (Russ.-dtsh. Nachr. Wiss. Techn. [russ.: Russko-germanski Westnik Nauki i Techniki] 1935. Nr. 11. 27—30.) HANNS SCHMIDT.

W. Philippoff, *Zum Viscositätsproblem bei organischen Hochpolymeren.* Kurzes Vortragsref. (vgl. C. 1936. II. 3301. 3409). (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42. 691. Sept. 1936. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. für Chemie.) KERN.

G. V. Schulz, *Über osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an Hochmolekularen.* Kurzes Vortragsref. (Vgl. C. 1936. II. 3526.) (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42. 692. Sept. 1936. Freiburg i. Br., Univ.) KERN.

A. Dobry und **A. Schwob**, *Osmotischer Druck und Viscosität der Polystyrole.* Vff. messen den osmot. Druck u. die Viscosität von 2 hochmolekularen Polystyrolfraktionen eines techn. Polystyrols in Chlf., Bzl., Tetralin, CS_2 , CCl_4 , Dioxan, Pyridin in Abhängigkeit von der Konz. (bis 1,60%). Der Einfluß der Konz. auf den osmot.

Druck ist bei Polystyrolen ebenso groß wie bei kolloiden Elektrolyten u. wird auf den kolloiden Zustand zurückgeführt. Der Grenzwert des osmot. Druckes P/c ist innerhalb der Fehlergrenze (wie bei den Celluloseacetaten, vgl. C. 1936. II. 984) unabhängig vom Lösungsm. u. für beide Fraktionen ungefähr gleich. Hieraus errechnet sich ein Mol.-Gew. von $720\,000 \pm 100\,000$. Die beiden Fraktionen unterscheiden sich aber in ihrer spezif. Viscosität. Dies steht nach der Meinung der Vff. in Übereinstimmung mit Beobachtungen von STAUDINGER (C. 1936. I. 3121), daß Polystyroler gleicher Viscosität verschiedene osmot. Mol.-Geww. haben können. (Bull. Soc. chim. France [5] 3. 1790—94. Okt. 1936. Paris, Inst. de Biologie. Phys.-chem. Lab. Duclaux.) KERN.

R. Signer, *Die Strömungsdoppelbrechung verschieden stark verzweigter Polystyrole*. (Vgl. C. 1936. II. 3077.) STAUDINGER u. SCHULZ (C. 1936. I. 3121) fanden bei Polystyrolen, die durch Polymerisation von Styrol bei verschiedenen Temp. hergestellt wurden, daß zwischen der spezif. Viscosität u. dem osmot. Mol.-Gew. nicht wie bei Acetyl- u. Nitrocellulosen einfache Beziehungen bestehen. Die bei höheren Temp. hergestellten Polystyrolmoleküle sind verzweigt u. zeigen deshalb eine niedrigere spezif. Viscosität, als nach dem Viscositätsgesetz (C. 1932. I. 2828) aus dem osmot. Mol.-Gew. erwartet werden muß; aus den viscosimetr. u. osmot. Messungen kann ein Maß für den Verzweigungsgrad angegeben werden. Diese Anschauungen werden vom Vf. durch Unters. der Strömungsdoppelbrechung an 5 Polystyrolpräparaten von STAUDINGER u. SCHULZ nachgeprüft. Die Messung der Doppelbrechung u. des Auslöschwinkels bestätigt die Annahme verschieden stark verzweigter Polystyrole. Z. B. gibt ein stark verzweigtes Polystyrol (Verzweigungsfaktor 3,9) vom Mol.-Gew. 220 000 nur ca. 20% der Anisotropie eines wenig verzweigten Polystyrols (Verzweigungsfaktor 1,4) desselben Mol.-Gew. (Helv. chim. Acta 19. 897—99. 1/10. 1936. Bern. Univ.) KERN.

W. Kuhn, *Gestalt und Eigenschaften fadenförmiger Moleküle in Lösungen (sowie im elastisch-festen Zustande)*. Kurzes Vortragsref. (vgl. C. 1934. II. 3604. 1936. II. 3897). (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42. 692. Sept. 1936. Karlsruhe.) KERN.

Paul J. Flory, *Molekülgrößenverteilung in linearen Kondensationspolymeren*. Lineare Kondensationsprodd. entstehen durch intermolekulare Rkk. bifunktionaler Verb. (z. B. die Polyester von CAROTHERS, C. 1936. I. 3661). Für diese Polymerisationen ist im Gegensatz zu den Polymerisationsrkk. von Vinylverb. charakterist., daß bei jedem Reaktionsschritt wieder eine bifunktionelle Verb. höheren Mol.-Gew. entsteht. Vf. nimmt als wesentliche Voraussetzung an, daß die Reaktionsfähigkeit der funktionellen Gruppen unabhängig von der Molekülgröße ist; entsprechend wird für die rückläufige Rk. (Verseifung im Falle der Polyester) gleiche Reaktionsfähigkeit aller Bindungen angenommen. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein x -meres Molekül aus x Segmenten (reagierendes Molekül oder Radikal) gebildet wird, ist $\Pi_x = x \cdot p^{x-1} (1-p)^2$, wobei p der Verhältnisteil der Segmente ist, die zur Zeit t reagiert haben, u. als Reaktionsgrad bezeichnet wird. Hieraus ergibt sich Π_x als der Gewichtsanteil der x -meren Moleküle zur Zeit t , der Molanteil der x -meren Moleküle zu $P_x = p^{x-1} (1-p)$. Die beiden Funktionen werden für verschiedene Werte des Reaktionsgrades p diskutiert. Π_x zeigt ein Maximum, das für $p \rightarrow 1$ immer flacher wird. P_x zeigt kein Maximum; es existieren immer mehr monomere Moleküle als Moleküle einer bestimmten anderen Größe. — Im Anschluß an LANSING u. KRAEMER (C. 1935. II. 1178, vgl. ferner KERN, C. 1936. I. 307, SCHULZ, C. 1936. I. 3117) behandelt Vf. das Verhältnis der Durchschnittswerte der Mol.-Geww., die osmot. (M_n), viscosimetr. (M_w) (STAUDINGER) u. ultrazentrifugal (M_z) bestimmt werden; er findet für $p \rightarrow 1$ (wenn also der Reaktionsgrad groß ist), das Verhältnis $M_n : M_w : M_z = 1 : 2 : 3$. Für den Typ der hier betrachteten Polymeren wird eine abgeänderte Viscositäts-Mol.-Gew.-Beziehung angegeben. — Die Kondensation von nichtäquivalenten Mengen zweier bifunktionaler Verb. führt zu einer Molekülgrößenverteilung, die der oben behandelten ähnlich ist. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1877—85. 9/10. 1936. Wilmington, Del. Du Pont de Nemours u. Co.) KERN.

W. Lotmar und K. H. Meyer, *Über den Feinbau des kristallisierten Kautschuks*. MARK u. v. SUSICH (C. 1929. I. 452) nahmen für gedehnten Kautschuk eine rhomb. Elementarzelle an. Auf Grund neuer Röntgendiagramme (Ni-gefilterte $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) von gedehntem Kautschuk bestimmen Vff. mit Hilfe der graph. Auswertungsmethode von SAUTER (C. 1933. I. 1573. 2915) eine monokline Elementarzelle des Kautschuks: $a = 8,54 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $b = 8,20 \pm 0,05 \text{ \AA}$ (Faserachse), $c = 12,65 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $\beta = 83^\circ 20'$, die alle Interferenzen wiedergibt. Die Dichte des gedehnten, kristallisierten Kautschuks wird in Übereinstimmung mit MARK u. v. SUSICH zu 0,965 ge-

funden; aus ihr ergibt sich eine Zahl von 7,6 Isoprenresten pro Elementarzelle, während MARK u. v. SUSICH 7,1 fanden. Die auch jetzt noch vorhandene Abweichung von 8 Isoprenresten, die als die richtige angenommen wird, beruht vermutlich auf einer lockeren Textur der sehr kleinen Krystallite. Es ziehen 4 Hauptvalenzketten durch den Elementarkörper. Als wahrscheinliche Raumgruppe ergibt sich C_{2h}^5 . Während MARK u. v. SUSICH ein ebenes Modell für die C-Kette des Kautschukmoleküls annehmen, erteilen Vff. derselben eine räumliche Gestalt; die Ketten besitzen die Symmetrie einer zweizähligen Schraubenachse, sie haben einen Drehsinn. Stereoisomere Rechts- u. Linksketten bilden im krystallisierten Kautschuk ein molekulares Razemat. Im amorphen Zustand ist diese Stereoisomerie wegen der freien Drehbarkeit nicht vorhanden; sie entsteht erst durch die Krystallisation. (Mh. Chem. 69. 115—24. Okt. 1936. Genf, Univ. Lab. f. anorgan. u. organ. Chem.) KERN.

H. Staudinger, *Über die makromolekulare Chemie*. 143. Mitt. über hochpolymere Verbindungen. (142. vgl. C. 1936. II. 3080.) Zusammenfassender Vortrag vgl. C. 1936. I. 747. 3116. Niedermolekulare u. makromolekulare Chemie. — Konstitutionsaufklärung makromolekularer Stoffe. — Best. des Mol.-Gew. von Hochpolymeren. Als Beispiele gibt Vf. neue osmot. u. viscosimetr. Mol.-Gew.-Bestst. an 4 polymerhomologen Nitrocellulosen (12,2% N, Mol.-Gew. 50 000—443 000) in Aceton, 5 Cellulosetriacetaten (Mol.-Gew. 36 000—106 000) in Chlf. u. m-Kresol, 4 Stärken (Mol.-Gew. 30 000—152 000) in Formamid, 6 Stärketriacetaten (Mol.-Gew. 45 000 bis 275 000) in Chlf., die das Viscositätsgesetz (C. 1932. I. 2828) bestätigen. Die K_m -Konstante der Cellulose wird zu $5 \cdot 10^{-4}$ bestimmt; für die nicht abgebaute Baumwollcellulose ergibt sich ein Mol.-Gew. von 324 000 (Polymerisationsgrad 2000, Kettenlänge 10 300 Å). Die Makromoleküle des Kautschuks besitzen ähnliche Dimensionen (Mol.-Gew. 136 000, Polymerisationsgrad 2000, Kettenlänge 8000 Å). Mol.-Gew.-Bestst. durch die Endgruppenmethode an Polyoxymethylenen u. Polyäthylenoxyden. — Darst. der makromolekularen Stoffe. Kettenrk. von Styrol; Butadienpolymerisation; Polykondensation. — Physikal. Eig. der makromolekularen Stoffe. Einteilung der Kolloide in Sphäro- u. Linearkolloide, C. 1936. I. 747. Makromolekülgitter. Eine besondere Eigentümlichkeit Hochmolekularer ist das Auftreten einer mikroskop. sichtbaren fibrillären Struktur. Eine solche Struktur zeigen vor allem auch quellende Cellulosefasern; zu ihrer Erklärung wurde bisher eine „Bio“-Struktur (Hesz, C. 1931. I. 1435; STAUDINGER, C. 1931. II. 2142) angenommen. Dieselbe Struktur zeigen nun auch Fasern von Polyoxymethylen u. Polyäthylenoxyd, u. zwar um so ausgeprägter, je höher der Polymerisationsgrad ist. Die Bldg. von feinsten krystallinen Fibrillen ist also als makromolekulares Phänomen anzusprechen. Die Unters. in kurzwelligem Licht bei starken Vergrößerungen ergibt eine immer feinere Aufteilung in Fibrillen. Vf. vermutet, daß diese Aufteilung sich im submikroskop. Gebiet fortsetzt u. vielleicht erst beim Makromolekül endet. Wirkungsbereich der Fadenmoleküle, Sol- u. Gellsg., Grenzkonz. (C. 1932. I. 2828), Abweichungen vom HAGEN-POISEUILLESchen Gesetz, heteropolare Molekülkoll. — Chem. Verh. der Makromoleküle. Vf. unterscheidet drei Reaktionsmöglichkeiten für Hochmolekulare. 1. Überführung von polymerhomologen in polymeranaloge Prodd. (unter Erhaltung der Molekülgröße). Als neue Beispiele gibt Vf. die Acetylierung einer polymerhomologen Reihe von Cellulosen (Polymerisationsgrade 260—1215) in polymeranaloge Cellulosetriacetate u. deren Verseifung zu Cellulosen an; ferner die Acetylierung einer polymerhomologen Reihe von Stärken (Polymerisationsgrade 185—940) zu polymeranalogen Stärketriacetaten, sowie die Verseifung der Triacetate zu Stärken u. die Überführung der Stärketriacetate in polymeranaloge Methyläther. Bei all diesen Umsetzungen bleibt die Molekülgröße erhalten. 2. Chem. Rkk. auf Grund der Endgruppen. Polyoxymethylene. Abbau von Fadenmolekülen, z. B. die oxydative „Mittenspaltung“ von Kautschuk. 3. Chem. Veränderungen, an denen nur einzelne Grundmoleküle der Makromoleküle beteiligt sind. Polymerisation von Styrol u. Divinylbenzol. Unbegrenzt u. begrenzt quellbare Molekülkoll. — Ausblicke. Aufbau der lebenswichtigen Eiweißmoleküle. (Angew. Chem. 49. 801—13. Freiburg i. Br., Univ.) KERN.

E. Angelescu und **C. Eustatiu**, *Beitrag zum Studium einiger flüssiger binärer Systeme, in denen sich Verbindungen bilden*. Vff. untersuchen folgende bin. fl. Systeme, die sämtlich gemeinsam haben, daß die eine Komponente ein arom. Amin u. die andere Komponente eine aliph. Säure ist, bei 25°: 1. o-Toluidin-Ameisensäure, 2. o-Toluidin-Essigsäure, 3. o-Toluidin-Propionsäure, 4. o-Toluidin-Buttersäure, 5. m-Toluidin-Ameisensäure, 6. m-Toluidin-Essigsäure, 7. m-Toluidin-Propionsäure,

8. m-Toluidin-Buttersäure, 9. Anilin-Essigsäure. Für sämtliche Systeme ergeben sich Vol.-Kontraktionen, die bis zu 50% erreichen können. Die Kurven, welche die Abhängigkeit der Vol.-Kontraktion von dem % Geh. desamins in der Mischung darstellen, besitzen ein sehr deutliches Maximum. Die Zus. der Mischung, bei der das Maximum der Vol.-Kontraktion liegt, ist abhängig von dem jeweils untersuchten Syst., entspricht aber in allen Fällen einem Säureüberschuß. Die Vol.-Kontraktion kann mit folgender Interpolationsformel, $\varphi = K \cdot x^\alpha \cdot (1-x)$ berechnet werden, wobei K u. α Konstanten sind. Die Formel stimmt besonders in der Nähe des Maximums mit den experimentellen Werten gut überein, für Mischungen mit hohem Amingeh. zeigt sie gelegentlich jedoch nennenswerte Abweichungen. Aus dieser Interpolationsformel wird die nachstehende Formel zur Berechnung der Molvoll. sämtlicher Mischungen entwickelt: $V = [xV_1 + (1-x)V_2] \cdot [1 - K \cdot x^\alpha (1-x)]$. Auch die Zähigkeit der untersuchten Systeme in Abhängigkeit vom Amingeh. zeigt in der graph. Darst. deutliche Maxima. Der Zähigkeitswert im Maximum kann das 6–7-fache der Zähigkeit der zäheren Komponente, das 15-fache der Zähigkeit der leichter fl. Komponente betragen. Das Maximum ist für die Säuren mit niedrigerem Mol.-Gew. ausgeprägter. Vff. zeigen, daß das Maximum der Zähigkeit mit Hilfe der Formel von MC LEOD berechnet werden kann u. daß es zur stärker assoziierten Komponente hin verschoben ist. — Die Eigg., die von der Oberflächenspannung abhängen (molekulare Oberflächenenergie, Parachor) zeigen Abweichungen von der additiven Regel. Die Oberflächenenergie hängt von der Vol.-Kontraktion ab, deren Einfl. jedoch durch einen numer. Faktor, der von der Natur der gemischten Substanzen abhängt u. um so größer ist, je mehr C-Atome das Säuremol. enthält, variiert wird. Für die Oberflächenenergien erhalten Vff. die Formel: $\sigma \cdot V^{2/3} = [\sigma_1 V_1^{2/3} x + \sigma_2 V_2^{2/3} (1-x)] (1-K\varphi)$. Für die Berechnung des Parachors, für den ein ähnlicher Korrekturfaktor angebracht werden muß, verwenden Vff. die Formel: $P = [P_1 x + P_2 (1-x)] (1-K\varphi)$. Der Wert von K hängt in beiden Fällen von der Zahl der C-Atome im Säuremol. ab u. ist um so größer, je größer capillarakt. die Säure ist, d. h. die Abweichungen des Parachors u. der mol. Oberflächenenergien in Systemen, die einen in bezug auf die Oberflächenspannung der Mischung akt. Bestandteil enthalten, rühren nicht nur von der Vol.-Kontraktion, sondern auch von Adsorptionserscheinungen her, bei denen sich der Bruchteil der akt. Moll. in der Oberfläche vergrößert. Der Einfl. der Adsorptionserscheinungen ist um so größer, je wirksamer die Säure auf die Oberflächenspannung der Mischung ist u. damit wird auch die Korrektur des Einfl. der Vol.-Kontraktion größer. — Im letzten Teil der Arbeit wird über die Beziehung zwischen Mol.-Refr. bzw. Brechungsindex u. Mischungsverhältnis an den untersuchten Systemen berichtet. Während die Mol.-Refr. der Mischungen fast additiv sind, zeigen die Brechungsindices Abweichungen von dieser Regel, u. zwar liegt das Maximum der Abweichung ungefähr bei einem Verhältnis von 1 Mol. Amin zu 2 Moll. Säure. (Z. physik. Chem. Abt. A 177. 263–76. Sept. 1936. Bukarest, Univ., Inst. f. Agrikulturchem.)

E. HOFFMANN.

Konstanty Hrynakowski und Marja Szymt, *Die Gleichgewichtsverhältnisse fest-flüssig in Systemen organischer Komponenten. V. Die Systeme der drei Stellungs-isomeren, ortho-, meta- und para-Aminophenol.* (IV. vgl. C. 1936. II. 3293.) Vff. nehmen die Kristallisationsdiagramme von o- u. m-Aminophenol, o- u. p-Aminophenol, m- u. p-Aminophenol u. von o-, m- u. p-Aminophenol auf, um eventuell aus der Unters. der Gleichgewichtsverhältnisse fest-fl. Aufschluß über die ster. Behinderung der Aktivität der Gruppen in den einzelnen Komponenten zu erhalten. — Die Ergebnisse: 1. *Das Zweistoffsystem o-Aminophenol-p-Aminophenol:* Die beiden Komponenten bilden miteinander ein Eutektikum bei 146,8° u. 43,0 Mol-% p-Aminophenol. Die beiden Komponenten bilden prakt. ideale Lsgg. Die Abweichungen der berechneten Aktivitätskoeff. dieses Syst. von 1 (dem Normalwert für ideale Lsgg.) sind minimal. Aus der Gleichung für nichtassozierte Substanzen: $(M \cdot Q)/T = \text{konst.} = 13,5$ werden die Schmelzwärmen von o-Aminophenol zu 6,084 kcal/Mol, von p-Aminophenol zu 6,172 kcal/Mol u. von m-Aminophenol zu 5,346 kcal/Mol berechnet. — 2. *Das System o-Aminophenol-m-Aminophenol:* Die Komponenten bilden ein Eutektikum der Zus. 81,5 Mol-% m-Aminophenol u. 110,7°. In diesem Syst. wächst der Aktivitätskoeff. deutlich mit zunehmender Konz. von m-Aminophenol in der Lsg. — 3. *Das System p-Aminophenol-m-Aminophenol:* Die Komponenten bilden miteinander eine unkongruent schm. Verb. der Zus. 1 Mol p-Aminophenol-1 Mol m-Aminophenol. Diese Additionsverb. weist einen Umwandlungspunkt bei 125,4° u. 71,0 Mol-% m-Aminophenol

auf. Die Umwandlung neigt stark zu Unterkühlungen, vor allem bei höheren Konz. der Verb. Das Eutektikum entspricht 87,0 Mol-% m-Aminophenol. Die Schmelztemp. des eutekt. Gemisches liegt bei 111,8°. — 4. *Das Dreistoffsystem o-, m- u. p-Aminophenol*: Das Dreistoffsystem enthält ein Peritektikum der Zus. 20,5 Mol-% o-, 21,5 Mol-% p- u. 58,0 Mol-% m-Aminophenol. Es schm. bei 104,5°. Als weiteres Charakteristikum dieses Systems geben Vff. ein Eutektikum der Zus. 19,0 Mol-% o-, 16,6 Mol-% p- u. 64,5 Mol-% m-Aminophenol an. Es schm. bei 101,2°. — 5. *Über die gegenseitige Beeinflussung der Substituenten in stellungsisomeren bisubstituierten Benzolen*, als deren Vertreter hier die Aminophenole untersucht wurden, kommen Vff. zu folgenden Schlüssen: Bei o-Substitution hebt sich die gegenseitige Affinität der Amino- u. der Hydroxylgruppe teilweise auf. Im Syst. von o- mit p-Aminophenol weisen die Moll. fast gar keine Attraktionskräfte nach außen hin auf (Bldg. von idealen Lsgg.). Bei m-Aminophenol dagegen ist die Affinität der akt. Gruppen am wenigsten geschwächt, wie aus der Bldg. der unkongruent schm. Verb. mit p-Aminophenol hervorgeht. Allerdings läßt sich aus der vorliegenden Unters. noch nicht mit Sicherheit angeben, welche der beiden Gruppen für die Bldg. der Verb. verantwortlich zu machen ist. In Analogie mit Unters.-Ergebnissen mit Benzidin u. Toluidin, in denen die Aminogruppe akt. ist, vermuten Vff., daß im m-Aminophenol die Anlagerung an die Hydroxylgruppe erfolgt. Im p-Aminophenol, welches die Additionsverb. mit m-Aminophenol bildet, ist somit in diesem Falle die Hydroxylgruppe weniger akt., ihre Attraktionskräfte sind gegenüber der Aminogruppe wesentlich schwächer. Im allgemeinen ist festzustellen, daß die Ergebnisse der therm. Analyse im Einklang mit den Messungen der elektr. Momente von bisubstituierten Benzolen stehen (vgl. STUART, Molekülstruktur, Berlin 1934). Während bei m- u. p-Derivv. das Moment jedes Substituenten durch den zweiten Substituenten nicht oder nur wenig geändert wird, treten bei o-Derivv. oft Abweichungen auf, die durch den gegenseitigen Einfl. der Substituenten bedingt sind. So wachsen auch hier die Attraktionskräfte in der Reihenfolge: o-Aminophenol, p-Aminophenol, m-Aminophenol. (Z. physik. Chem. Abt. A 177. 306—16. Sept. 1936. Poznan, Univ., Inst. f. pharmazeut. Chemie.)

E. HOFFMANN.

Frank Horvorka, Ralph A. Schaefer und Dale Dreisbach, *Das System Dioxan und Wasser*. Vff. bestimmen die D., die Oberflächenspannung u. den Gesamtdampfdruck für Dioxan-W.-Gemische wechselnder Zus. im Temp.-Intervall von 10—80°. — Dioxan ist in jedem Verhältnis mit W. mischbar, jedoch zeigen diese Mischungen große Abweichungen von dem Verh. idealer Lsgg. Dies kann damit erklärt werden, daß Dioxan eine nichtpolare, W. dagegen eine hochpolare Substanz ist. Besonders deutlich wird dies an der von Vff. aufgenommenen 25°-Isotherme für die partiellen Mol.-Voll. Die maximale Änderung des partiellen Mol.-Vol. von W. beträgt ungefähr 8⁰/₁₀, diejenige von Dioxan dagegen nur ca. 4⁰/₁₀. Die größten Abweichungen treten hier demnach im Gebiet niedriger Dioxankonz. auf. Hier ist auch der Partialdruck des W. abnorm hoch. Das Dioxan selbst weist ein Maximum des Dampfdruckes auf. Für die Gemische finden Vff. ein ausgeprägtes Maximum in der D.-Kurve bei 25°. — Die Brechungsindices der verschied. Lsgg. besitzen keinen maximalen Wert. Die Oberflächenspannung u. die Brechungsindices weichen stark von den für ideale Lsgg. berechneten Werten ab. — Es werden weiter die FF. im System Dioxan-W. bestimmt. Ein eutekt. Punkt liegt bei 15,2 Mol-% Dioxan u. —14,9°, in guter Übereinstimmung mit GILLIS u. DELAUNOIS (vgl. C. 1934. I. 3830). Der weitere Verlauf der FF.-Kurve bei höherem Geh. an Dioxan weicht dagegen von der von GILLIS u. DELAUNOIS ab, entspricht dagegen dem von BELL u. WOLFENDEN (vgl. C. 1936. I. 1786) berichteten. Es werden von Vff. Gründe angegeben, die diese Unstimmigkeiten erklärlich machen können. — Die Dampfdrucke des reinen Dioxan sind bei niedrigeren Temp. höher, bei höheren dagegen tiefer, als sie von HERZ u. LORENTZ angegeben sind (vgl. C. 1929. I. 2057). Sie werden jedoch im Temp.-Gebiet zwischen 10 u. 80° durch folgende Gleichung: $\log_{10} P \text{ (mm)} = -1933,8/T + 8,0588$ realisiert. Die EÖTVÖSCHE Konstante des Dioxans ist 2,11, der gefundene Parachorwert beträgt 205,7, der berechnete 202,1. Die Mol.-Refr. beträgt experimentell 21,678, nach LORENTZ u. LORENZ berechnet 21,690. (J. Amer. chem. Soc. 58. 2264—67. 5/11. 1936. Cleveland, O., Western Reserve Univ., Morleys Chem. Labor.)

E. HOFFMANN.

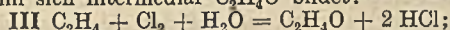
W. C. Vosburgh, Ira G. Newlin, Lucille A. Puette, Robert L. Peck und Robert Dick, *Das System Cadmiumoxalat-Kaliumoxalat-Wasser zwischen 20 und 30°*. Vff. bestimmen die im Gleichgewicht mit gesätt. Lsgg. von CdC₂O₄ u. K₂C₂O₄ in H₂O stabilen Bodenphasen im Temp.-Gebiet zwischen 20 u. 30°. Im Gleichgewicht mit Lsgg.,

die zwischen 2,3 u. 7,1% $K_2C_2O_4$ enthalten, bildet die Verb. $K_2Cd_3(C_2O_4)_4 \cdot x H_2O$ den stabilen Bodenkörper. Die Menge Krystallwasser x in dieser Verb. konnte von Vff. nicht exakt ermittelt werden. Es können aber wahrscheinlich in ihr bis zu 10 Moll. pro 1 Mol. der Doppelverb. enthalten sein. In Lsgg. mit einem Geh. an $K_2C_2O_4$ 7,1% bis herauf zu Lsgg., die an $K_2C_2O_4$ gesätt. sind, existiert dagegen das Doppelsalz $K_2Cd(C_2O_4)_2 \cdot y H_2O$ in fester Phase. Vff. geben an, daß y in der Größenordnung von 3—4 liegt u. daß ein Krystallwassergeh. von 3 Moll. wahrscheinlicher ist. Die Löslichkeit beider Doppelsalze in W. ist zwischen 20 u. 30° nur sehr gering. (J. Amer. chem. Soc. 58. 2079—80. 5/11. 1936. Durham, N. C., Duke Univ., Chem. Abt.) E. HOFFMANN.

W. C. Vosburgh, Kate Israel und Olive G. Birch, *Das System Nickeloxalat-Kaliumoxalat-Wasser bei 30°*. In ähnlicher Weise wie das Syst. Cadmiumoxalat-Kaliumoxalat-W. (vgl. vorst. Ref.) bestimmen Vff., welche festen Phasen im Gleichgewicht mit verschied. Lsgg. wechselnder Konz. von Nickeloxalat-Kaliumoxalat in W. stabil sind. Die Konz. von Kaliumoxalat steigt in den gesätt. Lsgg. von 2,26 bis 32,51 Gew.-%, die von Nickeloxalat von 0,08—6,81 Gew.-%. Im Gleichgewicht mit wss. Lsgg., die weniger als 12,5% Kaliumoxalat enthalten u. an Nickeloxalat gesätt. sind, existieren bei 30° als fester Bodenkörper feste Lsgg. von Nickeloxalat u. Kaliumoxalat. In Lsgg. mit mehr als 12,5% Kaliumoxalat bis herauf zu Lsgg., die an $K_2C_2O_4$ gesätt. sind, bildet das Komplexsalz $K_2Ni(C_2O_4)_2 \cdot x H_2O$ die stabile feste Phase. Die Menge Krystallwasser in diesem Doppelsalz ist nicht immer gleich, sie dürfte aber 4 Moll. auf 1 Mol. des Doppelsalzes betragen. Die restliche Menge W., die darüber hinaus manchmal analysiert wurde, führen Vff. als metastabil gebunden an. (J. Amer. chem. Soc. 58. 2282—83. 5/11. 1936. Durham, M. C. Duke Univ., Chem. Abt.) E. HOFFMANN.

Henri Moureu und Maurice Dodé, *Bemerkungen hinsichtlich des Bildungsmechanismus der Glykolmonochlorhydrine*. Nach FRAHM (C. 1931. I. 2602) soll die Bldg. von *Glykolchlorhydrin* durch Einw. von Cl u. W. auf Äthylen nicht auf Addition von zuerst gebildeter ClOH an das C_2H_4 beruhen, sondern auf Zerfall des ClOH in HCl u. O, Oxydation des C_2H_4 zu C_2H_4O u. Addition von HCl an letzteres. Wenn dies richtig ist, muß die Geschwindigkeit der Gesamtrk. I wesentlich von der der Rk. II abhängen:

I $C_2H_4 + Cl_2 + H_2O = C_2H_4(OH)Cl + HCl$; II $C_2H_4O + HCl = C_2H_4(OH)Cl$.
Vff. haben festgestellt, daß die Absorptionsgeschwindigkeit von C_2H_4 bei 0° durch 1000 ccm kräftig gerührtes W., in welches Cl derartig eingeleitet wird, daß kein $C_2H_4Cl_2$ auftritt, fast konstant ist, nämlich ca. 3 l pro Stde. Dadurch können ca. 200 Millimoll. HCl frei werden, wenn sich intermediär C_2H_4O bildet:



die Hälfte des HCl muß sofort durch Rk. II verschwinden. Ferner haben Vff. die Entw. der Acidität von 1000 ccm 0,1-n. HCl gemessen, in welchen etwas (0,05-n.) C_2H_4O gel. war. Es hat sich gezeigt, daß bei 0° in 1 Stde. nur 5 Millimoll. HCl verschwinden, während nach obigem 100 verschwinden sollten. Demnach ist die Geschwindigkeit der Rk. II bei schwachen Konz. neben derjenigen der Gesamtrk. I gering, u. während der ganzen Zwischenperiode müßten freies C_2H_4O u. ein HCl-Überschuß, entsprechend dem Vorherrschen der Rk. III, vorhanden sein. Die Verss. haben jedoch gezeigt, daß die durch Absorption von jedem Mol. C_2H_4 frei gesetzte HCl-Menge nie höher als 1 Mol. ist, in Übereinstimmung mit Rk. I. C_2H_4O kann somit kein Zwischenprod. sein. — Propen, Buten-(1) u. Isobuten reagieren mit Cl u. W. ebenso schnell wie Äthylen, dagegen Buten-(2) mindestens 20-mal langsamer. Vff. nehmen an, daß die Rk. eines Äthylen-KW-stoffs mit ClOH zwischen ionisierten Moll. stattfindet. KW-stoffe mit der Gruppe $>C:CH_2$ erleiden gleich starke, solche mit der Gruppe $-CH:CH-$ dagegen eine viel schwächere Ionisierung. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 203. 802—04. 26/10. 1936.) LINDENBAUM.

Yun-Pu Liu und Tien-Chi Wei, *Die Hydratisierungsgeschwindigkeit von Methyläthyläthylen in wässrigen Lösungen von Säuren*. Es wurden die Geschwindigkeiten gemessen, mit denen *Methyläthyläthylen* durch verd. HNO_3 (bei 25 u. 35°), H_2SO_4 , HCl, $HClO_4$, HBr, p-Toluolsulfonsäure, Oxalsäure u. Essigsäure bei 25° zum tert. Amylalkohol hydratisiert wird. Bei konstanter Ionenstärke ist die Hydratisierungsgeschwindigkeit in wss. HNO_3 sowohl bzgl. der Olefinkonz. als auch bzgl. der HNO_3 -Konz. erster Ordnung u. wird bei gegebener Säurekonz. durch Zusatz von KNO_3 erhöht. Die anderen untersuchten Säuren katalysieren die Hydratisierung ebenfalls, u. zwar nimmt der katalyt. Einfluß bei Verwendung 0,1-mol. Lsgg. in ungefähr derselben Reihenfolge ab wie beim Trimethyläthylen (vgl. LUCAS u. LIU, C. 1936. II. 2880).

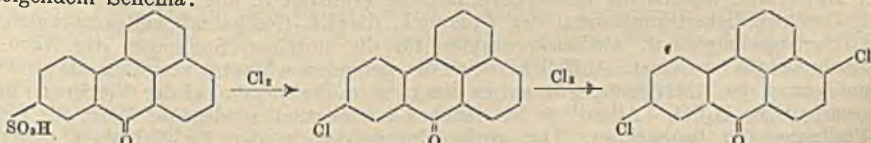
Der Temp.-Koeff. der Hydratisierung von Methyläthyläthylen in verd. HNO_3 beträgt zwischen 25 u. 35° 3,21 Cal. u. die Aktivierungswärme 21,04 Cal. pro Mol. Die Hydratisierungsgeschwindigkeit der bisher untersuchten Olefine nimmt in der Reihenfolge Isobuten > Methyläthyläthylen > Trimethyläthylen ab, was auf ster. Hinderung zurückgeführt werden kann. (J. Chin. chem. Soc. 4. 297—304. Juli 1936. Peking [Peiping], National Univ. [Nach engl. Ausz. ref.] CORTE.

Otto Schmidt, Die Geschwindigkeit der katalytischen Hydrierung von Kohlenstoffdoppelbindungen in Kettenmolekülen in Lösung. 7. Mitt. über Reaktionsmechanismus. (6. vgl. C. 1933. II. 3087.) Die Geschwindigkeit der katalyt. Hydrierung von C=C-Bindungen in Kettenmoll. in Lsg. wurde unter Variation der 3 Faktoren: Kettenmol., Katalysator, Lösungsm. ermittelt. Es wurden die Halbwertszeiten für folgende Verb. an den Kontakten Ni, Pt u. Co in einer Reihe homologer Alkohole bestimmt: Trimethyläthylen, Styrol, Stilben, Allylalkohol, Oleylalkohol, Acrylsäure, Acrylsäuremethylester, Crotonsäure, Crotonsäureäthylester, Crotonsäure-n-butylester, Crotonsäureisoamylester, Crotonsäureoctylester, Crotonsäuredecylester, Crotonsäureoctodecylester, Undecylensäuremethylester, Nonylsäureäthylester, Ölsäure, Ölsäureäthylester, Elaidinsäureäthylester, Zimtsäure, Zimtsäureäthylester, Fumarsäure, Fumarsäureäthylester, Maleinsäure, Maleinsäureäthylester, Buttersäureallylester, Stearinsäureallylester, Ölsäureallylester, Oleylacetat. Die Geschwindigkeit des Hydrierungsprozesses ist durch die Geschwindigkeit der Diffusion des Kettenmol. durch das Lösungsm. in das Innere der Metallphase bedingt. Die Formel für die Geschwindigkeitskonstante entspricht, wenn Störungen durch die Veränderungen des Kontaktes während der Rk. durch Wahl eines reaktionsträgen Katalysators ausgeschlossen werden, der eines Diffusionsprozesses. Alle Faktoren, die die Diffusion beeinflussen, spielen auch für die Rk.-Geschwindigkeit eine Rolle: Zähigkeit des Lösungsm., Verhältnis von Porengröße des Kontaktes zum Molvol. des Kettenmol., Sperrigkeit des Kettenmol., hervorgerufen z. B. durch Verzweigung, Schwarmbildg. u. dadurch Erhöhung des Vol. im Falle einer Dissoziation (Carbonsäure in CH_3OH), endlich das Verhältnis der Affinitäten von Kettenmol. u. Lösungsm. zur Katalysatoroberfläche, das im wesentlichen durch das Verhältnis der Größen der Verdampfungswärmen bestimmt wird. Ist die Verdampfungswärme des Lösungsm. erheblich größer als die des Kettenmol., so wird die Hydrierung verlangsamt, da diese Moll. von denen des Lösungsm. als Katalysator verdrängt werden. Bei den untersuchten Verb. vom Typus $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{R}$ zeigte es sich, daß unter gleichen Vers.-Bedingungen bei wachsender Kettenlänge von R nur eine geringe Zunahme der Halbwertszeit stattfindet; es scheint demnach, als ob es für das Zustandekommen der Hydrierungsrk. nur nötig ist, daß der die Doppelbindung tragende Teil des Mol. in die Poren des Katalysators gelangt. Sehr bedeutend ist unter Umständen der Einfl. der Phenylgruppe als Substituent, wie sich aus dem Vergleich der Halbwertszeiten von Crotonsäure- u. Zimtsäureäthylester ergibt; die Hydrierung wird bei allen Kontakten verlangsamt, am stärksten bei Pt. Auch bei den KW-stoffen Styrol u. Stilben findet sich die gleiche Erscheinung. Bei den 3-fach substituierten Äthylen-deriv. ergeben sich bes. hohe Werte von Halbwertszeiten, wie die Vers. mit Trimethyläthylen zeigen; beim Trimethyläthylen kommt als reaktionsverzögernd auch noch der niedrige Wert der Verdampfungswärme hinzu. Die untersuchten Säuren zeigen durchweg eine größere Halbwertszeit als die zugehörigen Methyl- u. Äthylester; hieraus ist auf eine größere Erschwerung der Diffusion durch die COOH-Gruppe gegenüber der COOCH₃- bzw. COOC₂H₅-Gruppe zu schließen. Die Erscheinung, daß freie Säuren in dissoziierenden Mitteln langsamer durch Membrane permeieren, als ihrem Mol.-Vol. entspricht, ist schon oft beobachtet worden. Die Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß die Schwarmbildg., die im dissoziierenden Lösungsm. um das gebildete Anion eintritt, das Mol.-Vol. vermehrt; auch kann eine negative Aufladung der Membran noch verstärkend hinzukommen. Beide Faktoren können auch bei der Hydrierung eine Rolle spielen; CH_3OH ist ein Lösungsm. von relativ hoher DE. u. die Elemente der Fe- u. Pt-Gruppe haben eine hohe Elektronenaffinität. Von den cis-trans-isomeren Äthylen-dicarbonensäuren ergibt die cis-Verb. an Ni die kleinere Halbwertszeit, was offenbar zeigt, daß die Äthylenbindung in der Maleinsäure leichter zugänglich ist. — Die Vers. zeigen erneut, daß die katalyt. Hydrierung mit Hilfe der typ. Hydrierungskatalysatoren kein Vorgang an der Phasengrenzfläche, sondern im Phaseninneren ist. Es ist unrichtig, bei diesen Hydrierungskatalysatoren von „innerer Oberfläche“ zu sprechen in dem Sinne, daß sie sich von der „äußeren Oberfläche“ nur durch ihre Lage unterscheidet. Der H_2 wird in den Kontakten der Fe- u. Pt-Gruppe dadurch aktiviert, daß er in Protonen ver-

wandelt wird. Da die Solvationswärme von H^+ in Pt u. Ni etwa 250 Cal. beträgt, so ist eine Arbeit von rund 125 Cal. erforderlich, um das Proton an die Oberfläche zu bringen, wo es nur halbseitig vom Solvens umgeben ist. Diese Arbeit kann unter mittleren Vers.-Bedingungen nicht geleistet werden. Auch für atomaren Wasserstoff, der aus einem Proton entstehen kann, sind erhebliche Differenzen zwischen Absorptionswärme u. Adsorptionswärme zu erwarten (ca. 30 Cal.). Die Hydrierung im Innern der Metallphase erscheint daher bei diesen Kontakten bevorzugt; sie findet in Poren atomarer Dimensionen statt, in die die Kettenmoleküle von außen eindringen, soweit dies aus räumlichen oder sonstigen Gründen möglich ist. Bzgl. weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Z. physik. Chem. Abt. A. 176. 237—59. 1936. Ludwigshafen a. Rh., Hauptlab. d. I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.) CORTE.

Bruno Foresti, Über die Beziehung zwischen der H -Ionenaktivität des Mediums und der Hydrierungsgeschwindigkeit von Benzol und Sauerstoff in wässrigen Lösungen in Gegenwart von Platin. Mit Hilfe der vom Vf. beschriebenen Hydrierapparatur (vgl. C. 1936. II. 2572) studierte Vf. den Einfluß der $[H^+]$ auf die Hydrierungsgeschwindigkeit von Bzl. u. O_2 an einem Katalysator aus platinisiertem Pt-Netz. Als Puffer wurden Phosphat- u. Tartratlgg. verwendet. Bzl. wird in saurer Lsg. sehr rasch angegriffen, jedoch fällt die Anfangshydrierungsgeschwindigkeit sehr rasch mit steigendem pH . Beim Neutralpunkt u. in alkal. Lsg. findet keine Hydrierung mehr statt. Bringt man den zuerst in alkal. Lsg. verwendeten Katalysator wieder in eine saure Lsg., so ist er wieder in n. Weise wirksam. — Die Hydrierung von Sauerstoff wird durch pH viel weniger beeinflußt als die des Bzl., nimmt aber gleichfalls mit steigendem pH ab. (Gazz. chim. ital. 66. 455—59. Juli 1936. Camerino, Univ.) OHLE.

Karl Lauer und Ki-ichi Irie, Konstitution und Reaktionsfähigkeit. 16. Die Konstitution der 1,9-Benzanthron-6-sulfosäure und die Kinetik der Benzanthronsulfurierung. (15. vgl. C. 1936. I. 4136.) Um die Allgemeingültigkeit der Messungen bzgl. der Sulfurierung von Anthrachinon (vgl. 14. Mitt.) zu bestätigen, haben Vf. die Sulfurierung des 1,9-Benzanthrons reaktionskinet. verfolgt u. grundsätzlich gleichartige Verhältnisse vorgefunden. Die ursprünglich erwartete Gesetzmäßigkeit in den Kennwerten der Rk. trat nicht auf, was nach den inzwischen (C. 1936. II. 52) gemachten Erfahrungen über den Einfl. des Lösungsm. auf den Ablauf chem. Rkk. nicht verwunderlich ist. Vers. mit rauchender H_2SO_4 ergaben bereits bei Zimmertemp. starke Sulfurierung. Mit wasserhaltiger H_2SO_4 entsteht innerhalb eines großen Temp.-Bereichs ebenso wie mit Monohydrat eine einzige Sulfonsäure, die als 1,9-Benzanthron-6-sulfosäure erkannt wurde, da sie beim Behandeln mit Chlorat in salzsaurer Lsg. ein Gemisch von Bz-1-Chlor-6-chlorbenzanthron u. 6-Chlorbenzanthron gab. Die Chlorierung verläuft also nach folgendem Schema:



Die reaktionskinet. Messungen, die mit 80,6—99,0%/ig. H_2SO_4 bei Temp. zwischen 95 u. 170° durchgeführt wurden, ergaben für 80,6, 91,0, 95,6 bzw. 99,0%/ig. H_2SO_4 die folgenden Aktivierungswärmen (Aktionskonstanten): 47400 cal (1,6·10²⁰), 30100 (5,5·10¹²), 26600 (6,3·10¹¹), 24800 (1,0·10¹²). Obwohl aus versuchstechn. Gründen eine Sulfurierung mit rauchender H_2SO_4 nicht messend zu verfolgen war, läßt sich jedoch aus den erhaltenen Daten mit wasserhaltiger H_2SO_4 eine Bestätigung der bei der Sulfurierung von Anthrachinon erhaltenen Ergebnisse erkennen, wonach die Sulfurierung unmöglich mit nur einer Form der H_2SO_4 vor sich gehen kann. — 1,9-Benzanthron-6-sulfosäure, $C_{17}H_{10}O_4S$, 10 g Benzanthron (F. 169,5—170°) wurden mit 100 g H_2SO_4 -Monohydrat eingerührt u. 2 Stdn. auf 140—145° erhitzt, die Sulfurierungsmasse in 350 g Eiswasser gerührt, das Filtrat bei 95° mit 50 g Soda versetzt u. das Na-Salz nach 1-tägigem Stehen abgesaugt. — Bz-1-Chlor-6-chlorbenzanthron, $C_{17}H_8OCl_2$, aus Eisessig u. Chlorbenzol rotgelbe Blättchen, F. 262—263°. — 6-Chlorbenzanthron, $C_{17}H_8OCl$, F. 186—187°. (J. prakt. Chem. [N. F.] 145. 281—86. 6/7. 1936. Kyoto, Kaiserl. Japan. Univ.) CORTE.

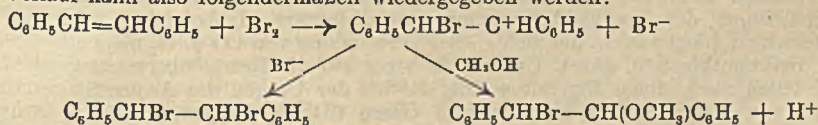
Karl Lauer und Yoshio Hirata, Konstitution und Reaktionsfähigkeit. 17. Über die Wirkung von Bisulfaten bei der Sulfurierung. (16. vgl. vorst. Ref.) Um zu erfahren, welches die Ursache für den Einfluß von Bisulfaten auf Sulfurierungsrrkk. ist, haben

Vf. die Sulfurierung des Anthrachinons in Ggw. verschiedener Mengen KHSO_4 reaktionskinet. verfolgt. Aus den erhaltenen Daten ergibt sich folgendes: In wasserhaltiger H_2SO_4 wird durch Bisulfate die Rk.-Geschwindigkeit erhöht. Diese Erhöhung ist bedingt durch ein starkes Ansteigen der Aktionskonstanten bei gleichzeitigem Anstieg der Aktivierungsenergie. Hierbei übertrifft die sich in der Aktionskonstante ausdrückende Wrkg. deutlich die Wrkg., die sich in der Aktivierungsenergie ausspricht. Die Geschwindigkeitszunahme ist um so größer, je verdünnter die H_2SO_4 ist. In rauchender H_2SO_4 wird die Sulfurierungsgeschwindigkeit durch Bisulfate herabgesetzt. Auch hier steigen Aktivierungsenergie u. Aktionskonstante an, doch ist der relative Anstieg der Aktionskonstanten viel geringer als in wasserhaltiger H_2SO_4 , so daß die sich in der Aktivierungsenergie aussprechende Wrkg. überwiegt. Aus diesen Tatsachen ergibt sich vorläufig nur, daß auch bei der Sulfurierung der allgemeine Charakter der Rk. durch den Zusatz von Bisulfaten zur H_2SO_4 so verändert wird, als ob die H_2SO_4 verdünnter wäre, als sich aus der analyt. Best. ergibt. Eine Aussage über die Konst. der vorliegenden, sulfurierenden Formen ist nicht möglich, offenbar sind auch hier verschiedene Formen der H_2SO_4 nebeneinander wirksam. Immerhin aber scheint nach den bisher vorliegenden Tatsachen die Annahme von Pyrosulfat zwingend, von dem jedoch verschiedene Hydratstufen oder Polysulfatstufen möglich sind, die allein oder nebeneinander anwesend sein können. Daß einfache Katalyse nicht anzunehmen ist, ergibt sich nicht nur aus der Mengenwrkg. des Bisulfates, sondern auch aus der Umkehr der „katalyt.“ Wrkg. beim Übergang von wasserhaltiger H_2SO_4 zu rauchender H_2SO_4 . Hervorzuheben ist ferner, daß sich die Rk.-Geschwindigkeit in wasserhaltiger H_2SO_4 mit steigender Menge Bisulfat wieder dem Ausgangswert ohne Zusatz nähert, was aber nicht hervorgerufen wird durch Einstellen der ursprünglichen Verhältnisse, sondern bei gleichbleibender Aktivierungsenergie durch Abfallen der Aktionskonstanten. Die Verhältnisse liegen demnach dann ähnlich wie in rauchender H_2SO_4 , so daß die Annahme berechtigt erscheint, daß dann die Sulfurierung in der Hauptsache durch das in seiner Konst. noch nicht erkannte Pyrosulfat u. seine Hydrate erfolgt. (J. prakt. Chem. [N. F.] 145. 287—90. 6/7. 1936. Kyoto, Kaiserl. Japan. Univ.) CORTE.

Karl Lauer und Ryohei Oda, *Konstitution und Reaktionsfähigkeit*. 18. Über den Zustand der einzelnen Stellungen im Molekül des Nitrobenzols. (17. vgl. vorst. Ref.) Es wurde die Nitrierung von Nitrobenzol in 84, 89, 95 u. 100%ig. H_2SO_4 bei 15 u. 25° untersucht. Die Verss. wurden so ausgeführt, daß Nitrobenzol in der betreffenden H_2SO_4 gel. wurde, im Thermostaten auf die Rk.-Temp. gebracht wurde u. hierauf KNO_3 in berechneter Menge zugesetzt wurde. Nach eintägigem Rühren wurde aufgearbeitet; Umlagerungen treten unter diesen Bedingungen nicht ein. Durch Analyse der Rk.-Prodd. wurden die Isomerenverhältnisse ermittelt u. mit ihrer Hilfe aus der Rk.-Geschwindigkeitskonstanten der Gesamtrk. die Rk.-Geschwindigkeitskonstanten, Aktivierungsenergien, u. Aktionskonstanten für die einzelnen Stellungen des Nitrobenzolmoleküls berechnet. Auffallend ist an den gefundenen Werten vor allem die große Annäherung der Aktivierungswärmen in den o- u. m-Stellungen bei der Nitrierung in wasserhaltiger H_2SO_4 . Allerdings ist daneben ein deutlich niedrigerer Wert für die o-Stellungen zu beobachten. Der große Unterschied in der Rk.-Fähigkeit dieser Stellungen wird durch die großen Unterschiede in den Aktionskonstanten bewirkt. Im Gegensatz hierzu verläuft die Rk. in p-Stellung mit viel größeren Aktivierungsenergien u. Aktionskonstanten. Der Unterschied in den Aktivierungsenergien u. Aktionskonstanten wird in wasserfreier H_2SO_4 für alle 3 Stellungen bedeutend; auch hier hat wieder die o-Umsetzung die niedrigsten Kennwerte, die p-Umsetzung die höchsten, entsprechend der Vorstellung von HÜCKEL (C. 1932. I. 335). In wasserhaltiger H_2SO_4 zeigen die Aktionskonstanten der m-Nitrierung den Durchschnittswert von $\log 11$. Dieser Wert entspricht nach neueren Anschauungen über Rkk. in Lsg. einer Rk., die als n. zu bezeichnen ist u. bei der die Aktionskonstante wie bei Rkk. in der Gasphase die Anzahl der Zusammenstöße von mit der notwendigen Mindestenergie ausgestatteten Moll. angibt. Der gleiche Wert von $\log 11$ findet sich in wasserfreier H_2SO_4 für die p-Umsetzung. Aus diesen Tatsachen lassen sich vorläufig keine weiteren Schlüsse ziehen, doch spricht der allgemeine Verlauf auch hier wieder scheinbar dafür, daß in wasserfreier H_2SO_4 eine 2. Form der HNO_3 wirksam ist (vgl. XV. Mitt., C. 1936. I. 4136). (J. prakt. Chem. [N. F.] 146. 61—64. 12/8. 1936. Kyoto, Kaiserl. Japan. Univ.) CORTE.

Paul D. Bartlett und D. Stanley Tarbell, *Der Mechanismus von Additionsreaktionen. Eine kinetische Untersuchung der Addition von Methylhypobromit an Stilben.*

Vff. haben die Rk. zwischen *Stilben* u. Br_2 in CH_3OH , bei der viel Methoxybromid entsteht, kinet. untersucht. Die Addition ist irreversibel, denn weder Stilbendibromid noch Stilbenmethoxybromid zeigten bei 15-std. Stehen mit KJ in CH_3OH irgendwelche Färbung. In Abwesenheit von Br^- -Ion verläuft die Rk. sehr schnell u. klingt mit fortschreitender Umsetzung schneller ab, als für eine einfache bimolekulare Rk. zu erwarten ist. Zusatz von NaBr verkleinert die Rk.-Geschwindigkeit stark u. bewirkt, daß die Rk. einer n. Kinetik 2. Ordnung folgt. Je mehr NaBr zugesetzt wird, um so langsamer verläuft die Rk. Sofern die Methylhypobromitkonz. die Rk.-Geschwindigkeit bestimmt, wäre nach der Gleichung, $\text{Br}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OBr} + \text{H}^+ + \text{Br}^-$, zu erwarten, daß sowohl eine Erhöhung der Br^- -Ionenkonz., als auch eine Erhöhung der H^- -Ionenkonz. einen verzögernden Einfl. auf die Rk.-Geschwindigkeit ausüben. Verss. in Ggw. von H_2SO_4 u. HCl zeigten jedoch nicht den erwarteten Rückgang der Rk.-Geschwindigkeit. HBr übt ungefähr den gleichen Einfl. aus wie die äquivalente Menge NaBr . Diese Ergebnisse sind nicht mit der Vorstellung vereinbar, daß die CH_3OBr -Konz. die Geschwindigkeit der Additionsrk. bestimmt u. daß CH_3OBr für die Bldg. von Stilbenmethoxybromid verantwortlich ist (vgl. MEINEL, C. 1935. I. 688. 3654). Vff. nehmen an, daß die Rk. durch Br_2 , das in wss. Lsg. das Tribromidion ($\text{Br}_2 + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_3^-$) bildet, eingeleitet wird. Die Gleichgewichtskonstante für die Dissoziation des Tribromidions beträgt unter den Vers.-Bedingungen etwa 0,0024. Der Einfl. der zugesetzten Substanzen wird hinreichend erklärt, wenn sowohl Br_2 als auch das Tribromidion mit *Stilben* reagieren können, u. zwar Br_2 schneller als das Tribromidion. Enthält die Lsg. anfangs mehr Bromidionen, als während der Rk. gebildet werden, so wird die Rk. 2. Ordnung sein, ohne daß die Rk.-Prodd. einen Einfl. auf die kinet. Ordnung ausüben. Wird andererseits kein Bromid zugesetzt, so wird das Verhältnis zwischen Br_2 u. Br_3^- während der Rk. dauernd geändert, da HBr als Nebenprod. der Bldg. von Stilbenmethoxybromid entsteht. Demnach beruht also das wechselnde Verhältnis zwischen gebildetem Methoxybromid u. Dibromid, wie es durch Zusatz von Bromidionen hervorgerufen wird, darauf, daß mit steigendem Bromidzusatz die Bromidionen eine immer stärkere Konkurrenz für die Lösungsm.-Moll. bzgl. der Rk. mit dem Intermediärprod., $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBr}-\text{C}^+\text{HC}_6\text{H}_5$, bilden. Der gesamte Rk.-Verlauf kann also folgendermaßen wiedergegeben werden:



Dieser Mechanismus wird durch die kinet. Messungen gestützt. Ferner diskutieren Vff. eine Donortheorie der Halogenierung in polaren Lösungsm. (vgl. Original). (J. Amer. Chem. Soc. 58. 466—74. 1936. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) CORTE.

Louis-André Germann, *Beitrag zur Kenntnis des Mechanismus der Kondensation zwischen Aceton und Formaldehyd*. GAULT u. GERMANN (C. 1933. II. 3408) haben als wahrscheinlich angenommen, daß die Kondensation zwischen Aceton u. Formaldehyd in wss. Medium auf dem Übergang des Aldehyds in die Hydratform $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ beruht. Vf. konnte nunmehr zeigen, daß sich die Kondensation in gleicher Weise auch in absol. A. vollzieht. 116 g Aceton u. 100 g einer 30%ig. alkoh. Lsg. von Formaldehyd (der A. wurde mit Mg -Nitrid getrocknet u. über Mg -Nitrid dest.) wurden gemischt u. mit 3 g K_2CO_3 versetzt. Nach 4-std. Schütteln, wobei die Temp. auf 30° stieg, wurde filtriert, mit Essigsäure neutralisiert, erneut filtriert u. Aceton + A. im Vakuum abdestilliert. Dest. des Rückstands ergab 25,6 g *Butanol-(1)-on-(3)* u. 9,4 g *Methyl-(2)-butanol-(1)-on-(3)*. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 203. 586—87. 28/9. 1936.) CORTE.

H. W. Thompson und **M. Meissner**, *Kinetik der thermischen Zersetzung von Alkylenoxyden*. I. *Athylenoxyd*. (Vgl. C. 1936. II. 1144.) Es wird als Anfang einer an der homologen Alkylenoxyden durchzuführenden Unters.-Reihe die Kinetik der therm. Zers. von *Athylenoxyddampf* gemessen. Haupt-Rk.-Prodd. sind CH_4 u. CO , so daß die Rk. durch Druckmessung verfolgt werden kann. Der Rk.-Verlauf kann angenähert durch eine Rk. 1. Ordnung dargestellt werden. Die für monomol. Rk. berechnete Geschwindigkeitskonstante nimmt jedoch mit fallendem Anfangsdruck ab. Die Rk. ist homogen. Für die Ausldg. von Rk.-Ketten können keine Anzeichen gefunden werden. Die Aktivierungsenergie ist 53 000 cal bei höheren Anfangsdrucken, fällt etwas mit fallendem Anfangsdruck. App. u. Arbeitsweise ist früher beschrieben.

(Trans. Faraday Soc. 32. 1451—60. Sept. 1936. Oxford, Univ.-Museum, The Old Chem. Dpt.)

Dan Rădulescu und **G. Zamfirescu**, *Über die Geschwindigkeit der thermischen Zersetzung von Chlorpikrin*. Vff. haben die therm. Zers. von Chlorpikrin, $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{NO}_2 = \text{NO}\cdot\text{Cl} + \text{COCl}_2$, kinet. verfolgt. Die Zers. verläuft monomolekular, folgende Konstanten wurden gefunden: $K_{131,1} = 0,11 \cdot 10^{-3}$, $K_{141,2} = 0,32 \cdot 10^{-3}$, $K_{151,1} = 0,97 \cdot 10^{-3}$, $K_{161,2} = 3,27 \cdot 10^{-3}$. Innerhalb 1 Stde. zers. sich Chlorpikrin bei 130° zu ca. $1,2\%$, bei 140° zu ca. 4% , bei 150° zu ca. 13% u. bei 160° zu nahezu 40% . Aus den Messungen der Zers.-Geschwindigkeit ergibt sich ferner, daß die K -Werte erst nach einer gewissen Zeit, die offenbar nötig ist für die Bldg. einer gewissen Menge von Zers.-Prodd., konstant werden; demnach scheint die Rk. autokatalyt. zu verlaufen. Ferner haben Vff. versucht, die photochem. Zers. von Chlorpikrin quantitativ zu verfolgen, doch scheiterten die Verss. daran, daß bei der Rk. NOCl gebildet wird, das die wirksamen Strahlen stark absorbiert u. so selbst bei sehr geringer Konz. den restlichen Teil des Chlorpikrins vor der photochem. Zers. schützt. Hierdurch erklärt sich auch die relative Beständigkeit des Chlorpikrins gegenüber Tageslicht. Bzgl. der experimentellen Einzelheiten vgl. Original. (Bul. Soc. Chim. România 17. 87—92. 1935. Klausenburg [Cluj], Univ. [Orig.: franz.]

MARTIN.

CORTE.

Darrell V. Sickman und **O. K. Rice**, *Untersuchungen über die Zersetzung von Azomethan*. III. *Der Einfluß verschiedener inerte Gase*. (II. vgl. C. 1936. II. 1144.) Die Geschwindigkeit des therm. Zerfalls von Azomethan wird mit der in Teil I beschriebenen Apparatur in Ggw. verschiedener inerte Gase (N_2 , D_2 , H_2O , CO , CO_2 u. CH_4) bei $290,4$ u. 310° untersucht. Das Verhältnis des Druckes des inerten Gases zu dem Anfangsdruck des Azomethans betrug meistens 5—10. Die Zahlen für die relative Aktivierungswirksamkeit der einzelnen inerten Gase werden tabellar. zusammengestellt, u. es zeigt sich, daß alle untersuchten inerten Gase geringer aktivierend wirken als Azomethan selbst. Die gegenüber den anderen Gasen geringere aktivierende Wirksamkeit des He (vgl. Teil II) wird als ein Zeichen dafür angesehen, daß ein zwischen den Molekeln stattfindender Austausch der Vibrationsenergie wahrscheinlicher ist als der Übergang von Translations- in Vibrationsenergie. Die Resultate werden mit den Ergebnissen ähnlicher Unterss. anderer Autoren verglichen u. der wahrscheinliche Mechanismus der Energieübertragung wird diskutiert. Insbesondere wird auf den Unterschied hingewiesen, der sich — bei Verwendung von CO u. N_2 als inerte Gase — aus reaktionskinet. u. akust. Unterss. in bezug auf die Energieübertragung ergibt. — Vff. teilen auch einige Ergebnisse mit, die bei der Unterss. des Azomethanzerfalls in Ggw. von verschiedenen nicht inerten Gasen (Äthan, Propan, Isobutan, Äthylen, Propylen, Acetylen) erhalten wurden u. die später ausführlicher beschrieben werden sollen. — Ein Rechenfehler in Teil II wird korrigiert. (J. chem. Physics 4. 608—13. Sept. 1936. Harvard Univ., Chemical Lab.)

GEHLER.

Martin Lowry und **D. M. Simpson**, *Studien über Rotationsdispersion*. XXIX. *Absorption und Zirkulardichroismus des Campherchinons*. (XXVIII. vgl. C. 1936. I. 2329.) Absorption u. Zirkulardichroismus des Campherchinons wurden an Lsgg. in Cyclohexan gemessen. In Übereinstimmung mit LOWRY u. GORE (C. 1932. II. 1126), jedoch abweichend von WEDENEJEW (C. 1924. I. 12) ergibt sich als Kurve des Zirkulardichroismus eine Parabel im Gebiet 5100 — 4200 \AA mit abgerundetem Maximum bei 4780 — 4700 \AA . Die Absorptionskurve zeigt eine Bande im Sichtbaren mit steilerem Abfall nach langen Wellen u. dem Maximum 4780 \AA ($\epsilon = 38,8$). Im Ultraviolett steigt sie, besonders für Wellenlängen unter 2400 \AA steil an, mit einem schwach ausgeprägten Maximum bei 2650 \AA ($\epsilon = 23$). Die Hauptkomponente der Absorption im Sichtbaren fällt zusammen mit der opt.-akt. Bande, allein die unregelmäßigere Form läßt sich nur erklären durch die Annahme von zwei weiteren opt.-inakt. Banden, die versuchsweise mit $\lambda_{\text{max}} = 4900 \text{ \AA}$ ($\epsilon = 9,4$) u. 4230 \AA ($\epsilon = 11,4$) angegeben werden. (J. chem. Soc. [London] 1936. 1156. 31/8. Cambridge, Univ., Labor. of Physical Chemistry.)

PRUCKNER.

Augustin Boutaric und **Jean Bouchard**, *Untersuchung des Fluoreszenzvermögens einiger fluoreszierender Lösungen bei Anregung durch ultraviolette Strahlen*. Vff. untersuchen mit einem PERRINschen Quarzfluorometer die Fluoreszenz der Lsgg. von Chininsulfat, Äsculin u. β -Naphthol-6-monosulfosäure. Als anregende Strahlung diente die durch ein WOODSches Glas gefilterte Strahlung einer Hg-Lampe. Das Fluoreszenzlicht wurde durch ein CuSO_4 -Filter beobachtet, um die gestreute rote Primärstrahlung abzuschirmen. Für die Abhängigkeit des Fluoreszenzvermögens von der Konz. wird

ein Ausdruck abgeleitet, wobei die Absorption der anregenden u. emittierten Strahlung in der Lsg. Berücksichtigung findet. Alle Ergebnisse lassen sich erklären durch die PERRINSche Formel für die Konz.-Abhängigkeit des Fluoreszenzvermögens. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 203. 167—69. 15/7. 1936.) GÖSSLER.

Dan Rădulescu und Coriolan Drăgulescu, *Beiträge zur Bestimmung der Struktur der Gemeinschaftsresonatoren*. XV. *Beiträge zur Theorie der Fluoreszenz organischer Substanzen*. (XIV. vgl. C. 1931. II. 2699; vgl. auch C. 1935. I. 2660.) Bei dem Vorgang der Fluoreszenz geht das angeregte Molekül in seine Ausgangsform über unter Ausstrahlung der absorbierten Energie als Fluoreszenzlicht. Diese Emission benötigt einen Emissionsresonator. Vff. nehmen mit PERRIN (C. 1930. I. 1747) an, daß der Fluoreszenzemission eine Anregung vorangeht, die auf einer Verschiebung eines oder mehrerer Elektronen des Absorptionsresonators beruht, wobei das System in eine neue Konfiguration übergeht, die instabiler u. energiereicher ist. Wenn das so angeregte Molekül wieder in die Gleichgewichtskonfiguration übergeht, so emittiert es die gesamte während der Anregungsperiode aufgenommene Energie als Fluoreszenzstrahlung. Aus der Annahme, daß die Emission vom Absorptionsresonator ausgeht, folgt dann, daß die emittierte Frequenz eine der Eigenfrequenzen des Absorptionsresonators ist, u. daß somit alle Faktoren, die das Absorptionsspektrum einer Substanz verändern, im gleichen Sinne das Fluoreszenzspektrum ändern müssen. Zeigt ein „Gemeinschaftsresonator“ eine charakterist. Absorptionskurve, so ergibt sich, sofern die Fluoreszenzemission einer der Eigenfrequenzen dieses Resonators entspricht, daß das Emissionsspektrum Banden aufweisen muß, die die gleichen Frequenzbeziehungen besitzen, wie die Absorptionsbanden. An Hand der Fluoreszenzspektren von *Anthracen*, β -*Methylanthracen*, *9,10-Dichloranthracen*, *9,10-Dibromanthracen*, *Phenanthren*, *Pyren*, *Naphthacen*, *Dihydronaphthacen*, *Dichlornaphthacenchinon*, *Naphthacendichinon*, *Isoäthindiphthalid* u. *Perylen* zeigen Vff., daß der Resonator, der das Fluoreszenzlicht emittiert, wahrscheinlich mit dem Absorptionsresonator ident. ist u. daß das emittierte Licht den Eigenfrequenzen dieses Resonators entspricht. Negative Substituenten, die die Frequenz des Absorptionsresonators herabsetzen, üben auf das Fluoreszenzspektrum die gleiche Wrkg. aus; das gleiche gilt für den Einfluß des Lösungsm. Die Frequenz des emittierten Lichtes ist in der Gasphase größer als in Lsg.; sie ist am kleinsten in festen Lsgg. Die Tatsache, daß einige Verbb., wie *Anthracen*, *Phenanthren*, *Perylen*, etc. im festen Zustande stark fluorescieren, erklären Vff. durch die Annahme, daß diese festen Verbb. in Wirklichkeit mehr oder minder verd. feste Lsgg. eines fluorescierenden Elektromeren in dem anderen nicht fluorescierenden Isomeren sind. Bei festen u. bei fl. Lsgg. nimmt die Intensität der Fluoreszenz mit steigender Konz. ab. Die Formel $F_x = F_0 \cdot \rho^x$ (vgl. C. 1935. I. 2660) gilt sowohl für die Absorptionsbanden, als auch für die Fluoreszenzbanden, für feste Lsgg., für die Phosphoreszenzspektren u. für die Spektren der Kathodenlumineszenz. Bzgl. Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Bul. Soc. Chim. România 17. 9—37. 1935. Cluj, Univ. [Orig.: franz.]) CORTE.

Dan Rădulescu und F. Bărbulescu, *Beiträge zur Bestimmung der Struktur und der Eigenschaften der organischen Chromophore und der Gemeinschaftsresonatoren*. XVI. *Ein quantitatives Gesetz der Frequenz der Maxima der Absorptionsbanden der Gemeinschaftsresonatoren*. (XV. vgl. vorst. Ref.) Best. der Absorptionsmaxima von *Phenanthren*, *Pyren*, *Anthracen*, *Naphthacen*, *Perylen*, *Crocetin*, *1,8-Diphenyloctatetraen* u. *1,12-Diphenyldodecahexaen* ergab, daß die Formel $F_x = F_0 \cdot \rho^x$ (vgl. C. 1935. I. 2660) sowohl für die arom. KW-stoffe aller Kategorien als auch für die offenen Polene anwendbar ist. Hierdurch wird erneut die prinzipielle Identität der Struktur der Polene vom Crocetinypus u. der arom. KW-stoffe bestätigt. Vergleich der für *Bzl.*, *Naphthalin*, *Anilin*, *Furan*, *Pyrrrol*, *Indol*, *Carbazol* u. *Fluoren* nach obiger Formel berechneten Frequenzen der Absorptionsbanden mit den von anderen Autoren erhaltenen Werten zeigt, daß die Formel auch auf diese Verbb. anwendbar ist. (Bul. Soc. Chim. România 17. 39—47. 1935. Klausenburg [Cluj], Univ. [Orig.: franz.]) CORTE.

Dan Rădulescu, *Beiträge zur Bestimmung der Struktur und der Eigenschaften der Gemeinschaftsresonatoren*. XVII. *Der Einfluß von Substituenten auf die Absorptionsbanden*. (XVI. vgl. vorst. Ref.) An Hand der von anderen Autoren gemessenen Frequenzen der Absorptionsbanden von *m*-, *p*-*Xylol*, *Benzoessäure*, *1*-, *2*-*Methylnaphthalin*, *p*-*Benzochinon*, *Toluchinon*, *p*-*Xylochinon*, *Fluorbenzol*, *o*-, *m*-, *p*-*Fluortoluol*, *Chlorbenzol*, *o*-, *m*-, *p*-*Chlortoluol*, *Brombenzol* u. *o*-, *m*-, *p*-*Bromtoluol* zeigt Vff., daß Einführung einer oder mehrerer CH₃-Gruppen in *Bzl.*, *Naphthalin*, *Chinon* etc. das n. Spektrum (in Hexan) ändert; eine Anzahl Banden verschwindet u. von den übrigen besitzen die

meisten eine andere Frequenz, erscheinen also verschoben. In Wirklichkeit tritt bei der Einführung von CH₃-Gruppen aber keine Verschiebung auf, sondern die neuen Banden gehören zu derselben Serie wie die verschwundenen, entsprechen aber einem anderen x (in der Formel $F_x = F_0 \cdot 1,01048^x$, vgl. C. 1935. I. 2660). Ganz allgemein zeigt sich, daß Einführung von Substituenten die Anzahl der Serien u. die Anzahl der Banden herabsetzt. Bei den Stellungsisomeren ändern sich die Werte von x mit der Stellung der Substituenten. Die CH₃- u. die COOH-Gruppe zeigen Banden, die sich ohne Ausnahme von denselben Serien ableiten wie die von Bzl. Die Rolle von Substituenten besteht also nicht in einer Verschiebung gewisser Banden, sondern in einer Begünstigung gewisser Serien u. gewisser Formen dieser Serien auf Kosten der anderen. Diese Regel gilt auch für die kondensierten Kerne, wie Naphthalin, u. für die Halogenderiv. (Bul. Soc. Chim. România 17. 49—53. 1935. Klausenburg [Cluj], Univ. [Orig.: franz.]

CORTE.

Dan Rădulescu, Gemeinschaftsresonatoren. XVIII. Die Frequenzbeziehung der Absorptionsbanden im Dampfzustand. Absorptionsbande von Benzochinondampf. (XVII. vgl. vorst. Ref.) Vf. zeigt, daß sich alle feinen Banden des sichtbaren u. UV-Spektrums, die von LIGHT (Z. physik. Chem. 122 [1926]. 414) am Benzochinondampf beobachtet wurden, durch die Formel $F_x = F_0 \cdot 1,01048^x$ (vgl. C. 1935. I. 2660) berechnen lassen. (Bul. Soc. Chim. România 17. 55—61. 1935. Cluj, Univ. [Orig.: franz.]

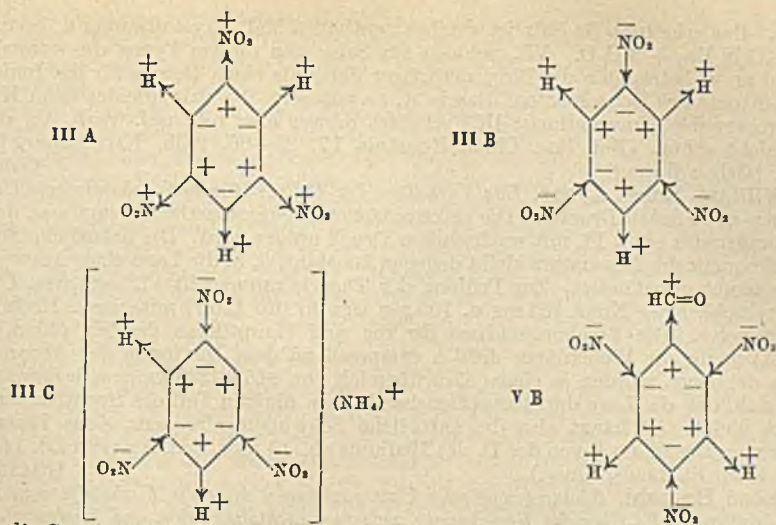
CORTE.

Dan Rădulescu, Gemeinschaftsresonatoren. XIX. Physikalische Deutung der Frequenzbeziehung zwischen den Banden. Beziehung zwischen den Absorptionsbanden und den Fluoreszenzbanden ein und derselben Substanz. (XVIII. vgl. vorst. Ref.) Ein Gemeinschaftsresonator kann in einem gegebenen Zustand eine einzige Serie von Banden emittieren. Das Exponentialgesetz $F_x = F_0 \cdot \rho^x$ (vgl. C. 1935. I. 2660) gibt also alle Frequenzen, die für diesen Zustand des Resonators möglich sind. Von diesen Frequenzen werden einige durch die physikal. Bedingungen, unter denen sich das Molekül befindet, sowie durch die Natur der Anregung begünstigt, während andere verschwinden. Die Anzahl der Serien ist im Dampfzustand ebenso begrenzt wie in Hexanlsg. u. die Fein-

struktur wird durch die Formel $F_y = F_0 \cdot \alpha^y$ ($y =$ ganze Zahl, $\alpha = \sqrt[94]{\rho}$) wiedergegeben. Vf. nimmt an, daß das Auftreten u. die Intensität einer Bande von 2 Faktoren abhängt, nämlich von der Konz. der dieser Serie entsprechenden Form u. von der Intensität dieser Bande in dieser Serie. Der 1. Faktor hängt nur von den physikal. Bedingungen ab, unter denen sich das Molekül befindet, während der 2. Faktor sowohl von den physikal. Bedingungen als auch von der Natur der Anregung abhängig ist. Daraus folgt: 1. Da sowohl im festen u. fl. Zustand als auch in Lsg. u. im Dampfzustand das Molekül u. damit die Gemeinschaftsresonatoren dieselben bleiben, so muß das Exponentialgesetz für alle elektron. Schwingungen des Resonators gültig sein; 2. die Fluoreszenzbanden (z. B. von Bzl. in A.) müssen zu denselben Serien gehören wie die Absorptionsbanden u. ihre Frequenz kann mit Hilfe der Frequenz der Absorptionsbanden berechnet werden. Die Richtigkeit dieser Folgerungen ergibt sich aus den Spektren des Naphthalins (Spektren der Absorption, Fluoreszenz u. Kathodenlumineszenz) u. des Benzols (Absorptions- u. Fluoreszenzspektren) in festem, gel. u. dampfförmigem Zustand. (Bul. Soc. Chim. România 17. 63—68. 1935. Klausenburg [Cluj], Univ. [Orig.: franz.]

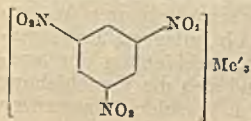
CORTE.

Dan Rădulescu und V. Alexa, Gemeinschaftsresonatoren. XX. Beiträge zur Kenntnis der farbigen Nitro- und Polynitroderivate des Benzols. (XIX. vgl. vorst. Ref.) Es wurden die mol. Extinktionskurven von Nitrobenzol (I), 1,3-Dinitrobenzol (II), symm. Trinitrobenzol (III), 2,4,6-Trinitrobenzoesäure (IV), 2,4,6-Trinitrobenzaldehyd (V), 2,4,6-Trinitrotoluol (VI), o-, m-, p-Nitranilin (VII, VIII, IX) u. Pikramid (X) in absol. A. (bzw. unter Zusatz von Na-Äthylat, Trimethylamin, Piperidin, HCl) bzw. in Essigester im Gebiet von 6000—2000 Å aufgenommen. Wie Vff. früher (C. 1930. II. 1338. 1339) gezeigt haben, kann die NO₂-Gruppe in 2 isomeren (elektromeren) Formen bestehen, von denen die eine am N positiv polar, farblos u. stabil ist u. bei ca. 2500 Å absorbiert, während die andere Form ein negativ polares N-Atom besitzt, farbig ist, im Sichtbaren absorbiert u. viel energiereicher ist. Diese elektromere farbige Form tritt besonders leicht bei den symm. Verb. III, VI, V u. IV auf. Verschwindet diese Symmetrie, so nimmt die Tendenz zur Isomerisation ab. Einführung von CH₃-Gruppen in III bewirkt ebenfalls eine Abnahme der Isomerisationstendenz. Die beiden elektromeren Formen von III werden durch die Formeln III A u. III B wiedergegeben, ihr Spektrum ist vollkommen verschieden. Der leichte Übergang der einen Form in die andere erklärt sich



durch die Symmetrie des Systems, die in beiden sowohl hinsichtlich der Substituenten als auch hinsichtlich der Polaritäten ternär ist. Die farbige Form III B mit starker Polarisation aller Atome, zeigt eine außerordentliche Lockerung aller Gruppen (NO_2 -Gruppen u. H-Atome), so daß sich die H-Atome ionisieren können u. mit wasserfreien Aminen Ammoniumsalze vom Typus III C bilden können (vgl. C. 1935. I. 43). Ferner kann III ein Trinatrium- u. Tribariumsalz bilden (vgl. nachst. Ref.). Bei VI entsteht das B-Isomere erst in Ggw. stark polarer Basen u. in viel geringerer Konz. als bei III, während dagegen die CO- u. die COOH-Gruppe in V u. IV die Bldg. des farbigen u. sauren B-Isomeren begünstigen; V u. IV gehen viel leichter in die farbige elektromere Form über als III, dementsprechend liegt auch die maximale Extinktion viel höher höher als bei III. Auch bei den B-Isomeren von IV u. V müssen alle Gruppen stark gelockert sein; dementsprechend fand auch SECĂREANU (C. 1932. II. 1292), daß die farbigen Lsgg. von IV u. V quantitativ die COOH- bzw. CHO-Gruppe verlieren, während die NO_2 -Gruppe selten beweglich wird u. selbst in der Kälte durch eine NH_2 -Gruppe ersetzt werden kann. Nach Verss. von Petreanu können die Verb. NO_2 abspalten, das quantitativ bestimmt werden kann. Die geringe Neigung der anderen Nitroderivv. des Bzl., in die elektromeren, farbigen Formen überzugehen, erklärt sich dadurch, daß in II u. besonders in I die H-Atome 5 bzw. 3 u. 5 bei den entsprechenden Atomen des Bzl.-Kernes eine positive Polarität induzieren u. somit die farblose elektromere Form begünstigen. Hinzu kommt noch der Symmetriefaktor der Verteilung der Polarität im Bzl.-Kern. Da das farblose Elektromere vom NO_2 eine positive Polarität von der Größenordnung des Wasserstoffs besitzt, so ist die Symmetrie der elektron. Verteilung im Bzl.-Kern bei I u. II wenig von der des Bzl. selbst verschieden, während die Symmetrie beim Übergang in die farbige Form binär wird. Für die Verb. VII, VIII u. IX geben Vff. Formelbilder, die zeigen, daß in den freien Basen die NO_2 -Gruppe in der farbigen, negativen elektromeren Form vorliegt; bei den Salzen ist nur das von VIII farblos, da allein in diesem Fall die positive Salzgruppe eine positive Polarität in der NO_2 -Gruppe induziert. Fernerhin müßte Zusatz starker Basen die Intensität der Absorption verstärken, ohne das Maximum zu verschieben. Diese Annahmen werden durch die Ergebnisse der opt. Messungen an VII, VIII, IX u. X bestätigt u. sind auch für die Nitrophenole gültig. Bzgl. Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Bul. Soc. Chim. România 17. 69—83. 1935. Cluj, Univ. [Orig.: franz.]) CORTE.

Dan Rădulescu und S. Popa, *Gemeinschaftsresonatoren*. XXI. *Der Wasserstoff des Benzolkernes kann unter gewissen Polaritätsbedingungen ionisierbar werden und durch Metalle ersetzt werden.* (Vorl. Mitt.) (XX. vgl. vorst. Ref.) Beim Behandeln von *Trinitrobenzol* mit konz. Barythydrat bei Zimmertemp. im geschlossenen Rohr erhielten Vff. ein rotbraunes unl. Salz, aus dem durch Zers. mit einer starken Säure das Trinitrobenzol nahezu quantitativ wiedererhalten



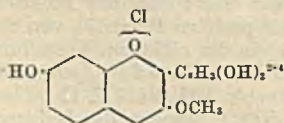
wurde. Das erhaltene Ba-Salz ist dreibas., enthält 3 Mol. Krystallwasser u. besitzt die Zus. $C_6O_6N_3Ba_3 + 3 H_2O$. Vff. nehmen für Salze von diesem Typus die vorstehende Formel an u. betrachten die Bldg. derartiger Salze als einen Beweis für die Ionisation der H-Atome des Benzolkernes. Das in A. suspendierte Ba-Salz erleidet beim Kochen eine irreversible Umwandlung; HCl scheidet daraus eine rote unl. Verb. ab, die bis 260° nicht schm. (Bul. Soc. Chim. România 17. 85—86. 1935. Klausenburg [Cluj], Univ. [Orig.: franz.])

CORTE.

William James Lyons, *Das Verhalten der 4930 Å-Absorptionsbande von Uraninlösungen unter hohen Drucken*. Die elektromagnet. Dispersionstheorie sagt aus, daß der Brechungsindex einer Fl. mit wachsendem Druck größer wird. Die natürliche Schwingungsfrequenz des Resonators bleibt dagegen konstant, d. h. die Lage einer Absorptionsbande bleibt unverändert. Zur Prüfung der Theorie untersucht Vf. zwei wss. Uraninlsgg. verschiedener Konz. (84 mg u. 100 mg Uranin pro Liter) mit einem Hochdruckspektrometer. Die Brechungsindizes für die drei Hauptlinien des Hg (4358, 5461, 5790 Å) u. für die Wellenlänge 4930 Å entsprechend dem Maximum der Absorptionsbande der Lsgg. wurden in einem Druckbereich von 915—1823 kg/qcm bestimmt. Es zeigt sich, daß die Lage der Absorptionsbande zum übrigen Teil des Spektrums unverändert bleibt. Es hängt also die natürliche Schwingungsfrequenz eines Resonators weder vom Druck, noch von der D. des Mediums ab. (J. opt. Soc. America 26. 144—45. April 1936. St. Louis, Univ.)

GÖSSLER.

Kôzô Hayashi, *Spektrographische Untersuchungen über die Farbstoffe vom Benzopyryliumtypus*. V. *Über die Beziehungen zwischen Lichtabsorption und Hydroxyl- sowie Zuckersubstitution bei den 2-Phenylbenzopyryliumfarbstoffen*. (IV. vgl. C. 1935. II. 1857.) Die in den bisherigen Unters. festgestellten Einflüsse von Zahl u. Stellung der OH- u. OCH_3 -Gruppen auf das Absorptionsspektrum der Benzopyryliumfarbstoffe werden eingehend besprochen. Nach TASAKI (Acta phytochim. 2 [1925]. 129) u. HATTORI (C. 1932. II. 709) besitzen die 3-Glucoside der Flavonolfarbstoffe wesentlich andere Spektren als die glucosefreien Verb. Eine Neubest. der Spektren einiger Anthocyanine ergab, daß sich der Zuckerring in der opt. Wrkg. nicht dem Methoxyl, sondern mehr der Benzoyloxygruppe ähnlich verhält, u. daß das 5-ständige OH von größerer Bedeutung für die Gestalt der Absorptionskurve ist. — Die Veränderungen der Absorptionskurve durch Zahl u. Stellung der Substituenten sind bei den Flavylumderivv. im allgemeinen nicht sehr auffallend, aber ziemlich kompliziert; es ist also viel schwerer als bei den Flavonen, aus spektrograph. Daten einen Konst.-Beweis abzuleiten. Immerhin ist es in bestimmten Fällen möglich, mäßig gereinigte Aglykone unbekannter Anthocyanine auf spektroskop. Wege einem der 3 Anthocyanidintypen zuzuweisen. — *Methoxyacetonitril*, Kp.₇₆₅ 119—121° (vgl. POLSTORFF u. MEYER, Ber. dtch. chem. Ges. 45 [1912]. 1911). *ω-Methoxyresacetophenon*, durch Behandlung von Methoxyacetonitril u. Resorcin in A. mit HCl-Gas u. Erwärmen des Ketiminohydrochlorids mit W. Nadeln aus W., F. unscharf 85°; verwandelt sich beim Trocknen auf Ton in eine bei 140° schm. Substanz. *7,2',4'-Trioxy-3-methoxyflavylumchlorid*,



$C_{16}H_{13}O_5Cl + 2 H_2O$ (I), aus dem vorigen u. Resorcyaldehyd mit HCl-Gas in Essigester. Braunrot, amorph. Absorptionsspektrum von I, *Pelargoninchlorid*, $C_{27}H_{31}O_{13}Cl + 4 H_2O$, *Cyaninchlorid*, $C_{27}H_{31}O_{16}Cl + 3\frac{1}{2} H_2O$ (lufttrocken) bzw. $2\frac{1}{2} H_2O$ (exsiccator-trocken), sowie von verschiedenen anderen

natürlichen Anthocyaninen u. Anthocyanidinen in absol. A. s. Original. (Acta phytochim. 9. 1—24. 1936. Tokyo, Kaiserl. Univ.)

OSTERTAG.

Karl Lauer und Masao Horio, *Die Absorptionsspektren der Oxyanthrachinone in verschiedenen Lösungsmitteln*. Im Anschluß an die Messungen der Absorptionsspektren des Anthracens u. Anthrachinons (vgl. C. 1936. II. 52) wurden die Veränderungen an den Absorptionsspektren einer Reihe von Oxyanthrachinonen in verschiedenen Lösungsm. untersucht. *1-Oxyanthrachinon* zeigt in n-Hexan Bandenmaxima bei 4020, 3200 u. 2460 Å. Die kurzwelligste Bande gehört wohl zu den Carbonylgruppen; ihre Verschiebung in A. oder Alkalien ist nicht bedeutend, dagegen in konz. H_2SO_4 groß, da sich die H_2SO_4 , wie sich aus der Halochromie der schwefelsauren Anthrachinonlsg. ergibt, an die Carbonyle unter Bldg. loser Molekülverb. anlagert. Im Gegensatz hierzu zeigt die Lsg. in wss. Alkali eine sehr starke Rotverschiebung der langwelligsten Bande um etwa 1000 Å gegen die Hexanlsg., während sich die Verschiebung durch H_2SO_4 mit etwa 140 Å zwar deutlich, aber innerhalb der n. Verschiebungsgrenzen

durch Solvataion, zu erkennen gibt. Diese Bande gehört demnach der OH-Gruppe bzw. dem diese tragenden Teil des Mol. an. Die Verschiebungen der OH-Bande laufen parallel mit der DE. des Lösungsm., es gelten also hier die SCHEIBESchen Regeln, d. h. in erster Linie ist Solvataion für die Verschiebungen verantwortlich. Beim 2-Oxyanthrachinon (Bandenmaxima in n-Hexan bei 3850, 3060 u. 2750 Å) zeigte es sich, daß die Verschiebung der langwelligsten Bande in konz. H_2SO_4 ebenso groß ist wie in alkal. Lsg., während diese Bande in organ. Lösungsm. nur angedeutet ist. Nach den Anschauungen von VORLÄNDER würde dies bedeuten, daß 2-Oxyanthrachinon auch in konz. H_2SO_4 in ähnlicher Form vorliegt wie in alkal. Lsg., d. h. daß dort das H-Ion bereits weitgehend vom O entfernt ist. Damit übereinstimmend ist die Dissoziationskonstante des 2-Oxyanthrachinons um etwa 10^4 -mal größer als die des 1-Oxyderiv. In organ. Lösungsm. ist eine derartige „Prädissoziation“ nicht zu beobachten, während die relativ hohe Extinktion im langwelligen Gebiet in alkoh. Lsg. dafür spricht, daß hier bereits der Beginn der „Prädissoziation“ liegt. Ferner wurde die Absorption bei längeren Wellen für 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,8-, 2,3-, 2,6- u. 2,7-Dioxyanthrachinon in verschiedenen Lösungsm. bestimmt. Bemerkenswert ist die Aufslg. der 1. Bande in mehrere Teilbanden in Hexanlsg. beim 1,4- u. 1,5-Deriv., die dafür spricht, daß das Mol. in diesem Lösungsm. eine anthracenähnliche Struktur aufweist; ferner zeigt nicht nur die alkal. Lsg. eine stark verschobene Bande, sondern auch die H_2SO_4 -Lsg. Damit gleichlaufend sind die Dissoziationskonstanten für die entsprechenden ersten OH-Gruppen wesentlich größer als die des 1-Oxyanthrachinons, d. h. der Prädissoziationszustand ist gegenüber dem 1-Oxyanthrachinon erhöht. Demnach ergibt sich auch hier ein Parallelgehen der Dissoziationskonstanten mit der Verschiebbarkeit der ersten Bande in konz. H_2SO_4 . Auch bei den übrigen Dioxyanthrachinonen zeigt sich die „prädissoziierende“ Wrkg. des A. u. der konz. H_2SO_4 aus der Verschiebung. In Übereinstimmung damit, daß die Dissoziation bei den α, β -Dioxyanthrachinonen zuerst an der β -Oxygruppe erfolgt, verhalten sich auch die Spektren dieser Verb. wie die von β -Oxyverb. in Aussehen u. Verschiebbarkeit durch Lösungsm. Beim 1,4- u. 1,5-Dioxyanthrachinon wird die langwelligste Bande durch A. nach kürzeren Wellen verschoben (vgl. das analoge Verh. von 1,4-Diaminoanthrachinon, C. 1934. II. 2814). Ferner wurden die Spektren von α - u. β -Aminoanthrachinon aufgenommen. Nach SCHEIBE soll die einer NH_2 -Gruppe zugeordnete Bande durch Lösungsm. mit steigender DE. nach kürzeren Wellen verschoben werden. Dagegen zeigen weder die kurzwelligen noch die langwelligen Banden der beiden Aminoanthrachinone eine Verschiebung in diesem Sinne, sondern eine deutliche Verschiebung nach langen Wellen. Nur im Falle möglicher Salzbdg. an den NH_2 -Gruppen ist diese negative Verschiebung zu erwarten, nicht hingegen in neutralen Lösungsm., in denen allein die Stärke des induzierten Moments für die Verschiebung verantwortlich sein wird. (J. prakt. Chem. [N. F.] 145. 273—80. 6/7. 1936. Kyoto, Kaiserl. Japan. Univ.)

CORTE.

W. V. Mayneord und E. M. F. Roe, *Die Ultraviolettabsorptionsspektren einiger komplexer aromatischer Kohlenwasserstoffe*. I. Mit Hilfe eines HILGER-Quarzspektrographen werden sorgfältige, quantitative Aufnahmen der Ultraviolettabsorptionsspektren folgender arom. KW-stoffe in alkoh. Lsg. durchgeführt: Benzol, Neoergostatien, Neoergostatetraen, Neoergostapentaen, Naphthalin, 4,5-Benzhydrinden, 1-Isopropenyl-naphthalin (dimere Form), cis- u. trans-9,10-Dimethyl-9,10-dihydro-1,2,5,6-dibenzanthracen, Anthracen, 1,2-Benzanthracen, 6-Methyl- u. 7-Methyl-1,2-benzanthracen, 6,7-Dimethyl-1,2-benzanthracen, 6,7-Cyclopenteno-1,2-benzanthracen, 5,6-Cyclopenteno-1,2-benzanthracen, 10-Isopropyl-1,2-benzanthracen, Methylcholanthren, Phenanthren, 1,2-Cyclopentenophenanthren, 2',1'-Naphtha-1,2-fluoren, 5-Methyl-8-isopropyl-2',1'-naphtha-1,2-fluoren, Picen (in Chlf.), Öhrysen, 1,2,5,6-Dibenzanthracen, 9,10-Dimethyl-1,2,5,6-dibenzanthracen, 9,10-Dihydro-1,2,5,6-dibenzanthracen, 1,2,5,6-Dibenz-9,10-anthrachinon, Pyren, 2-Methylpyren u. 1,2-Benzpyren. Da den Vff. keine allgemeine theoret. Diskussion der Absorptionsspektren möglich ist, bleibt die Erörterung der Befunde auf den qualitativen Vergleich der Spektren chem. ähnlicher Verb. u. das Herausstellen gewisser Ähnlichkeiten beschränkt. Diese Wiedergabe ist in einem Referat nicht möglich u. muß im Original eingesehen werden. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A. 152. 299—324. 1/11. 1935.)

E. MÜLLER.

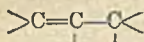
R. Grinbaum und L. Marchlewski, *Die Ultraviolettabsorption organischer Substanzen*. XLI. *Gossypol*. (XL. vgl. MARCHLEWSKI u. SKARZYŃSKI, C. 1936. II. 3531.) Unters. der Ultraviolettabsorption von *Gossypolacetat* in alkoh. Lsg. Die Extinktionskurve zeigt 2 Maxima bei 3780 u. 2390 Å, ein Minimum bei 3220 Å u. ein angedeutetes

Maximum noch bei 2910 Å. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A. 1936. 367—69. Juli.) EUGEN MÜLLER.

Hua-Chih Cheng und Jean Lecomte, *Die Ultrarotabsorptionsspektren von 1,2-Dihalogenderivaten des Äthans und ihre Deutung*. Unters. der Ultrarotabsorptionsspektren von 1,2-Dibrom-, 1-Chlor-2-brom-, 1,2-Dichlor-, 1-Jod-2-chlor-, 1,2-Dijod-äthan im Gebiet von 11 500—9000 cm^{-1} u. 1600—515 cm^{-1} . Die im Original eingehend durchgeführte Bandenanalyse läßt eine Deutung der Versuchsergebnisse im Hinblick auf die möglichen Schwingungsarten der Moleküle dann zu, wenn für jedes Äthanderiv. die Existenz zweier stereoisomerer cis- u. trans-Formen angenommen wird. Mit dieser Annahme ist es möglich, die wichtigsten Absorptionsmaxima u. den größten Teil der sekundären Maxima einzuordnen. (J. Physique Radium [7] 6. 477 bis 485. 1935.) E. MÜLLER.

San-Ichiro Mizushima, Yonezo Morino und Shichiro Noziri, *Ramaneffekt und freie Drehbarkeit*. Durch Messungen der Intensitäten der Ramanlinien zusammen mit Dipolmomentbestimmungen an Verb. des Typus $\text{XCH}_2-\text{CH}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ oder Br) haben Vf. gezeigt, daß das Intensitätsverhältnis $J(\omega_1)/J(\omega_2)$ der beiden starken Ramanlinien ω_1 u. ω_2 abnimmt, wenn die Zahl der Moll. im trans-Zustand ansteigt. Aus den Intensitätsmessungen für den festen Aggregatzustand u. niedrige Temp. ergibt sich das Verschwinden der Linie ω_1 , während ω_2 sehr stark bleibt u. damit $J(\omega_1)/J(\omega_2) = 0$. Daraus folgt, daß in festem Zustand u. bei niedrigen Temp. fast alle Moll. in der trans-Form vorliegen, während in fl. Zustand oder in Lsgg. einige Moll. in der cis-, andere in der trans-Form vorhanden sind. (Nature [London] 137. 945. 6/6. 1936.) EUGEN MÜLLER.

P. S. Srinivasan, *Ramanspektren von Isopren, Dipenten und Ocimen*. In den Ramanspektren von Isopren (I), Dipenten (II) u. Ocimen (III) finden sich die charakterist. Frequenzen der C—H (aliph.), C—C (aliph.) u. C=C-Bindungen. Ferner sind in den Spektren von I u. III Frequenzen $\Delta r = 3092$ u. 3055 vorhanden, die der Gruppe H—C=CX₂ zugeordnet werden. Die für die nebenst. Anordnung charakterist. Frequenzen 760, 1070 u. 1290 finden sich ebenfalls nur bei I u. III in Übereinstimmung mit der chem. Struktur dieser Verb. Für II wird ein Vergleich des Raman- mit dem Ultrarotspektrum durchgeführt, der eine genügende Übereinstimmung zeigt. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A 2. 105—12. 1935.) E. MÜLLER.



S. C. Sirkar, *Über das Ramanspektrum von Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol in festem Zustand bei niedriger Temperatur*. Es werden die Ramanspektren von Benzol, Chlf. u. Tetrachlorkohlenstoff in festem Zustand bei der Temp. der fl. Luft aufgenommen. Bei den tiefen Temp. treten teils neue Linien auf, teils findet eine Aufspaltung oder Verschiebung mehrerer Linien statt, worüber später eingehend berichtet werden soll. (Sci. and Cult. 1. 657. 1936.) EUGEN MÜLLER.

Otto Hilke, *Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Substituenten und ihrer Stellung auf den Kerr-Effekt*. Teil I. *Reinigung des Nitrobenzols zur Verminderung der Leitfähigkeit, Untersuchungen über den Einfluß des Plattenmaterials auf die Leitfähigkeit und über die Feldverbiegung im Kerr-Zellenspalt*. Die aus der Überschrift hervorgehende Aufgabenstellung verlangt die Verwendung von einwandfrei gereinigtem Nitrobenzol als Vergleichs- u. Grundsubstanz. Nach entsprechender chem. Behandlung läßt der Vf. das Nitrobenzol noch durch einen Kondensator mit hohem elektr. Feld mehrfach in einem Kreislauf hindurchfließen, bis die Leitfähigkeit einen konstanten Endwert erreicht. Ferner wird die Frage untersucht, ob das metall. Plattenmaterial des KERR-Kondensators einen Einfluß auf die Leitfähigkeit hat. Es zeigt sich, daß das der Fall ist u. daß Ni bei weitem am vorteilhaftesten ist. Die bekannte Feldverbiegung innerhalb des Nitrobenzols kann, wie Vf. zeigt, auf Vorgänge elektrolyt. Natur zurückgeführt werden, die von den Platten als Elektroden ausgehend bestimmte Konz.-Verhältnisse der positiven u. negativen Ionen erzeugen. Diese führen dann im Verein mit schlecht gereinigtem Nitrobenzol zu den erwähnten Feldverbiegungen. Bei sorgfältig gereinigtem Material treten diese nicht oder nur wesentlich schwächer auf. Die KERR-Konstante des Nitrobenzols wird zu $3,94 \cdot 10^{-5}$ bei 20° u. 520 μ bestimmt. (Z. Physik 103. 350—67. 9/11. 1936. Hamburg, Univ.) REUSSE.

Otto Hilke, *Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Substituenten und ihrer Stellung auf den Kerr-Effekt*. Teil II. *Die Wirkung positiver und negativer Gruppen in p-Stellung auf die Größe des Kerr-Effektes*. (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. hat sich die Aufgabe gestellt, durch systemat. Vorgehen Substanzen zu finden, die einen größeren

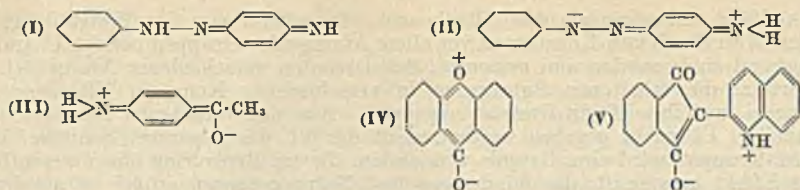
KERR-Effekt aufweisen als das Nitrobenzol. Ausgehend von der Feststellung, daß für den Wert der KERR-Konstanten vor allem Atome oder Gruppen polaren Charakters maßgebend sind, werden nun systemat. Substituenten verschiedener Art in Bzl. eingeführt u. die erhaltenen Substanzen in verschiedener Konz. in Nitrobenzol als Lösungsm. auf ihre KERR-Konstante geprüft. Aus den erhaltenen Meßwerten, die in tabellar. Übersicht gegeben werden, zieht der Vf. die folgenden Schlüsse: Unter „KERR-Gruppe“ wird eine Gruppe verstanden, die im Benzolring einen wesentlichen KERR-Effekt hervorruft, der mindestens 1—2 Zehnerpotenzen größer ist als der des reinen Bzl. Es zeigt sich, daß positive Gruppen den KERR-Effekt erhöhen, wenn sie in p-Stellung zu einer KERR-Gruppe stehen, negative Gruppen haben die umgekehrte Wrkg. (vgl. die Analogie zu dem Verh. der Gruppen bzgl. Verseifungsgeschwindigkeit). Zum Schluß bringt der Vf. noch eine Erklärung der Tatsache, daß die KERR-Konstante einer Lsg. sich nicht linear mit der Konz. ändert. Es wird angenommen, daß entweder innere Felder in den Systemen auftreten oder aber Polymerisation. (Z. Physik 103. 368—86. 9/11. 1936.) REUSSE.

Otto Hilke, *Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Substituenten und ihrer Stellung auf den Kerr-Effekt*. Teil III. *Untersuchungen über die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des Nitrobenzols und Beiträge zur Theorie des Kerr-Effekts*. (II. vgl. vorst. Ref.) Die DE. des Nitrobenzols wird frequenzabhängig zwischen $\nu = 4 \cdot 10^5$ u. $\nu = 1 \cdot 10^7$ gefunden. Daraus wird errechnet, daß Molekülkomplexe vorliegen müssen, deren Größe etwa 10^3 Moll. beträgt. Die KERR-Konstante ändert sich bei Nitrobenzol mit T^4 , bei dipollosen Fl. besteht dagegen Quadrat. Abhängigkeit. Es wird festgestellt, daß das T^4 -Gesetz mit den Ansätzen der Theorie des KERR-Effektes nicht zu vereinbaren ist. (Z. Physik 103. 387—94. 9/11. 1936.) REUSSE.

S. Hill und A. H. Woodcock, *Die elastische Streuung langsamer Elektronen an organischen Molekülen*. (Vgl. CHILDS u. WOODCOCK, C. 1935. I. 193.) Vff. haben die Winkelverteilung elast. gestreuter Elektronen (6—40 V primär) nach früher beschriebener Methode in CF_4 , CCl_4 , CBr_4 gemessen. Die Resultate werden theoret. gedeutet, wobei die Theorie von FAXÈN u. HOLTMARK u. von DEBYE kombiniert wird. (Proc. Roy. Soc., [London]. Ser. A. 155. 331—44. 2/6. 1936. Cambridge, Cavendish Lab.) KOLLATH.

K. H. Storks, *Die Orientierung in dünnen Schichten von Stearinsäure nach Untersuchungen der Elektronenbeugung*. Es wird kurz über Beobachtungen der Beugung von durchtretenden u. von reflektierten Elektronen an dünnen Schichten von Stearinsäure berichtet. Die Schichten wurden auf verschied. Unterlagen durch Verdampfen alkoh. Lsgg. erzeugt. Aus den Elektronenaufnahmen ergab sich, daß die Krystalle der Stearinsäure mit ihrer (0 0 1)-Fläche stets parallel der Unterlagsfläche angeordnet sind. Von einem Krystall wurde das Beugungsbild der monoklinen α -Form beobachtet. Aus den Reflexionsaufnahmen wird auf eine 33° betragende Neigung der KW-stoffketten gegen die Unterlage geschlossen. Der Abstand der C-Atome ist 2,5 Å. (Bull. Amer. phys. Soc. 11. Nr. 4. 9. 5/6. 1936. Bell Telephone Lab., Inc.) SKALIKS.

Ernst Bergmann und Anna Weizmann, *Dipolmoment und Molekülstruktur*. Teil XVII. *Die Dipolmomente von Azofarbstoffen und einigen ähnlichen Substanzen*. (XVI. vgl. C. 1936. II. 42.) Es werden die Dipolmomente μ (in DEBYE-Einheiten) der folgenden Substanzen in Lsgg. in Bzl., Schwefelkohlenstoff oder Dioxan nach Extrapolation der gemessenen Polarisationswerte auf unendliche Verdünnung berechnet: *o*-Oxyazobenzol (1,31), *1*-Benzolazo-2-naphthol (1,4), *2*-Benzolazo-1-naphthol (1,8), *p*-Aminoazobenzol (2,71), *4*-Benzolazo-1-naphthylamin (2,56), *Dimethylaminoazobenzol* (3,68), *1*-Benzolazo-2-naphthylamin (2,14), α -Naphthylamin (1,44), β -Naphthylamin (1,74), *p*-Oxyazobenzol (1,62 in Bzl., 2,04 in Dioxan), *4*-Benzolazo-1-naphthol (2,1), *p*-Methoxyazobenzol (1,29), *Benzophenonhydrazon* (2,02), *Benzophenonphenylhydrazon* (2,22), *Fluorenonphenylhydrazon* (2,12), *2,3-Diphenylindonphenylhydrazon* (1,93), *Benzophenonbenzylphenylhydrazon* (2,60), β -Naphthochinon- β -benzylphenylhydrazon (2,2), *Chinolin-gelb* (3,64), *Xanthon* (3,07), *Xanthen* (1,28), *Azobenzol* (0). — Aus den Messungen wird geschlossen, daß die *o*-Oxyazofarbstoffe nicht, wie gelegentlich vermutet wurde, zur Bldg. von Zwitterionen in Lsg. neigen. Die hohen Momentwerte der *p*-Aminoazoverbb. sprechen hingegen zugunsten der Formulierung (II), die gegenüber (I) (gleichfalls mit den μ -Werten vereinbar) gewisse chem. Vorzüge hat. Für *p*-Nitroanilin, *p*-Aminoacetophenon u. Nitrosodimethylanilin wird gleichfalls, wenigstens für einen Teil der Moll. in Lsg., die Formulierung als Zwitterion vorgeschlagen [z. B. (III)]. Die *p*-Oxyazofarbstoffe neigen nicht zur Bldg. von Zwitterionen; die Erhöhung von μ



bei Übergang von Bzl. zu Dioxan als Lösungsm. wird durch eine teilweise Umlagerung der azoiden Form in die chinoiden Form erklärt. Ob o-Oxyazobenzol u. 1-Benzolazo-2-naphthol in benzoider oder chinoider Form vorliegen, kann durch Momentmessungen nicht entschieden werden; im Falle des 2-Benzolazo-1-naphthol wird jedoch auf (chinoide) Hydrazonstruktur geschlossen. Die relativ hohen μ -Werte von Xanthon u. Chinolingelb erklären Vff. durch teilweise Umlagerung in die Zwitterionen (IV) bzw. (V). (Trans. Faraday Soc. 32. 1318—26. Sept. 1936. Rehovoth, Palästina, Daniel Sieff Res. Inst.) MARTIN.

Ernst Bergmann und Anna Weizmann. *Dipolmoment und Molekülstruktur.* Teil XVIII. *Die Dipolmomente von substituierten α -Methylstyrolen.* (XVII. vgl. vorst. Ref.) Um eine Vorstellung von der Größe der Induktionseffekte zu bekommen, haben Vff. die Dipolmomente (μ , in DEBYE-Einheiten) der folgenden Substanzen in Lsgg. in Bzl. bestimmt: o, α -Dimethylstyrol (0,8), α -Naphthylmethyläthylen (~ 0), o-Methoxy- α -methylstyrol (1,48), o-Fluor- α -methylstyrol (1,54), o-Brom- α -methylstyrol (1,87), o-Iod- α -methylstyrol (1,48), m-Methoxy- α -methylstyrol (1,65), m-Chlor- α -methylstyrol (1,89), p-Methoxy- α -methylstyrol (1,39), p-Brom- α -methylstyrol (1,45). (Trans. Faraday Soc. 32. 1327—31. Sept. 1936. Rehovot, Palästina, Daniel Sieff Res. Inst.) MARTIN.

Linus Pauling, *Die diamagnetische Anisotropie aromatischer Moleküle.* (Vgl. C. 1936. II. 43.) Einige arom. KW-stoffe besitzen ähnlich wie Bi u. Graphit in einer Basisebene des Krystals n. u. in einer Richtung senkrecht dazu anormal großen Diamagnetismus. Nach der qualitativen Erklärung dieser Erscheinung durch EHRENFEST (C. 1930. I. 951) versucht nun Vf. eine quantitative Deutung. Er berechnet die diamagnet. Anisotropie von Bzl. u. anderen arom. KW-stoffen, indem er annimmt, daß die p -Elektronen, von denen je eins pro Molekül vorhanden ist, sich innerhalb der Moleküle frei zwischen den Kohlenstoffatomen bewegen können. Seine Berechnung der diamagnet. Hauptsuszeptibilitäten stimmt mit den experimentellen Werten gut überein, wenn er als atomare Suszeptibilitätswerte die folgenden in seine Rechnung einsetzt: $-2,0 \cdot 10^{-6}$ für H, $-4,5 \cdot 10^{-6}$ für arom. C u. $-6,0 \cdot 10^{-6}$ für aliph. C. Die diamagnet. Anisotropie von Graphit wird diskutiert. (J. chem. Physics 4. 673—77. Okt. 1936. Pasadena, California Inst. of Technology, Gates Chemical Lab.) FAHLENBR.

S. S. Bhatnagar und N. G. Mitra, *Eine kritische Prüfung von Pascals Wert für die magnetische Suszeptibilität der CH_2 -Gruppe.* Vff. leiten — unter Benutzung der jetzigen Atomgewichte — aus dem gesamten Vers.-Material von PASCAL das diamagnet. Inkrement für die CH_2 -Gruppe zu $-12,17 \cdot 10^{-6}$ ab, während PASCAL selbst aus nur einem Teil seines Materials $-12,35 \cdot 10^{-6}$ abgeleitet hatte. Der neue Wert ergibt, bezogen auf den modernen Wert für die Suszeptibilität der benutzten Vergleichssubstanz W., einen Wert von $-11,68 \cdot 10^{-6}$. Diese Zahl ist als Maximalwert anzusehen; denn die Nichtberücksichtigung der in vielen Eigg. herausfallenden ersten Glieder der homologen Reihen würde zu einem noch niedrigeren Inkrement führen. Die Vff. selbst hatten aus eigenen Messungen (vgl. C. 1934. II. 3600) das Inkrement $-11,36 \cdot 10^{-6}$ abgeleitet. (J. Indian chem. Soc. 13. 329—34. Mai 1936. Lahore, Univ. of the Punjab.) KLEMM.

William F. Luder, Philip B. Kraus, Charles A. Kraus und Raymond M. Fuoss, *Eigenschaften von Elektrolytlösungen.* XVII. *Die Leitfähigkeit einiger Salze in Benzol und Dioxan.* (XVI. vgl. C. 1936. I. 2046.) Es wurde die elektr. Leitfähigkeit gemessen von den folgenden Lsgg.: Silberperchlorat in Bzl. bei 25°, Tetraisoamylammoniumjodid in Bzl. bei 25 u. 60°, Tetrabutylammoniumacetat in Dioxan bei 25° u. in Bzl. bei 25° sowie von Tetrabutylammoniumperchlorat in Dioxan bei 25° u. in Bzl. bei 25°. Trägt man die Leitfähigkeit graph. gegen die Konz. auf, so treten bei niedrigen Konz. Minima auf, unterhalb deren die Leitfähigkeit ansteigt in Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz für bin. Gleichgewichte. (J. Amer. chem. Soc. 58. 255—58. Febr. 1936. Providence, Rhode Island, Chem. Inst. Brown Univ.) GOTTFRIED.

W. Jackson und F. C. Frank, *Eine elektrische Untersuchung von Lösungen von Stearinsäureanilid in Paraffinwachs*. In Fortsetzung ihrer Unterss. über den Energieverlustmechanismus (vgl. C. 1935. II. 1836) wurde die Änderung des Energieverlustes in Abhängigkeit von Frequenz u. Temp. untersucht an verd. Lsgg. von *Stearinsäureanilid* in geschmolzenem u. festem Paraffin mit einem F. von 57—60°. Die Konz. betrug 2,68 Gewichts-% Anilid, der Temp.-Bereich war von 0—80° u. die Frequenzen betragen 2,70, 1,25 u. $1,35 \times 10^7$ pro Sekunde. Es wurden außerdem Leitfähigkeitsmessungen für Gleichstrom an reinem Wachs, 3%ig. Cetylpalmitatlsgg. u. an 2- u. 3%ig. Stearinsäureanilidlsgg. zwischen 0—80° angestellt. Die Verss. ergaben, daß man in der Lsg. polare Gruppen annehmen muß mit etwa je 10 oder mehr Anilidmoll. Es wird angenommen, daß die Gruppen in einer Art fl.-kryst. Anordnung vorliegen. (Trans. Faraday Soc. 31. 1700—1706. Dez. 1935. Oxford, The Engineering Labor.)

GOTTFRIED.

H. B. Hass, *Die Ermittlung der Siedepunkte als Hilfsmittel in der organischen Forschung*. Vf. gibt einen Überblick über die Methoden der Berechnung von Kp.₇₆₀ bei organ. Fl. aus einem bei beliebigem Druck experimentell ermittelten Kp. Die Berechnungsmethoden erlauben eine ziemlich genaue Best. von Kp.₇₆₀. Als Anwendungsbeispiel bringt Vf. die Berichtigung einiger in der Literatur falsch angegebener Kp.-Werte; die auf Grund der Berechnung berichtigten u. experimentell nachgeprüften Werte sind: 1-Chlorpentan 108,35°, 2-Chlorpentan 96,7°, 3-Chlorpentan 97,3°, 1,3-Dichlor-2-methylpropan 136,0°, 1,3-Dichlorpropan 120,4°, 1,4-Dichlorbutan 155,0°, 2-Methyl-1-nitropropan 140,5°, 1-Penten ca. 30°. (J. chem. Educat. 13. 490—93. Okt. 1936. Lafayette, Ind., PURDUE Univ.)

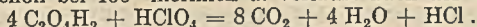
R. K. MÜLLER.

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

Otto Diels, *Diensynthese und Selendehydrierung in ihrer Bedeutung für die Entwicklung der organischen Chemie*. Zusammenfassender Vortrag, gehalten vor der Deutschen Chem. Gesellschaft anlässlich der 94. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher u. Ärzte in Dresden. (Ber. dtsch. chem. Ges. 69. Abt. A. 195—208. 4/11. 1936.)

LINDENBAUM.

André Vialard-Goudou, *Oxydation einiger organischer Substanzen durch Überchlorsäure*. Vf. hat verschiedene organ. Substanzen mit einem großen Überschuß von 65%ig. HClO₄ (D. 1,61) in zugeschm. Röhren auf Temp. zwischen 135 u. 220° erhitzt. Bis zu 200° ist die eigene Zers. der HClO₄ zu vernachlässigen. — *Wasserstoff* wird unter 200° nicht angegriffen. — Beim *Kohlenstoff* beginnt die Oxydation nicht unter 180°, ist aber erst bei 200° vollständig u. noch sehr langsam. Die Rk.-Prodd. sind CO₂ u. HCl; intermediär bilden sich etwas CO u. eine Cl-haltige organ. Substanz. Unterbricht man die Rk. vor der totalen Oxydation, so findet man viel weniger HCl, als der Gleichung $2C + HClO_4 = 2CO_2 + HCl$ entspricht. Diese Zwischenprodd. werden sodann völlig oxydiert u. liefern die berechnete Menge CO₂. — *Oxalsäure* wird bei tiefen Temp. durch verd. HClO₄ in äquimolare Mengen CO₂ u. CO gespalten. Mit HClO₄ von D. 1,61 ist die Oxydation schon bei 155° merklich u. verläuft nach der Gleichung:



Da CO bei dieser Temp. noch nicht angegriffen wird, so wird die Oxalsäure selbst oxydiert, nicht ihre Spaltprodd. — Die *gesätt. KW-stoffe* werden schwach angegriffen; die Oxydation nimmt mit der Länge der Kette zu. Sie beginnt für *Methan* bei ca. 210°, für *Äthan* bei ca. 205° unter ausschließlicher Bldg. von CO₂; für *Heptan* u. *PAe.* bei ca. 205° unter Bldg. von CO₂ u. CO. In diesen Fällen findet sich der der völligen Oxydation entgehende Anteil unverändert wieder. Dagegen werden die *ungesätt. KW-stoffe* schon vor Beginn der Oxydation verkohlt, *Äthylen* bei ca. 145°, *Benzol* u. *Toluol* bei 130—135°. — *Methyl-* u. *Äthylalkohol* u. *Äthyläther* werden leicht angegriffen unter Bldg. von CO₂ u. CO. Es wird nicht die berechnete HCl-Menge frei, denn es entstehen reichlich chlorierte Prodd., welche dann weiter oxydiert werden. — *Essigsäure* wird weniger leicht oxydiert unter Bldg. von reinem CO₂. Ein Teil des Cl wird organ. gebunden. *Acetanhydrid* wird ebenso, aber viel langsamer oxydiert. — Vorst. Resultate sind ganz verschieden von denen, welche bei der Wrkg. des Systems Cl₂ + 4 O₂ zu erwarten wären. Folglich werden die organ. Substanzen von der HClO₄ selbst u. nicht von ihren Zers.-Prodd. angegriffen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 203. 565—68. 21/9. 1936.)

LINDENBAUM.

Jaroslav Milbauer, *Reaktionen in konzentriertem Schwefelsäuremedium*. V. Einfluß der Temperatur auf die Katalysatorreihe. (IV. vgl. C. 1936. II. 2701.) Unter-

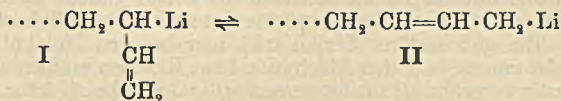
sucht wurde die Oxydation von H_2 in der früher beschriebenen Vorr. u. die Oxydation von Saccharose mit konz. H_2SO_4 bei 237° . Die H_2 -Oxydation mit konz. H_2SO_4 bei 174° ergab für die Katalysatoren die Reihe Pd, Hg, Pt, Se, Ce, Sb, Au, Ni, As, Ag, Cu; bei 237° war die Reihe wie folgt verändert; Pd, Hg, Pt, Se, Cu, Ce, Sb, Ag, Au, Ni, As. Bei Temp.-Zunahme rücken $CuSO_4$ u. Ag_2SO_4 gleich hinter Se vor bzw. hinter Sb u. erreichen ziemlich große Aktivität, während die beiden Sulfate bei der niederen Temp. wenig akt. waren. Für die Oxydation von Saccharose mit konz. H_2SO_4 bei 237° erhält man die Katalysatorreihe Se, Pd, Hg, Pt, Te, V, Ag, Cu, Sb [Au, As, Ce, Ni]; bei 310° : Se, Hg, Cu, Te, Au, V, Pt, Sb, Ce, Ag, As, Pd, Ni. (Chem. Obzor 11. 132—33. 1936.)

SCHÖNFELD.

Jaroslav Milbauer, *Reaktionen in konzentriertem Schwefelsäuremedium*. VI. *Einfluß des verbrannten Stoffes auf die Reihenfolge der Katalysatoren*. (V. vgl. vorst. Ref.) Für die Oxydation von $FeSO_4$, Saccharose, H_2 usw. in konz. H_2SO_4 bei 237° in Ggw. von Katalysatoren wurden folgende Wirksamkeitsreihen erhalten: H_2 : Pd, Hg, Pt, Se, Cu, Ce, Sb, Ag, Au. CO: Pd, Hg, Ag, Pt, V, Se, Au, Cu, As. CS_2 : Pd, Se, Pt, Cu, Te, Hg, Sb, As, Ag. COS: Pd, Pt, Se, Ag, Cu, V, Hg, Te, Sb. $FeSO_4$: Se, Ag, Pd, Pt, Te, Hg, Cu, V, Sb. C_2H_2 : Se, Pd, Hg, Ag, Pt, Au, V, Te, Cu. Saccharose: Se, Pd, Hg, Pt, Te, V, Ag, Cu, Sb. — Pd, $HgSO_4$, Ag_2SO_4 , V_2O_5 , SeO_2 , TeO_2 , CuO wirkten in allen Fällen als positive Katalysatoren, aber die Reihenfolge ändert sich mit der verbrennenden Substanz. Der aktivste Katalysator waren in allen Fällen Pd u. SeO_2 . (Chem. Obzor 11. 183—85. 1936. Prag, Tschech. Techn. Hochschule.)

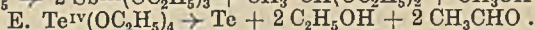
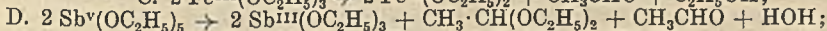
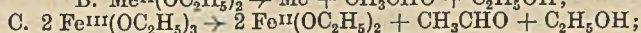
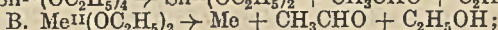
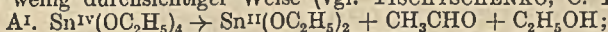
K. Ziegler, *Die Bedeutung der alkalimetallorganischen Verbindungen für die Synthese*. Zusammenfassende Darst. Behandelt werden: Herst. der alkaliorgan. Verbb.; Additionen an Carbylgruppen u. verwandte Atomgruppierungen (Vergleich mit GRIGNARDSCHEN Verbb.); alkaliorgan. Verbb. u. Pyridine; alkaliorgan. Verbb. als Metallüberträger; Rkk. zwischen alkaliorgan. Verbb. u. ungesätt. KW-stoffen. Bes. hervorzuheben ist folgendes: Nach Verss. des Vf. ist das von der I. G. FARBEN-INDUSTRIE AKT.-GES. (C. 1933. II. 2193. 1935. I. 2254) beschriebene Verf. zur Herst. von Na-Arylen ausgezeichnet gangbar. Für Verss. in kleinerem Maßstab eignet sich etwa ein Ansatz aus 0,2 Mol Chlorbenzol, 200 ccm trockenem Bzl. u. 0,44 Atomen Na in Drahtform, die zunächst in einer N_2 -Röhre ruhig stehengelassen werden; nach kurzer Zeit erscheinen an der Na-Oberfläche kleine dunkle Punkte, die sich schnell vergrößern, die Mischung wird w. u. muß geschüttelt u. gut überwacht werden (Rk.-Temp. 30 — 40°). Zum Schluß wird noch einige Stdn. geschüttelt. Das Metall zerfällt vollständig zu einem grauen Pulver, das aus C_6H_5Na u. NaCl besteht. Entsprechend ließen sich auch die Na-Tolyle aus den Chlortoluolen darstellen. Hierbei ist bemerkenswert, daß unter n. Bedingungen bei Vermeidung starker Erwärmung eine Wanderung des Metalls vom Kern in die Seitenkette unter Bldg. von Na-Benzyl nicht stattfindet. Aliph. Chlorverbb. lassen sich in analoger Weise nicht in Na-Alkyle verwandeln; vielleicht gelingt dies einmal bei Verwendung der Alkylfluoride. — Die Tatsache, daß GRIGNARD-Verbb. u. Na-Aryle mit CO, Carbonsäuren liefern, während die Li-Verbb. Ketone geben, ist nach Vf. auf die hohe Rk.-Fähigkeit u. die Löslichkeit der Li-Verbb. zurückzuführen. Die gesteigerte Reaktivität bewirkt, daß das etwa aus Li-Phenyl u. CO_2 zunächst entstehende Li-Benzolat sofort ein 2. Mol. Li-Phenyl addiert. Bei den Na-Arylen ist die hohe Rk.-Fähigkeit gleichfalls vorhanden, kann sich aber wegen der geringen Löslichkeit nicht auswirken. Das in der benzol. Suspension etwa von C_6H_5Na entstehende feste Na-Benzolat hat keine rechte Möglichkeit, mit dem gleichfalls festen C_6H_5Na zu reagieren, u. so bleibt die Sekundärrk. aus. Daß diese Auffassung richtig ist, konnte Vf. nach Verss. mit OHLINGER (unveröffentlicht) aus dem Verh. des Na-Octylbenzols ableiten. Die Einführung der Octylgruppe bedingt erhöhte Löslichkeit des Na-Aryls u. des octylbenzoesauren Salzes im Bzl., u. damit tritt wieder die Sekundärrk. unter Verminderung der Ausbeute an Carbonsäure stark in Erscheinung. — Da nach SCHLENK Triphenylmethylnatrium von allen Alkali-Verbb. wohl die größte Tendenz hat, in geeigneten Fällen unter Substitution zu reagieren, so ist für besonders schwierige Fälle zur Erzwingung einer Substitution (an Stelle einer Addition) wohl die Kombination Na-Phenyl mit der Hilfssubstanz Triphenylmethan zu empfehlen. Z. B. ist es nach Vf. nicht möglich, Isobuttersäureester mit C_6H_5Na in seine Na-Verb. überzuführen, da Isopropylidiphenylcarbinol gebildet wird. Wird dagegen ein Umsatz mit Triphenylmethan eingeschaltet, so läßt sich der Rk.-Verlauf zugunsten der Substitution umändern. — Bzgl. der Konst. der durch alkaliorgan. Verbb. erzeugten Butadienpolymerisate hat sich durch größtenteils noch unveröffentlichte Verss. des Vf. (zusammen mit GRIMM) an relativ niedrig-

molekularen Modellkörpern bisher etwa das Folgende feststellen lassen: In den Molekülen der Polymerisate kommen Butadienreste sowohl in 1,2- als auch in 1,4-Stellung eingebaut vor. Das Mengenverhältnis der 1,2- u. der 1,4-Butadienreste läßt sich weitgehend durch die äußeren Vers.-Bedingungen beeinflussen. Beim Arbeiten in Bzl. ist z. B. die 1,2-Addition stark bevorzugt, in Ä. ist daneben in stärkerem Maße auch die 1,4-Addition nachweisbar. Sehr langsames Zufügen des Butadiens, damit geringe Butadienkonz. im Rk.-Gemisch u. dementsprechendes verlangsamtes Wachstum der Moll. begünstigt die 1,2-Addition, rasche Zugabe, d. h. hohe Butadienkonz. u. schnelles Wachstum, führt zu vermehrtem Einbau der Butadiene in 1,4. Dies gilt für Verss. mit Li-Alkylen als Polymerisationserregern. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß in den einzelnen Teilrkk. der Polymerisation die sog. Allyltautomerie eine Rolle spielt:



I baut bei der Fixierung des nächsten Butadiens ihr eigenes Endstück endgültig in 1,2-Stellung ein, II dagegen in 1,4-Stellung. Spontane Verschiebungen des Mengenverhältnisses dieser Prodd. durch Umlagerungen sind offenbar möglich, deren Ausmaß aber von der Gesamtlebensdauer abhängt, die dem einzelnen reaktionsfähigen Molekülende zwischen Entstehen u. Vergehen durch Addition des nächsten Butadiens zukommt. Der Einfl. des Rk.-Mediums auf die Art der Polymerisation wäre als Lösungsm.-Einfl. auf die Lage des Gleichgewichtes zwischen beiden Formen u. auf die Geschwindigkeit der gegenseitigen Umwandlung zu deuten. (Angew. Chem. 49. 455—62. 499—502. Juli 1936. Heidelberg, Univ.) CORTE.

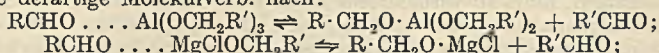
Hans Meerwein und Elsa Geschke, *Untersuchungen über Metallalkoholate und Orthosäureester*. II. Über die thermische Zersetzung der Metallalkoholate und Orthosäureester. (I. vgl. MEERWEIN u. BERSIN, C. 1930. I. 1759.) Untersucht wurden die Äthylate des Sn(IV), des Cu(II), des Ni(II) u. Co(II), des Fe(III), des Sb(V) u. des Te (IV) (Gleichung A¹ — E.) Beim Erhitzen für sich oder in alkoh. Lsg. zerfallen sie mehr oder weniger leicht unter Abspaltung von Acetaldehyd; gleichzeitig beobachtet man eine Red. der Alkoholate. In einzelnen Fällen wird der Acetaldehyd durch eine sek. Rk. in Essigester oder Acetal verwandelt. Die Äthylate des Al, Si, des Sb(III) u. des Sn(II) zerfallen unter den Rk.-Bedingungen nicht. Die Zers. erfolgt erst bei höherer Temp. in oft wenig durchsichtiger Weise (vgl. TISCHTSCHENKO, C. 1900. I. 585).



Die Verss. A¹, bis D. wurden in alkoh. 10⁰/₆g. Lsg. im Einschmelzrohr bei 125, 150 u. 170° bei Luftausschluß ausgeführt. Dabei tritt teilweise Kondensation des CH₃CHO ein. Zu A¹. Unter den Vers.-Bedingungen bildet sich Stanni-Stannoäthylat, Sn^{II}[Sn^{IV}(OC₂H₅)₆], Krystalle von oktaedr. Habitus. Besonders leicht zerfällt das übersaure Na-Stanniäthylat, [Sn^{IV}(OC₂H₅)₆]HNa. Zu B. Negativer Ausfall der Probe auf die Ionen nach dem Erhitzen, bei dem die Metalle selbst entstehen. Es gelangten die komplexen Metall-Al-äthylate, [Al(OC₂H₅)₃]₂Me^{II}, zur Unters. Al-Äthylat bleibt bei den Rk.-Bedingungen unverändert. CH₃CHO reagiert teilweise weiter. Zu C. CH₃CHO wurde nicht quantitativ erhalten. Zu D. Erhitzen von Sb(V)-Äthylat liefert neben Acetal u. CH₃CHO noch A. u. Sb^{III}(OC₂H₅)₃. Im Rückstand findet man Sb₂O₃ u. Sb₂O₅, infolge Einw. des bei der Rk. entstehenden W. auf Sb(V)-Äthylat u. Sb(III)-Äthylat. Berechnete Mengen CH₃CHO entstehen beim Kochen der alkoh. Lsg. Zu E. Erhitzen bei gewöhnlichem Druck; Fehlbetrag an CH₃CHO (30% d. Th.). Aus Te-Methylat wurde neben geringen Mengen Formaldehyd Methanol erhalten. (J. prakt. Chem. [N. F.] 147. 203—10. 10/11. 1936. Marburg/L., Univ., Chem. Inst.) BERSIN.

Hans Meerwein, *Über die reduzierende Wirkung der Metallalkoholate*. II. Mitbearbeitet von B. v. Bock, Br. Kirschnick, W. Lenz und A. Migge. (I. vgl. MEERWEIN, MIGGE, BOCK, LENZ, C. 1925. II. 2314.) Aldehyde u. Ketone werden durch Metallalkoholate, insbesondere durch Al-Alkoholate u. Mg-Halogenalkoholate im Sinne der Gleichung R·CHO + R'·CHOHR → CHOH + R'CHO reduziert (MEERWEIN u. SCHMIDT, Liebigs Ann. Chem. 444 [1925]. 221). Die Rk. ist umkehrbar.

Bei Entfernung der entstehenden Aldehyde bzw. Ketone durch Abdestillieren führt die Rk. zu einem glatten Red.-Verf. für Aldehyde u. Ketone. Für die Erklärung des Rk.-Mechanismus u. der Wrkg.-Weise der Metallalkoholate werden 2 Beobachtungen hervorgehoben: 1. Die Bldg. von sog. *Alkoxyosäuren* aus zahlreichen Metallalkoholaten u. Alkoholen (vgl. MEERWEIN u. BERSIN, C. 1930. I. 1759); 2. der im vorst. Ref. beschriebene therm. Zerfall einiger Metallalkoholate u. Orthosäureester. Im Sinne dieser Beobachtungen wird die primäre Bldg. einer Molekülverb. zwischen Aldehyd (bzw. Keton) u. dem Metallalkoholat angenommen. Gemäß folgenden Gleichungen zerfällt eine derartige Molekülverb. nach:



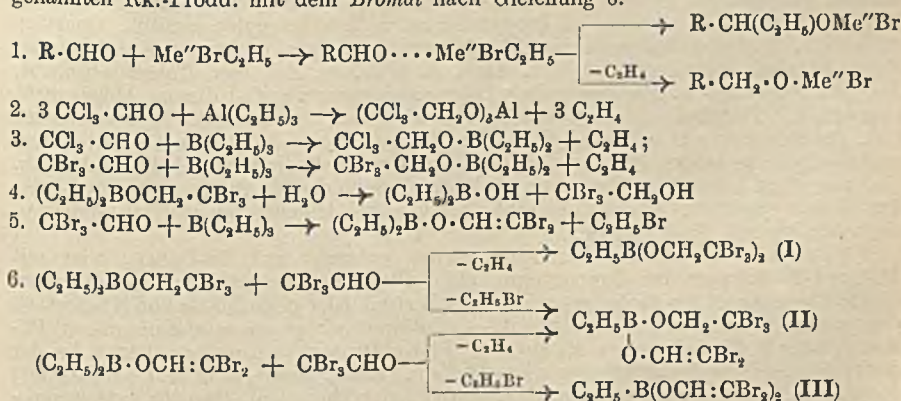
Al- u. *Mg*-Alkoholate unterliegen als solche nicht einem glatten therm. Zerfall, weil bei ihnen ein Übergang in eine niedrigere Oxydationsstufe nicht möglich ist, wie z. B. beim *Sb(V)*-Alkoholat. Ein gleichartiger Zerfall tritt hier bei den Molekülverb. zwischen *Al*- u. *Mg*-Alkoholat einerseits u. den Aldehyden bzw. Ketonen andererseits ein. Hierbei geht das *koordinativ 4-wertige Al* in das *valenzmäßig 3-wertige Al* über, das *koordinativ 3-wertige Mg* in das *valenzmäßig 2-wertige Mg* über. Bei der Einw. von Metallalkoholaten auf Aldehyde tritt neben der Red. nach CLAUSEN (Ber. deutsch. chem. Ges. 20 [1887]. 646) eine Kondensation zweier Moll. Aldehyd zu *Säureestern* ein. Zwischen den Redd. mit Metallalkoholaten u. der Esterbildg. aus Aldehyden besteht der Unterschied, daß im ersten Falle die Molekülverb. sofort weiter zerfällt, während im 2. Falle unter Wanderung einer $\text{O} \cdot \text{CH}_2\text{R}$ -Gruppe u. Aufrichtung der $\text{C} : \text{O}$ -Doppelbindung eine n. Valenzverb. entsteht. Die stark polar gebauten Alkoholate der Alkalien u. Erdalkalien begünstigen die *Esterbildg.* Mit zunehmendem *homöopolaren* Bau der Alkoholate ist die *Red.-Wrkg.* bevorzugt (Alkoholate des *Al* u. *Zr*). In den ausgesprochen *homöopolaren* Orthosäureestern des *B*, *Si*, *As* u. *P* ist die Alkoxygruppe zu fest an das Zentralatom gebunden, als daß sie leicht abgelöst werden könnte. Sie reagieren daher weder red., noch bewirken sie eine Esterkondensation. Ein Vergleich der red. Eigg. einer großen Anzahl von Metallalkoholaten ergab, daß die *Al-Alkoholate* die anderen Alkoholate an Red.-Vermögen übertreffen, was durch Verss. belegt wird (vgl. Tabelle im Original).

Versuche. *Phenolaldehyde* lassen sich in Form ihrer *Methoxymethylverb.* der Red. mit Alkoholaten unterwerfen. Die Red. von *p*-Dimethylamidobenzaldehyd verläuft schwierig, desgleichen die von einigen *aliphat. Oxyaldehyden*, z. B. *Aldol*. Während *Aldol* bis zu 30% red. wird, erhält man beim *Hydroxycitronellal*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$, eine Ausbeute von 78% an Red.-Prod. Die Red. von *Crotonaldehyd* zu *Crotonalkohol* mit Hilfe von *Mg-Cl-Alkoholat* wird näher beschrieben (Ausbeute 60%). Als Nebenprodd. entstehen β -*Äthoxy-n-butylalkohol* u. geringe Mengen *Dihydro-o-tolylaldehyd*. Beim *Benzophenon* geht die Red. (mit *Al-Alkoholat* in *Xylol*) teilweise weiter bis zum *Diphenylmethan* (Ausbeute 7%). *Benzhydrol* liefert bei der Red. 27% *Diphenylmethan*. β -*Al-Äthylat* geht beim Kochen mit A. am Rückflüßkühler bei Ggw. von *Luft-O₂* in Lsg. unter Bldg. des *l. Al-Hydrozo-äthylates*, $\text{Al}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Bei Ausschluß von *Luft* geht β -*Al-Äthylat* nicht in Lsg. Der bei dem Lsg.-Vorgang entstehende CH_3CHO geht in *Essigester* über (16% d. Th.).

β -*Chlorcrotonalkohol*, $\text{CH}_3\text{CH} : \text{CCl} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, Kp.₇₈₀ 159°; D.₂₀ 1,118; n_D²⁰ = 1,46823; β -*Bromcrotonalkohol*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CBr} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, Kp.₁₃ 69—70°, D.₂₀ 1,547; n_D²⁰ = 1,50161. β -*Chlorzimmtalkohol*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CCl} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, Kp.₁₇ 147—149°, F. 14°, D.₂₀ 1,203, n_D²⁰ = 1,59498. β -*Bromzimmtalkohol*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CBr} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, Kp.₁₃ 151—153°, F. 18°, D.₂₀ 1,482; n_D²⁰ = 1,61428. *1,1,1,3-Tetrachlorisopropylalkohol*, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, Kp.₁₄ 87—89°, D.₂₀ 1,610, n_D²⁰ = 1,51453. *1,1,3,3-Tetrachlorisopropylalkohol*, $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHCl}_2$, Kp.₁₄ 80—90°, D.₂₀ 1,612, n_D²⁰ = 1,51334. *o-Nitrozimmtalkohol*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, F. 60,5—61°. *m-Nitrozimmtalkohol*, F. 51—51,5°. *p-Nitrozimmtalkohol*, F. 127,5—128°. *Hydroxycitronellol*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, Kp.₄₋₅ 140—141°, D.₂₀ 0,935. (J. prakt. Chem. [N. F.] 147. 211—25.) BERSIN.

Hans Meerwein, Gerhard Hinz, Hermann Majert und Heinz Sönke, Über die reduzierende Wirkung der Metallalkyle, insbesondere der Aluminium- und Boralkyle. Bei der Einw. einiger Metallalkyle auf Aldehyde u. Ketone tritt neben der n. kernsynthet. Rk. gelegentlich auch Red. der Carbonylverb. zu den entsprechenden Alkoholen ein. Bei beiden Rkk. bilden sich nach MEISENHEIMER (Liebigs Ann. Chem. 442 [1925]. 189) primär Molekülverb. aus dem Aldehyd bzw. Keton u. dem Metallalkyl (vgl. die beim Vermischen der Komponenten auftretenden intensiven Färbungen). Diese

Molekülverb. erfahren eine Umwandlung nach 2 Richtungen hin: Entweder bilden sich unter Wanderung einer Alkylgruppe an das C-Atom der Carbonylgruppe Alkoholatsek. oder tert. Alkohole, oder es zerfällt die Molekülverb. unter Abspaltung von Olefinen u. Wanderung eines H-Atoms unter Red. der Carbonylgruppe (Gleichung 1). Es war zu erwarten, daß mit zunehmendem *polarem* Charakter des Metallalkyls das Eintreten der *kernsynthet.* Rk. begünstigt wird (bei Metallalkoholaten tritt in solchen Fällen die Esterkondensation in den Vordergrund; vgl. vorst. Ref.). Mit zunehmendem *homöopolarem* Bau der Metallalkyle muß das *Red.-Vermögen* überwiegen, soweit nicht die Alkylgruppe so fest an das Metallatom gebunden ist, daß keine der beiden Rkk. mehr eintritt. Diese Voraussagen werden durch Verss. über die Einw. von *Bortriäthyl*, *Al-Triäthyl*, *Zinkäthyl* u. *Äthyl-Mg-Bromid* auf *p-Chlorbenzaldehyd*, sowie von *Sn-Tetraäthyl* auf *Chloral* u. *Bromal* bestätigt. *B-Triäthyl* wirkt nur red., beim *Al-Triäthyl* u. *Zn-Äthyl* treten beide Rkk. nebeneinander ein, während *Äthyl-Mg-Bromid* lediglich im Sinne der kernsynthet. Rk. wirkt. Mit *Zinn-Tetraäthyl* u. *Chloral* bzw. *Bromal* tritt kein Umsatz ein. Eingehend wird die Einw. von *Bortriäthyl* u. *Al-Triäthyl* auf Aldehyde u. Ketone beschrieben. Bei den mit *Al-Triäthyl* bewirkten Redd. werden alle 3 Äthylgruppen als *Äthylen* abgespalten (s. Gleichung 2.), während bei Verwendung von *B-Triäthyl* nach Abspaltung von nur einer Äthylgruppe die dem angewandten Aldehyd entsprechenden *Ester* der *Diäthylborsäure* entstehen (s. Gleichung 3.). Diese Ester werden durch W. in *Diäthylborsäure* u. die entsprechenden *Alkohole* gespalten (Gleichung 4.). Ketone lassen sich mit Hilfe von *Bortriäthyl* nicht reduzieren. *Chloral*, *Bromal*, *Mono-* u. *Trichloraceton* werden durch *Al-Triäthyl* mit guten Ausbeuten zu den entsprechenden Alkoholen red.; schwieriger red. sich *Benzil* zu *Benzoin*. Bei *Benzaldehyd*, *p-Chlorbenzaldehyd* u. *Anisaldehyd* überwiegen die Prodd. der kernsynthet. Rk. *Zimtaldehyd* liefert ausschließlich das *Styryläthylcarbinol*, C₆H₅·CH:CH·CHOH·C₂H₅. Mit *Bortriäthyl* werden *Chloral*, *Bromal*, *Benzaldehyd* u. *p-Chlorbenzaldehyd* in guter Ausbeute reduziert. *Bortriäthyl* u. *Bromal* reagieren in komplizierter Weise miteinander, indem neben der unter *Äthylenabspaltung* verlaufenden, zum *Diäthylborsäuretribromäthylester* führenden Red. eine unter *Bromäthylabspaltung* verlaufende Rk. einhergeht, bei der *Diäthylborsäuredibromvinylester* entsteht (Gleichung 5.). Bei Verwendung von überschüssigem *Bromal* reagieren die beiden genannten Rk.-Prodd. mit dem *Bromal* nach Gleichung 6.



Versuche. Redd. mit *Al-Triäthyl* (Darst. nach KRAUSE u. WENDT, Ber. dtseh. chem. Ges. 56 [1923]. 471): *Trichloräthylalkohol*, Kp.₁₈ 58—60° (88,5°/0); *Tribromäthylalkohol*, Kp.₁₃ 96—100° (73,5°/0); *Trichlorisopropylalkohol*, Kp.₁₂ 53—55° F. 50° (65,3°/0); *Monochlorisopropylalkohol*, Kp.₈₀ 78—81° (70°/0); *Trichlormethylphenylcarbinol*, Kp.₁₄ 145° (90°/0); *Benzoin* (40°/0); *Phenyläthylcarbinol*, C₆H₅·CHOH·C₂H₅, Kp.₁₀ 98° (62,5°/0); *Benzylalkohol*, Kp.₁₀ 89° (12°/0). *p-Chlorphenyläthylcarbinol*, Cl·C₆H₄·CHOH·C₂H₅, Kp.₁₀ 120—121° (52°/0); *p-Chlorbenzylalkohol*, F. 73° (25°/0). *p-Methoxyphenyläthylcarbinol*, CH₃O·C₆H₄·CHOH·C₂H₅, Kp.₉ 135,5° (50°/0). *Anisalkohol*, Erstarrungspunkt 17° (5,1°/0). *Styryläthylcarbinol*, C₆H₅·CH:CH·CHOH·C₂H₅, Kp.₁₄ 143—144° (95°/0). Redd. mit *Bortriäthyl* (Darst. des *Bortriäthyls* vgl. Original; Ausführung der Analysen vgl. Original): *Diäthylborsäuretrichloräthylester*, C₆H₁₂OCl₃B (Gleichung 3.). Farbloses Öl, Kp.₁₂ 78—79°; *Diäthylborsäuretribromäthylester*,

$C_6H_{12}OBr_2B$, Kp.₁₂ 117—119°, ein leichtfl. Öl, das schon durch Luftfeuchtigkeit zers. wird. *Diäthylborsäuredibromvinylester*, $C_6H_{11}OBr_2B$ (Gleichung 5.). Kp.₁₁ 98—99°; bei seiner Zers. mit W. erhält man *Dibromacetaldehydhydrat*, $CBr_2H \cdot CH(OH)_2$, F. 60 bis 61°; *Äthylborsäuredidibromvinylester*, $C_6H_7O_2Br_2B$ (III), Kp.₃ 140—143°. *Diäthylborsäurebenzylester*, $(C_2H_5)_2B \cdot OCH_2C_6H_5$; Kp.₁₈ 114—115°. *Diäthylborsäure-p-chlorbenzylester*, $(C_2H_5)_2B \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot Cl$, Kp.₁₆ 141,5—142°. (J. prakt. Chem. [N. F.] 147. 226—50.)

BERSIN.

Hans Meerwein und Heinz Sönke. *Über die Diäthylborsäure.* *Diäthylborsäureester* werden durch W. in *Diäthylborsäure* u. die entsprechenden *Alkohole* gespalten (vgl. vorst. Ref.). Die hydrolyt. Spaltung des *Diäthylborsäure-p-chlorbenzylesters* läßt sich zur Reindarst. der *Diäthylborsäure* verwenden. Sie ist eine sehr schwache Säure, die in methylalkoh. Lsg. komplexe Salze der Formel $[(C_2H_5)_2BOH(OCH_3)]Me^+$ zu bilden vermag. Bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck geht sie teilweise in das *Diäthylboroxyd*, $(C_2H_5)_2B \cdot O \cdot B(C_2H_5)_2$, über. *Säurederiv.* der *Diäthylborsäure* werden durch Einw. organ. Säuren auf *B-Triäthyl* erhalten. Bei längerer Einw. u. bei Verwendung stärkerer Säuren geht die Rk. ohne erkennbaren, scharfen Endpunkt weiter (vgl. FRANKLAND, Liebigs Ann. Chem. 124 [1862]. 137). Bei der Autoxydation des *Bortriäthyls* wurde nur das Endprod. der Rk., der *Borsäuretriäthylester*, rein erhalten. *Diäthylborsäureäthylester*, $(C_2H_5)_2B \cdot OC_2H_5$, u. *Monoäthylborsäurediäthylester*, $C_2H_5B \cdot (OC_2H_5)_2$, konnten nicht in reinem Zustande isoliert werden.

Versuche. *Diäthylborsäure*, D.₂₀ 0,7921; Kp.₇₅ 35—37°; E.—51 bis —48°. *Diäthylboroxyd*, $(C_2H_5)_2BOB(C_2H_5)_2$, Kp. 142—144°. *Diäthylboracetat*, $(C_2H_5)_2B \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$, Nadeln, F. 86—87°. *Diäthylborsäure-o-chlorbenzoat*, $(C_2H_5)_2B \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot Cl$, Nadeln, F. 50—52°, Kp.₁ 96—97°. (J. prakt. Chem. [N. F.] 147. 251—55.) BERSIN.

Hermann Emde und Herbert Kull, *Abbau quartärer Ammoniumverbindungen durch katalytische Hydrierung.* XIII. Mitt. *über Kohlenstoffdoppelbindung und Kohlenstoff-Stickstoffbindung.* (XII. vgl. C. 1934. II. 3919.) Der Abbau quartärer Ammoniumverbb., die eine lockere C—N-Bindung enthalten, durch Hydrierung zu tert. Amin ist bis jetzt fast ausnahmslos mit Na-Amalgam ausgeführt worden (vgl. XII. Mitt.). Vff. zeigen nun, daß quartäre *Allyl-* u. *Cinnamyltrialkylammoniumchloride* in Ggw. von Katalysatoren der Pt-Gruppe zu kleinerem Betrage an der C=C-Bindung hydriert werden, während der größere Teil die C—N-Bindung des Alkyls mit Äthylenbindung löst u. in tert. Amin u. prim. in Propylen bzw. α -Phenylpropylen zerfällt. Quartäre *Phenyl-* u. *Benzyltrialkylammoniumchloride* werden in Ggw. geeigneter Katalysatoren durch katalyt. Hydrierung zu tert. Amin u. prim. zu Bzl. bzw. Toluol abgebaut. *Propyl-, Phenäthyl-* u. *Phenopropyltrialkylammoniumchloride* sind diesem Abbau nicht zugänglich. *Tetrahydrochinoliniumhalogenid* wird bei der katalyt. Hydrierung zu tert. Phenopropylamin u. *Tetrahydroisochinoliniumhalogenid* zu tert. o-Tolyläthylamin aufgespalten; in beiden Fällen treten unter geeigneten Bedingungen keine Nebenrk. ein, vor allem keine Ringöffnung an der anderen Seite des N. Demnach verläuft also der Abbau quartärer Ammoniumverbb. bei katalyt. Hydrierung vielfach anders u. einfacher als mit Na-Amalgam.

Versuche. Die Hydrierungen wurden entweder mit Pd-BaSO₄, oder mit Pt-Oxyd-Pt-Schwarz bei Zimmertemp. ohne Überdruck ausgeführt; als Lösungsm. diente Eisessig (mit Na-Acetat gepuffert) oder W. (mit oder ohne Zusatz von Na-Acetat), das im allgemeinen den Vorzug verdient. — *Allyltrimethylammoniumjodid* nimmt mit Pd-Katalysator in Eisessig keinen H₂ auf; mit Pt-Katalysator in Eisessig entstand bei der Aufarbeitung *Propyltrimethylammoniumchlorid* u. *Trimethylamin*, u. in W. (+Na-Acetat) *Propylen*, *Propan*, *Trimethylaminjodhydrat* (63% der Theorie) u. *Propyltrimethylammoniumjodid*. Das beobachtete Propan entsteht aus dem abgespaltenen Isopropylen u. nicht durch hydrierenden Abbau von Propyltrimethylammoniumjodid, das in Eisessig weder mit Pd-, noch mit Pt-Katalysator H₂ aufnimmt. — *Cinnamyltrimethylammoniumchlorid*, $C_{12}H_{18}NCl$, aus Cinnamylchlorid u. Trimethylamin in absol. A. bei 0°; *Chloroauriat*, $C_{17}H_{18}NCl_4Au$, F. 185°. Hydrierung mit Pd- bzw. Pt-Katalysator ergab *Propylbenzol*, *Trimethylamin* u. *Phenopropyltrimethylammoniumchlorid*. Die Verss. zeigen, daß die Hydrierung sowohl mit Pd- als auch mit Pt-Katalysator in Eisessig wie in W. zum geringen Teil an der Lückenbindung in der Seitenkette, zum größeren Teil aber an der C—N-Bindung unter Zerfall in *Trimethylamin* u. α -Phenylpropylen stattfindet. Letzteres wird zu Phenylpropan weiterhydriert u. mit Pt-Katalysator unterliegt auch (allerdings langsamer) der Bzl.-Kern der Hydrierung. *Phenopropyltrimethylammoniumchlorid* nimmt zwar sowohl mit Pd- als auch mit Pt-Katalysator langsam H₂ auf, liefert

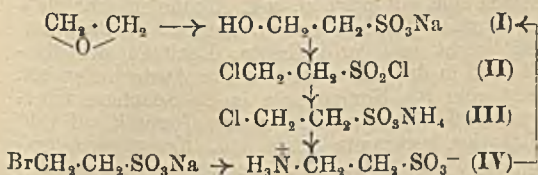
aber dabei weder einen KW-stoff, noch tert. Amin, sondern nur quartäres Ammoniumchlorid. — *Benzylphenyldimethylammoniumchlorid* liefert mit Pd-Katalysator in Eisessig *Toluol* u. *Dimethylanilin* (*Chloroauriat*, $C_8H_{12}NCl_4Au$, F. 102—103°) in quantitativer Ausbeute, in W. verläuft die H_2 -Aufnahme etwas langsamer. Mit Pt-Katalysator entstand quantitativ *N-Dimethylcyclohexylamin* (Darst. durch Hydrierung von *Dimethylanilin* mit Pt-Katalysator in Eisessig; *Pikrat*, F. 176,5°; *Chloroauriat*, $C_8H_{18}NCl_4Au$, F. 105°; *Chloroplatinat*, $C_{10}H_{18}N_2Cl_2Pt$, F. 158°) u. *Hexahydrotoluol*. — *Benzylalldimethylammoniumjodid* nahm mit Pd-Katalysator keinen H_2 auf. — *Benzyltrimethylammoniumchlorid* u. -jodid nahmen in Eisessig mit Pd-Katalysator ebenfalls keinen H_2 auf, dagegen entstand aus dem Chlorid mit Pt-Katalysator *Methylcyclohexan*, *Toluol* u. *Trimethylaminhydrochlorid*. — *Dibenzyltrimethylammoniumjodid* (in 50%ig. Essigsäure mit Pd-Katalysator) u. das *Chlorid* (in W. mit Pt-Katalysator) lieferten *Toluol* u. *Benzylmethylamin* (*Chloroauriat*, $C_{16}H_{21}NCl_4Au$, F. 142°). — *Phenyltrimethylammoniumchlorid* nimmt in Eisessig mit Pd-Katalysator keinen H_2 auf; in W. entstand mit Pt-Katalysator *Trimethylamin* u. ein KW-stoffgemisch aus Bzl. u. seinen Hydrierungsprodd. — *N-Dimethylpiperidiniumjodid* u. -chlorid nahmen in W. mit Pt-Katalysator keinen H_2 auf. — *N-Dimethyltetrahydrochinoliniumjodid*, aus Tetrahydrochinolin beim Erhitzen mit Na-Methylat in CH_3OH u. CH_3J bzw. aus N-Methylchinolinmethosulfat (F. 198°) durch Red. mit Zn + HCl u. Anlagerung von CH_3J an das entstehende N-Methyltetrahydrochinolin (Kairolinbase). Bei Verss. die Kairolinbase durch Hydrierung von Chinolinmethosulfat mit Pt-Katalysator herzustellen, entstand sowohl in Eisessig, als auch in W. *N-Methyldecahydrochinolin* (Kp. 79°; *Chloroauriat*, aus W., F. 84—85°; *Jodmethylat*, F. 251—252°; *Chloroauriat* des Chlormethylats, F. 195—196°). *N-Dimethyltetrahydrochinoliniumjodid* ist in Eisessig u. W. gegenüber dem Pd-Katalysator resistent u. in Eisessig wird weder das Jodid, noch das Chlorid mit Pt-Katalysator hydriert. In wss. Lsg. (+ Na-Acetat) entstand aus den Salzen in Ggw. von Pt-Katalysator *N-Dimethylphenylpropylamin* (Kp. 224 bis 225°). — *N-Dimethyltetrahydroisochinoliniumjodid* (aus W., F. 189°; *Chloroauriat*, aus W., F. 187°) ist in Eisessig sowohl in Ggw. des Pt- als auch des Pd-Katalysators beständig, spricht aber in W. (+ Na-Acetat) auf den Pt-Katalysator an unter Bldg. von *o-Tolyläthyl-N-dimethylamin* (Kp. 223—224°; *Hydrochlorid*, F. 221°; *Chloroplatinat*, F. 168°; *Pikrat*, F. 126—127°; *Chloroauriat*, F. 138°). *N-Dimethyltetrahydroisochinoliniumchlorid* lieferte in W. (+ Na-Acetat) mit Pt-Katalysator das gleiche Ergebnis. Zum Vergleich wurde noch das Prod. des HOFMANNschen Abbaues des N-Dimethyltetrahydroisochinoliniums, das *o-Vinylbenzylidimethylamin*, katalyt. in Eisessig durch Pt-Katalysator zum *o-Äthylbenzylidimethylamin* (*Chloroauriat*, F. 148°; *Chloroplatinat*, F. 166—167°; *Pikrat*, F. 133,5°) hydriert. Die Eigg. dieser Base zeigen, daß sie verschieden ist von dem tert. Amin, das durch katalyt. Hydrierung von N-Dimethyltetrahydroisochinoliniumjodid entsteht. Damit stimmt überein, daß das quartäre Ammoniumjodid der Spaltbase als *o-Toläthylamin*deriv. ebenso wie die Phenäthylderiv. durch katalyt. Hydrierung nicht aufspaltbar ist, dagegen wohl das *o-Äthylbenzyltrimethylammoniumjodid* als Benzylaminverb. durch Pt-Katalysator in W. (vgl. KULL, Dissertation, Königsberg/Pr., 1934). (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 274. 173—84. März 1936. Königsberg i. Pr., Univ.)

CORTE.

Wolfgang Langenbeck und Fritz Baehren, *Bemerkung zu Arbeiten von B. Eistert und von Chr. Grundmann*. Zurückweisung der von genannten Autoren (C. 1936. II. 467; C. 1937. I. 60) an der Mitt. der Vff. (C. 1936. I. 3153) geübten Kritik. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 2406. 7/10. 1936. Greifswald, Univ.)

LINDENBAUM.

Walter M. Lauer und Archie Hill, *Die Addition von Natriumbisulfid an Alkylenoxyde*. Die Auffassung der Additionsprodd. von $NaHSO_3$ an Alkylenoxyde als Salze von β -Oxysulfonsäuren wird durch eine Reaktionsfolge gemäß nebensteh. Schema bewiesen. — Die Beobachtung von FROMM, KAPPELLER u. TAUBMANN (C. 1928. II. 239), daß aus dem von Epichlorhydrin abgeleiteten Additionsprod. beim Kochen mit $NaOH$ SO_2 -Abspaltung stattfindet, erklärt sich aus der Schwierigkeit, mit der die in W. II. β -oxysulfonsauren Salze häufig von anorgan. Sulfiden zu reinigen sind. — I, $C_2H_5O_3SNa$. Bldg. durch Einleiten von Äthylenoxyd in konz. $NaHSO_3$ -Lsg. Krystalle. F. 192—194°. *Acetyl-*



findet, erklärt sich aus der Schwierigkeit, mit der die in W. II. β -oxysulfonsauren Salze häufig von anorgan. Sulfiden zu reinigen sind. — I, $C_2H_5O_3SNa$. Bldg. durch Einleiten von Äthylenoxyd in konz. $NaHSO_3$ -Lsg. Krystalle. F. 192—194°. *Acetyl-*

verb., $C_4H_7O_5SNa$. Krystalle (aus A.). — $C_2H_5O_4SK$. Bldg. analog. F. 191—193°. *Acetylverb.*, $C_4H_7O_5SK$. F. 258—260°. *Myristolylderiv.* von I, $C_{16}H_{31}O_8SNa$. Weißes Pulver. — II. Bldg. aus I nach KOLBE (Liebigs Ann. Chem. 122. 42) mittels PCl_5 . Kp.₇₆₀ 198—204°. Gibt bei der Verseifung β -Chloräthansulfonsäure, welche beim Behandeln mit konz. NH_3 in III, $C_2H_5O_4ClNS$ übergeht; Krystalle (aus A.). Das *Taurin* (IV) entsteht aus III durch Erhitzen mit überschüssigem NH_3 im Rohr auf 105°. Krystalle (aus W.). Geht in KNO_3 enthaltender, h., wss. Lsg. beim Zufügen von Essigsäure in das I entsprechende K-Salz über. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1873 bis 1874. 9/10. 1936. Minneapolis [Minn.], School of Chemistry.) H. MAYER.

Sherlock Swann jr., L. F. Deditius und W. A. Pyhrr, *Die elektrolytische Reduktion von Ketonen in Eisessig*. II. Die Reduktion aliphatischer Ketone zu Kohlenwasserstoffen. (I. vgl. C. 1934. I. 192.) Vff. untersuchen, auf welche Weise sich Methyl-n-propylketon in Schwefelsäure-Eisessigsigg. am vorteilhaftesten elektrolyt. zu n-Pentan reduzieren läßt. Es werden dabei Kathoden aus Cd, Sn, Pb, Hg, Al, Zn, Ni, Cu u. Fe angewandt. Die Ausbeuten an n-Pentan korrespondieren mit der Wasserstoffüberspannung an den Kathoden. Es werden auch Verss. in wss. Lsgg. angestellt. Es ergibt sich, daß die besten n-Pentanausbeuten an der Cd-Kathode in wss. Lsgg. erhalten werden. (Trans. electrochem. Soc. 68. Preprint 7. 7 Seiten. 1935. Urbana, Ill., Univ. of Illinois, Eng. Exper. Station.) GAEDE.

S. G. Powell und Maynard M. Baldwin, *Die Kondensation von Butanon-(2) mit Aldehyden des Typus RR'CH·CHO*. Methyläthylacetaldehyd, Diäthylacetaldehyd u. Äthyl-n-butylacetaldehyd reagieren in Ggw. von verd. KOH mit der Methylgruppe des Butanons-(2) unter Bldg. von Ketonen, die durch Dehydrierung in ungesätt. Ketone übergeführt wurden; diese lieferten bei der Red. folgende gesätt. sek. Alkohole: *6-Methyl-3-octanol*, Kp.₁₅ 81—83°, *6-Äthyl-3-octanol*, Kp.₂₀ 90—92° u. *6-Äthyl-3-decanol*, Kp.₁₈ 119—120°. Bei deren Oxydation entstanden Gemische von Säuren, unter welchen β -Methylvaleriansäure, γ -Methylcapronsäure, β -Äthylvaleriansäure u. β -Äthylönansäure als Piperazinsalze (F. 129, 109, 134, 100°) nachgewiesen wurden. Zu Identifizierungszwecken wurden dargestellt: γ -Äthylcaprylsäure, $C_{10}H_{20}O_2$, aus 2-Äthyl-1-bromhexan u. Diäthylmalonat; Kp.₇₆₀ 253—256°; F. des Piperazinsalzes 110°. — β -Äthylönansäure, $C_9H_{18}O_2$, durch Red. von n-Butylacetaldehyd zu 2-Äthylhexanol-(1), Behandeln mit PBr_3 u. Umsetzen der Bromverb. mit NaCN; das entstandene Nitril wird mit NaOH verseift. Kp.₇₆₀ 236°. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1871—72. 9/10. 1936. Washington, Chem. Univ.-Lab.) H. MAYER.

J. N. Zaganariis und G. A. Varvoglis, *Studien mit Twitchells Reagens*. I. Über *Twitchells Reagens als Esterbildner*. Das als Fettspalter bekannte TWITCHELLS Reagens, das schon von TWITCHELL (J. Amer. chem. Soc. 29 [1907]. 566) u. von IWANOW u. KLOKOW (C. 1935. I. 494) auf seine Fähigkeit, die Synthese von Estern zu katalysieren, untersucht worden ist, kann nicht nur Fettsäureglyceride, sondern auch niedrigmolekulare Ester synthetisieren u. spalten. Die synthetisierende Wrkg. ist auf die SO_3H -Gruppe zurückzuführen u. analog der der H_2SO_4 aufzufassen. Vff. nehmen an, daß das Reagens sich mit den Alkoholen zu Sulfonsäureestern umsetzt, die dann mit den CO_2H -Gruppen der Säuren unter Bldg. von Carbonsäureestern reagieren. Die Esterbildg. kann aber auch durch Bldg. unbeständiger Additionsprodd. aus Säure u. Reagens erklärt werden, die sich mit den Alkoholen unter Rückbildg. des Reagens umsetzen. Die esterspaltende Wrkg. ist schon früher bei den Glyceriden auf Freilegung der H_2SO_4 u. Wiedervereinigung mit dem fettaromat. Rest erklärt worden; sie ist vielleicht einfacher auf die Wrkg. der H-Ionen, deren Konz. allerdings sehr gering ist, zurückzuführen. Das dynam. Gleichgewicht zwischen Esterspaltung u. Synthese liegt überwiegend auf der Esterseite. — Aliphat. Säuren setzen sich mit prim. u. sek. Alkoholen sehr glatt um, tert. Alkohole u. Phenole sowie aromat. Carbonsäuren u. ungesätt. fettaromat. Säuren reagieren nicht oder nur mit recht mäßiger Ausbeute. Erhitzen des Rk.-Gemisches ist nicht immer nötig; oft wird in der Kälte eine bessere Ausbeute erzielt. Bei den folgenden Verss. wurde meist eine Rk.-Komponente in 2—3-fachem Überschuß angewandt; an Katalysator wurden 2—3% zugesetzt, u. das Gemisch auf 100° erhitzt. Die %-Zahlen sind durch Titration bestimmte Ausbeuten. *Essigsäuremethyl-ester*, 89%, Kp. 57°. *Essigsäureäthylester*, 81%, Kp. 77°. *Essigsäureisopropylester*, 84,7%, Kp. 89—92°. *Essigsäureisooamylester*, 84,7%, Kp. 138—140°. *Glykoldiacetat*, 76,3%, Kp. 184—185°. *Triacetin*, 64,9%, Kp. 258—259°. *Essigsäurebenzylester*, 79,3%, Kp. 216°. *Trichloressigsäureäthylester*, 62,6%, Kp. 164—166°. *Buttersäureäthylester*, 93,5%, Kp. 178—179°. *Palmitinsäureäthylester*, 81,8%, Kp.₁₀ 184—185°.

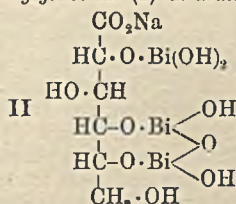
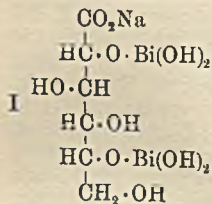
Ölsäureäthylester, 91%, Kp.₁₅ 216—218°. Oxalsäurediäthylester, 55%, Kp.₇₆₀ 186°. d-Weinsäurediäthylester, 54,3%, Kp.₁₉ 162—163°. (Ber. dtsch. chem. Ges. 69. 2277 bis 2282. 7/10. 1936. Athen, Univ.)

OSTERTAG.

Endre Berner und Jacob Molland, *Optisch-aktive Anhydride*. II. *Anhydride der d-Äthyl- und der d-α,α'-Dimethylbernsteinsäure*. (I. vgl. C. 1935. I. 3781.) *Äthylbernsteinsäure* (I), die aus den Äthylestern von α-Brombuttersäure u. Malonsäure gewonnen wird, läßt sich durch Krystallisation der Cinchoninsalze aus W. opt. aufteilen. Die *d-Säure* zeigt $[\alpha]_D^{20} = +12,58^\circ$ (W., $p = 11,3$). Hieraus wurde nach der früher benutzten Methode (l. c.) *d-Äthylbernsteinsäureanhydrid* (II) dargestellt. Flüssig., Kp.₆ 109°. $[\alpha]_D^{20} = -4,40^\circ$ (ohne Lösungsm.). Beim Auflösen in W. geht es in eine I mit $[\alpha]_D = +10,26^\circ$ über. Daraus berechnet sich, unter der Annahme, daß bei der Anhydridbildg. eine partielle Racemisierung stattfindet, für reines II $[\alpha]_D = -5,39^\circ$. — Rac. α,α'-Dimethylbernsteinsäure läßt sich mit Brucin in methylalkoh. Lsg. spalten; die *d-Form* zeigt $[\alpha]_D = +7,9^\circ$. Das hieraus mit Acetylchlorid bereitete u. aus trockenem Ä. umkrystallisierte *d-α,α'-Dimethylbernsteinsäureanhydrid* geht beim Auflösen in W. schnell in die freie Säure über. Durch Interpolation der opt. Drehungswerte auf die Zeit 0 erhält man für das Anhydrid als Mittelwert zweier Verss. $[\alpha]_D^{20} = +35,8^\circ$ (W.). (Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forhandl. 9. 20—23. 1936. Oslo, Univ., Inst. of organ. Chemie.)

ELSNER.

W. M. Lauter und H. A. Braun, *Eine Untersuchung der Wismutsalze von Glucuronsäure*. *Natriumbibismutylgluconat* (I) u. *Natriumtribismutylgluconat* (II) wurden durch



Einw. von feuchtem, frisch dargestelltem Wismuthydroxyd auf Glucuronsäure in verd. NaOH dargestellt u. hinsichtlich ihrer Giftwrkg. auf Ratten untersucht. Außerdem wurde noch ein Salz von höherem Bi-Geh. isoliert, das offenbar ein Gemisch war. — I, C₆H₁₃O₁₁NaBi₂. Weiße Krystalle + aq. Wird bei 100° wasserfrei. II, C₆H₁₂O₁₂NaBi₃ + aq. Wird durch Umfällen aus verd. NaOH mit A. nicht verändert. (J. Amer. pharmac. Ass. 25. 497—99. Juni 1936. Kalamazoo [Mich.], The Upjohn Comp., Research Lab.)

H. MAYER.

A. Leulier, *Notizen über die Glucuronsäure*. Gedrängte Zusammenfassung älterer u. neuer Angaben über die Chemie der Glucuronsäure u. ihre Bldg. im tier. Organismus. (J. Pharmac. Chim. [8] 24 [128]. 64—76. 122—31. 16/7. 1936.)

ELSNER.

Yoshitaro Takayama, *Untersuchungen über Aminosäuren und verwandte Verbindungen*. 9. *Elektrytische Oxydation von Prolin und γ-Aminobuttersäure*. (8. vgl. C. 1935. I. 2815.) *Prolin* wurde in verd. H₂SO₄ bei 35° in einer ungeteilten Zelle mit Bleiperoxydanode u. Bleikathode durch einen Strom von ca. 8 F/Mol elektrolysiert. Der ätherlös. Teil des Rk.-Prod. bestand aus verhältnismäßig viel Succinimid u. wenig Bernsteinsäure. Aus dem übrigen Rk.-Prod. wurden durch Ba(OH)₂ NH₃ u. Pyrrolidin als flüchtige Basen in Freiheit gesetzt; im Rest nahm der Geh. an Amino-N beim Kochen mit Ba(OH)₂ erheblich zu; es wurde γ-Aminobuttersäure nachgewiesen, deren Vermehrung auf Hydrolyse von nicht isoliertem Pyrrolidon zurückgeführt wird. — In gleicher Weise vorgenommene elektrolyt. Oxydation von γ-Aminobuttersäure ergab NH₃, Bernsteinsäure u. unverändertes Ausgangsmaterial. (Bull. chem. Soc. Japan 11. 138—41. März 1936. Kawasaki [bei Tokyo], S. Suzuki [Ajinomoto] & Co., Ltd. [Orig.: engl.])

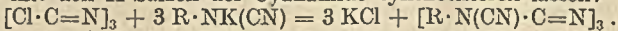
ELSNER.

S. Berlingozzi und G. Francini Naldi, *Untersuchungen über optisch-aktive Aminosäuren*. (Vgl. C. 1930. II. 3741.) Vff. stellen die *Benzolsulfonylverb.* der *C-Methylasparaginsäure* (*Homoasparaginsäure*) dar, um ihre opt. Spaltbarkeit zu untersuchen. — *C-Methylasparagin* wurde durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf *Citraconsäureanhydrid* nach den Angaben der Literatur (PIUTTI, Gazz. chim. ital. 28 [1898]. II. 148. 151) erhalten. Die wasserfreie Verb., ein mkr. Pulver, schm. bei 254—256°. Durch Verseifen mit 4-n. HCl entsteht *C-Methylasparaginsäure* (*Homoasparaginsäure*), prismat. Nadeln + H₂O, F. 232—234° (Zers.). Liefert bei der Behandlung mit *Benzolsulfonylchlorid* in NaOH u. nachfolgendem Ansäuern mit HCl *N-Benzolsulfonyl-C-methylasparaginsäure*, (C₆H₅O₄N·SO₂·C₆H₅)·H₂O, kleine prismat. Krystalle, F. 195—197° (Zers.). Die Verb. zeigt keine opt. Aktivität. Die wasserfreie Verb. (F. 287°) wird auf dem W.-Bad in W. gel. u. mit *Brucin* in A. vermischt. Nach ca. 20 Stdn. wird der aus-

gefallene Nd. gesammelt u. im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. Das *Dibrucinsalz der Benzolsulfonyl-C-methylasparaginsäure* schm. unscharf gegen 130° (Zers.). Aus den Mutterlaugen wird durch Verdunsten an der Luft bei gewöhnlicher Temp. u. beim Verdampfen im Exsiccator im Vakuum noch ein anderes *Dibrucinsalz*, Nadeln, F. gegen 125° (Zers.) gewonnen. Aus den Brucinsalzen entsteht durch Spaltung mit NaOH die freie Säure, u. zwar liefert das weniger l. *Dibrucinsalz* die rechtsdrehende *Benzolsulfonyl-C-methylasparaginsäure* ($C_6H_5O_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$) $\cdot 2 H_2O$ u. das leichter l. *Dibrucinsalz* die linksdrehende *Benzolsulfonyl-C-methylasparaginsäure*. Die opt. Drehung beträgt im Mittel $[\alpha]_D^{20} = \pm 9,7^\circ$. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 23. 874—78. 5/6. 1936. Siena, Univ.) FIEDLER.

Clarence P. Berg, *Spaltung des d,l-Lysin*. Es ist Vf. gelungen, *d,l-Lysin* durch fraktionierte Krystallisation seiner Campherate aus 50%_{ig} CH_3OH opt. zu spalten. — *Lysincampherate*, ($C_8H_{14}O_2N_2$)₂, $C_{10}H_{16}O_4$. 76,7 g (0,35 Mol.) *d,l-Lysindihydrochlorid*, dargestellt nach ECK u. MARVEL (C. 1935. I. 381) mit geringfügigen Änderungen, in ca. 200 cem W. gel., etwas über 0,35 Mol. frisch gefälltes Ag_2O zugegeben u. geschüttelt, filtriert, Ag -Überschuß als Ag_2S entfernt, Filtrat im Vakuum teilweise eingengt, 35 g (0,175 Mol.) *d-Campfersäure* in CH_3OH zugefügt u. zur Trockne verdampft. Rückstand ($[\alpha]_D^{20} = +7,94^\circ$ in W.) aus möglichst wenig CH_3OH -W. (1:1) umkrystallisiert, Mutterlauge bis zur beginnenden Krystallisation eingengt u. gleiches Vol. CH_3OH zugegeben. Dieses Verf. so oft wiederholt, als noch merkliche Mengen erhalten wurden, jedes Krystallisat von neuem fraktioniert, Fortgang des Verf. mittels opt. Messungen verfolgt. So wurden 22,5 g opt. reines *l (+)-Lysin-d-campherat*, F. 245 bis 246° , $[\alpha]_D^{20} = +16,41^\circ$ in W., erhalten. Die schwach drehenden Fraktionen ($+4,5^\circ$ u. weniger) u. die Rückstände der verschied. Mutterlaugen wurden in W. gelöst, mit H_2SO_4 angesäuert, *d-Campfersäure* mit Ä., darauf Sulfation mit Baryt exakt entfernt, berechnete Menge *l-Campfersäure* zugegeben, zur Trockne verdampft, Rückstand wie oben fraktioniert. Erhalten 27,8 g opt. reines *d(—)-Lysin-l-campherat*, F. 245— 246° , $[\alpha]_D^{20} = -16,39^\circ$ in W. Ersatz der *l-Campfersäure* in den schwach drehenden Fraktionen durch die *d-Säure* u. dann nochmals letzterer durch die *l-Säure* ergab weitere Mengen der opt. reinen Campherate. Endausbeuten ca. 80%. — Ferner wurden aus den opt. reinen Komponenten dargestellt: *l (+)-Lysin-l-campherat*, F. 239 bis 240° , $[\alpha]_D^{20} = +0,35^\circ$ in W., u. *d(—)-Lysin-d-campherat*, F. 239— 240° , $[\alpha]_D^{20} = -0,38^\circ$ in W. — *l(+)-Lysindihydrochlorid*, $C_6H_{14}O_2N_2$, 2 HCl. 19,7 g *l(+)-Lysin-d-campherat* in ca. 150 cem W. gelöst, 20 cem konz. HCl zugegeben, Campfersäure abfiltriert, Rest ausgeäthert, Lsg. im Vakuum zum Sirup eingengt, diesen in möglichst wenig Ä. gelöst, 3—5 Voll. Aceton zugefügt, Nd. ebenso umgefällt. 17,1 g. F. 201— 202° , $[\alpha]_D^{20} = +15,63^\circ$ in W. — *d(—)-Lysindihydrochlorid*, $C_6H_{14}O_2N_2$, 2 HCl. Ebenso aus *d(—)-Lysin-l-campherat*. F. 201— 202° , $[\alpha]_D^{20} = -15,65^\circ$ in W. (J. biol. Chemistry 115. 9—15. Aug. 1936. Iowa City, Univ.) LINDENBAUM.

Joseph Biechler, *Über die organischen Tricyanmelamine und ihre Beziehungen zu den polymerisierten Dicyanimiden*. (Vgl. C. 1936. I. 3822 u. früher.) MADELUNG u. KERN (C. 1922. III. 130) haben gezeigt, daß sich Na-Dicyanimid beim Erhitzen auf dunkle Rotglut vollständig zu Na-Tricyanmelamin polymerisiert. Vf. hat gefunden, daß sich arom. u. aliph. Tricyanmelamine sehr leicht durch Kondensation von Cyanurchlorid mit den K-Salzen der Cyanamide synthetisieren lassen:



Dargestellt wurden: *Triphenyltricyanmelamin*, F. 210° ; *Tri-o-tolyl-*, F. 203° ; *Tri-[o-methoxyphenyl]-*, F. 110° ; *Tri-[p-methoxyphenyl]-*, F. 201° ; *Tri-[p-äthoxyphenyl]-*, F. 151° ; *Trinaphthyl-*, F. 271° ; *Tri-[2,4-xylyl]-*, F. 193° ; *Tribenzyl-*, F. 158° ; *Tri-methyl-*, F. 241° . — Führt man die Kondensation nur mit 1 oder 2 Moll. K-Salz aus, so erhält man die entsprechenden Di- oder Mono-chlortriazine, welche sich noch mit anderen Cyanamiden kondensieren lassen u. also die Darst. von gemischten Tricyanmelaminen gestatten. Beispiele: 2-[Phenylcyanamidyl]-4,6-dichlor-1,3,5-triazin, F. 138 bis 183° . 2,4-Di-[phenylcyanamidyl]-6-chlor-1,3,5-triazin, F. 181° . Diphenyl-[p-äthoxyphenyl]-tricyanmelamin, F. 98— 104° . Phenyl-di-[p-äthoxyphenyl]-tricyanmelamin, F. 115 bis 120° . Diese Verbb. sind polymorph; sie zeigen nach mehreren Tagen oder nach wiederholtem Schmelzen den höheren F. — Im Gegensatz zu den Dicyanimiden neigen die Tricyanmelamine nur wenig zur Polymerisierung. Triphenyltricyanmelamin ist nach 24-std. Erhitzen auf 170° u. selbst nach $1/2$ -std. Erhitzen auf seinen F. unverändert. Nach 3—4-std. Erhitzen auf den F. ist es jedoch in eine gelbe, glasige, unl. u. unschmelz-

bare M. von unveränderter Zus. umgewandelt. Es kann demnach nicht das wesentliche Zwischenprod. bei der Polymerisierung des *Phenyldicyanimids* sein. Dem Unterschied der Polymerisierungstemp. des *Phenyldicyanimids* u. des *Triphenyltricyanmelamins* muß ein wesentlicher Unterschied in der Struktur des Polymeren entsprechen. Um diesen zu charakterisieren, hat Vf. die Polymerisierungswärmen gemessen (näheres vgl. Original). (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 203. 568—70. 21/9. 1936.) LINDENBAUM.

E. G. R. Ardagh und Wm. H. Bowman, *Die Entfernung von Thiophen aus Benzol durch Einwirkung angesäuerter Hypochloritlösungen*. Wie BOWMAN (Thesis, Univ. of Toronto, 1932) gezeigt hat, läßt sich Thiophen aus Bzl. durch mit Essigsäure angesäuerte wss. Hypochloritlsg. entfernen. Vff. haben versucht, die Bzl.-Verluste, sowie die Mengen Essigsäure u. Hypochlorit auf ein Minimum zu reduzieren, um diese Meth. wirtschaftlich zu gestalten. Die günstigsten Verhältnisse ergaben sich für ein Mol.-Verhältnis Thiophen: Hypochlorition: Essigsäure = 1:5:16 bei Zimmertemp. u. einer Rührzeit von 15 Min. Das Bzl. zeigte nach dieser Behandlung eine grünlichgelbe Farbe (gel. Cl.), die durch Waschen mit Ätznatronlsg. entfernt wurde. Das so erhaltene Bzl. war nach Dest. frei von Thiophen u. S. Unters. der wss. Rk.-Schicht ergab, daß 15—17% des Thiophen-S zu Sulfat oxydiert wurden. Da der Rückstand der Bzl.-Dest. mit Isatin eine stark positive Rk. gab, ist auf das Vorliegen höherer Thiohenderivv. zu schließen. Die Verluste an Bzl. betragen nach obiger Meth. nicht mehr als 1%. Diese Meth. scheint auch eine Möglichkeit zu bieten, um andere S-Verbb. aus Petroleumprodd. zu entfernen. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54. Trans. 267—68. 1935. Toronto, Univ.) CORTE.

Gunther Lock und Erwin Bayer, *Über die Reduktion aromatischer Nitroverbindungen mit Zinnoxidulnatron*. Nach WITT (1885) sollen arom. Nitroverbb. durch Zinnoxidulnatron ganz allg. u. glatt zu Azoverbb. red. werden. LOCK (C. 1933. II. 2002) hat jedoch festgestellt, daß die Red. des *o*-Nitrotoluols mit Zinnoxidulnatron nicht zum *o*,*o'*-Azotoluol, sondern zum *o*,*o'*-Azoxytoluol führt. Vff. haben daraufhin mehrere Nitroverbb. auf ihr Verh. bei diesem Verf. geprüft. 0,25 Mol. Nitroverbb. wurde in ca. 50 ccm A. gel., mit der zur Red. zur Azostufe erforderlichen Menge Zinnoxidulnatronlsg. (aus 113,5 g kryst. SnCl₂ in 300 ccm W. u. 100 g NaOH in 500 ccm W.) bei 80° (innen) 2 Stdn. gerührt, ausgeäthert, Ä.-Rückstand mit W.-Dampf dest. (Amin, Nitroverb.), Rückstand umkrystallisiert. — *Nitrobenzol*: Kein Azobenzol, sondern 71% *Azoxybenzol* u. 21% *Anilin*. Mit der doppelten Menge Red.-Mittel u. bei doppelter Rk.-Dauer 52% *Anilin* u. schwer trennbares Gemisch von viel *Azoxy*- u. wenig *Azobenzol*. *Azoxybenzol* wird durch überschüssige Stannitlsg. teilweise u. langsam zu Azobenzol reduziert. — *o*-Nitrotoluol: Kein Azotoluol, sondern 87% *o*,*o'*-Azoxytoluol (F. 59°) u. 9% *o*-Toluidin; bei 4-std. Rk.-Dauer entsprechend 69 u. 26%. — *m*-Nitrotoluol: 82% *m*,*m'*-Azoxytoluol (F. 39°), kein anderes Prod. — *p*-Nitrotoluol: 15% *p*-Toluidin, ferner sehr schwer trennbares Gemisch von *p*,*p'*-Azotoluol (F. 145°) u. *p*,*p'*-Azoxytoluol (F. 75°). — *o*-Chlornitrobenzol: Wenig *o*-Chloranilin, ferner Gemisch von viel *o*,*o'*-Dichlorazoxybenzol (F. 56°) u. wenig *o*,*o'*-Dichlorazobenzol (F. 136,5°). — *m*-Chlornitrobenzol: 92% *m*,*m'*-Dichlorazobenzol, C₁₂H₉N₂Cl₂, aus Bzl., F. 100,5°; kein *m*-Chloranilin. — *p*-Chlornitrobenzol: 72% *p*,*p'*-Dichlorazoxybenzol (F. 155°) u. 17% *p*-Chloranilin. — *Na*-*m*-Nitrobenzolsulfonat: 93% rohes *Na*-Azobenzol-*m*,*m'*-disulfonid. Daraus mit PCl₅ bei 200° Azobenzol-*m*,*m'*-disulfochlorid (F. 167°). — Aus den Verss. folgt, daß das WIRTSCHKE Verf. nur beim *m*-Chlornitrobenzol u. *Na*-*m*-Nitrobenzolsulfonat zur präparativen Darst. der Azoverbb. geeignet ist. In manchen anderen Fällen kann es aber sehr gut zur Darst. der Azoxyverbb. benutzt werden. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 2666—69. 2/12. 1936. Wien, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

Herbert H. Hodgson und J. Harold Crook, *Darstellung von 2,6-Dinitro-p-phenylendiamin, 2,8-Dinitrotetramethyl-p-phenylendiamin und 4-Chlor-2,3-dinitroanisol*. 2,6-Dinitro-*p*-phenylendiamin, Bldg. nach VERBERG (Diss. Leiden, 1933) aus dem schwer zugänglichen 4-Brom-3,5-dinitroacetanilid, aber einfacher aus 2,6-Dinitro-*p*-anisidin im Rohr bei 140° mit A., der bei 0° mit NH₃ gesätt. wurde; permanganatfarbige Prismen, aus A., F. 225°. — 2,6-Dinitrotetramethyl-*p*-phenylendiamin, C₁₀H₁₄O₄N₄, aus 2,6-Dinitrodimethyl-*p*-anisidin beim Erhitzen im Rohr mit einem Überschuß von Dimethylamin in A.; tiefpurpurfarbene Nadeln, aus A., F. 176°. — 4-Chlor-2,3-dinitroanisol, C₇H₅O₂N₂Cl, aus Aceto-*p*-anisidid durch Nitrieren mit HNO₃ (D. 1,42), Hydrolyse des 2,3-Dinitroprod. mit sd. 50%ig. H₂SO₄, Behandeln des resultierenden 2,3-Dinitro-*p*-anisidins in sd. Eg. nach Abkühlen auf 0° mit einer Lsg. von NaNO₂ in konz.

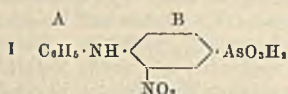
H₂SO₄ bei 0° u. Fällen der Diazolsg. mit Cu₂Cl₂ in konz. HCl, zuerst bei 15°; Nadeln, aus A., F. 133°. (J. chem. Soc. [London] 1936. 1570. Okt. Huddersfield, Techn. Coll.)

BUSCH.

W. Lukaschewitsch, A. Minassenko und W. Popow, Gewinnung einiger Diphenylamininderivate. Beschrieben wird die Synthese von 4-Amino-4'-äthoxy-(u. -methoxy)-diphenylamin (das Methoxyderiv. ist die sogenannte „Variaminblau-B-Base“) u. eine Methode der Bldg. von 4-Amino-4'-oxydiphenylamin aus der Äthoxy- oder Methoxyverb. u. H₂SO₄. — 4-Nitro-4'-äthoxy(methoxy)-diphenylamin-2-sulfonsäure: 600 Teile W., 27,8 Teile Soda, 129,7 Teile p-Nitrochlorbenzol-o-sulfonsaures Na u. 68,6 Teile p-Phenetidin (oder p-Anisidin) werden im verbleiten Autoklaven 14 Stdn. auf 130° erhitzt. Das Rk.-Prod. des Na-Salzes der Äthoxyverb. scheidet sich nach Erkalten in Kristallen aus; Ausbeute 90% der Theorie. Das Salz der Methoxyverb. ist leichter l. u. kann im ganzen zur 4-Aminoverb. weiter verarbeitet werden. Die Äthoxy- u. Methoxyverb. bilden lange, zu Drüsen vereinigte Prismen. Beide Verb. können in gelben u. orangefarbenen Kristallen erhalten werden: Bei Abkühlen der gesätt. alkoh. Lsgg. scheiden sich gelbe Kristalle aus, die schnell getrocknet werden müssen. Dabei bleibt die Äthoxyverb. unverändert gelb, während die weniger beständige Methoxyverb. oberflächlich rot wird. Bei längerem Stehen unter A. bleiben die Kristalle der Äthoxyverb. gelb, während die Methoxyverb. allmählich in die rote Modifikation umgewandelt wird. — 4-Nitro-4'-äthoxy(methoxy)-diphenylamin: In 60 Teile 40%ig. H₂SO₄ werden unter Rühren 10 Teile des umkristallisierten Na-Salzes der 4-Nitro-4'-äthoxy-(oder -methoxy)-diphenylamin-2-sulfonsäure eingetragen u. das Gemisch 2,5—3 Stdn. zum Kp. erhitzt. 4-Nitro-4'-äthoxydiphenylamin, F. 130—131°; goldgelbe Prismen aus Lg. oder Xylol. Ausbeute an Äthoxy- oder Methoxyverb. 92—93%. Die Red. der Nitroverb. kann mit Zn-Staub u. NH₄Cl, Na₂S u. mit Eisenfeilen + HCl durchgeführt werden. Red. mit Zinkstaub: Man gibt in 90 Teile W. u. 6 Teile NH₄Cl 14,2 Teile feingepulverten 4-Nitro-4'-äthoxydiphenylamins, benetzt mit 10 Teilen H₂O u. erwärmt 15 Stdn. bei 75—80° unter allmählicher Zugabe von 14 Teilen Zinkstaub; man rührt bis zum Verschwinden der gelben Nitroverb., etwa 4 Stdn. Der abfiltrierte Nd. des Zn u. des 4-Amino-4'-äthoxydiphenylamins wird in Toluol mit 45 Teilen 10%ig. H₂SO₄ geschüttelt. Der Sulfatnd. wird mit wenig Ä. u. gesätt. Na₂SO₄-Lsg. gewaschen u. in W. mit k. NaHCO₃-Lsg. zur freien Base zerlegt. Ausbeute 88% der Theorie. In gleicher Weise wird 4-Amino-4'-methoxydiphenylamin hergestellt. Red. mit Na₂S: In einen Eisenkessel gibt man 380 Teile Na₂S als 25%ig. wss. Lsg. u. trägt bei 90—100° 100 Teile 4-Nitro-4'-methoxydiphenylamin ein. Das Gemisch wird 8—9 Stdn. bei 115° gerührt. Das Rohprod. wird mit 900 Teilen W. bei 90° verd., filtriert, bei 85—90° mit 800 Teilen 40%ig. H₂SO₄ behandelt, filtriert, mit 1000 Teilen k. W. verd. u. das Sulfat mit Na₂SO₄ ausgeschieden. Die aus dem Sulfat in Freiheit gesetzte Base enthält 1—1,5% in Bzl. unli. Verunreinigungen, F. 96—97°, Ausbeute 80—81% der Theorie. Zur Herst. von 4-Amino-4'-äthoxydiphenylamin werden zu 30 Teilen Na₂S (fest) bei 90—100° 10 Teile Nitroverb. gegeben u. das Gemisch 3 Stdn. gerührt unter Erwärmen bis auf 135°. — 4-Amino-4'-äthoxy(methoxy)-diphenylamin-2-sulfonsäure: 12,6 Teile feiner Eisenfeile werden 5—10 Min. beim Kp. mit 4 Teilen NH₄Cl u. 100 Teilen H₂O behandelt; in das Gemisch gibt man allmählich unter 95° 18 Teile 4-nitro-4'-äthoxydiphenylamin-2-sulfonsaures Na, während 2—2,5 Stdn. Nach Entfärben wird das Fe mit Soda ausgefällt, die Lsg. filtriert, gewaschen u. das Filtrat mit HCl angesäuert. Bei der Bereitung der Aminomethoxyverb. verwendet man das gesamte Gemisch nach Kondensation von Anisidin mit p-Nitrochlorbenzol-o-sulfonsäure. Hydrolyse der 4-Amino-4'-äthoxy(methoxy)-diphenylamin-2-sulfonsäure: Bei Erwärmen der Verb. mit HCl oder H₂SO₄ wird SO₃H durch H substituiert. Von Wichtigkeit ist die H₂SO₄-Konz. In 60—70%ig. H₂SO₄ verläuft die Hydrolyse leicht bei 90—100°; mit 40—50%ig. H₂SO₄ ist die Hydrolyse schnell durchführbar erst beim Kp. (115—120°); jedoch wird bei starker H₂SO₄ auch die Alkylgruppe abgespalten unter Bldg. von 4-Amino-4'-oxydiphenylamin. Die Aminoalkoxydiphenylamine sind gegen die konz. H₂SO₄ viel widerstandsfähiger als die entsprechenden Aminosulfonsäuren. 4-Amino-4'-methoxydiphenylamin, erhalten durch allmähliches Erwärmen von 18,4 Teilen 40—41%ig. H₂SO₄ mit 17,6 Teilen 4-Amino-4'-methoxydiphenylamin-2-sulfonsäure bei 110° u. 2—3-std. Rühren bei 110—112° unter schwachem Sieden u. Einleiten eines schwachen Luftstromes zum Verhindern des Aufschäumens. Die Temp. steigt gegen Ende auf 119—120°. Bei der Hydrolyse wird etwas SnCl₂ zugesetzt. Das Aminomethoxydiphenylamin hat den F. 97—98°, Ausbeute 75—80% der Theorie. Ebenso wird die Amino-

äthoxyverb. bereitet; F. 98—99°. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoj Chimii] 2. 92—95. Juli 1936.) SCHÖNFELD.

W. A. Ismailski und A. M. Simonow, *Beitrag zum Studium der Färbung von Derivaten der 2-Nitrodiphenylaminarsinsäure, die komplementäre Auxogruppen enthalten. Vom Chromophor getrennte auxoenoide Systeme. I.* (Vgl. C. 1923. III. 1356.) Als auxoenoide Systeme bezeichnen Vff. chromophore Gruppen aus einem System konjugierter



Doppelbindungen u. einer damit verbundenen „Auxo“-Gruppe. — Die Pulverfarbe der 2-Nitrodiphenylamin-4-arsinsäure (I) wird durch im Kern A stehende Auxogruppen ($\text{CH}_3 \cdot \text{CONH}$, HO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, CH_3O , $p\text{-H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$) stark beeinflusst. Das mittelständige NH ist als Hauptauxogruppe des Systems anzusehen, die Substituenten im Kern A sind als komplementäre Auxogruppen anzusehen. Diese bewirken in p-Stellung Farbvertiefung, in m-Stellung Farberhöhung; man hat dies durch induktive Einflüsse der komplementären Auxogruppen auf die Hauptauxogruppe zu erklären; die Oniumfunktion dieser Gruppe wird durch p-ständige Substituenten verstärkt, durch m-ständige abgeschwächt. Theoret. Einzelheiten vgl. im Original. (Bull. Soc. chim. France [5] 3. 1540—45. Aug./Sept. 1936. Moskau, Liebknecht-Inst.) OSTERTAG.

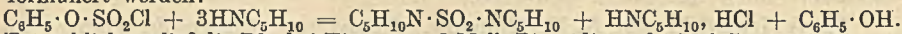
W. Braker und W. G. Christiansen, *Quecksilberderivate von Azofarbstoffen.* Durch Diazotieren von *p*-Aminophenylquecksilberacetat (F. 166—167°) u. nachfolgendes Kuppeln mit *m*-Aminophenol bzw. *o*-Nitrophenol wurden 4-Hydroxymercuri-2'-amino-4'-oxyazobenzol, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3\text{Hg}$ (roter Nd.) u. 4-Hydroxymercuri-3'-nitro-4'-oxyazobenzol, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3\text{Hg}$ (gelbe Krystalle) erhalten. Beide Verb. sind zu unl., um biolog. geprüft zu werden. (J. Amer. pharm. Ass. 25. 499—501. Juni 1936. Brooklyn [N. Y.], E. R. Squibb and Sons. Research Lab.) H. MAYER.

E. Moness, W. A. Lott und W. G. Christiansen, *Darstellung von Benzoylpersulfid.* Nach neueren Verss. hat Benzoylpersulfid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (I), bei gewissen Hautkrankheiten Heilvrkgg. aufzuweisen, so daß eine Darst. im großen von Interesse erscheint. Vff. gibt Vorschriften für die Darst. durch Oxydation von thiobenzoesaurem K mit J u. durch Einw. von H_2O_2 auf freie Thiobenzoesäure an. Das erstere Verf. ist trotz Rückgewinnung des J zu teuer. Benzoylpersulfid (I), Krystalle aus Äthylendichlorid, F. 128—128,5°, lösl. in 2,5 Teilen heißem $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$, in heißem A. u. Aceton zu 6—7%. — Thiobenzoesaures K, durch Umsetzung von $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COCl}$ mit KSH-Lsg. (J. Amer. pharm. Ass. 25. 397—402. Mai 1936.) OSTERTAG.

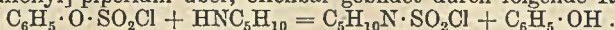
L. Denivelle, *Einwirkung des Ammoniaks und der Amine auf die Arylschwefelsäurechloride und die N-[Chlorsulfonyl]-sulfonamide.* Die [Chlorsulfonyl]-verb. reagieren mit NH_3 u. Aminen sehr verschieden, je nachdem die Gruppe $-\text{SO}_2\text{Cl}$ an ein C-, O- oder N-Atom gebunden ist. Haftet die Gruppe an einem C-Atom, so wird im allgemeinen einfach das Cl durch NH_2 oder einen Aminrest ersetzt. Haftet sie aber an einem O-Atom, wie in den Alkylschwefelsäurechloriden, so treten Alkylierungs- u. Sulfonierungsrrk. ein. Die Arylschwefelsäurechloride (Darst. vgl. BATTEGAY u. Vff., C. 1932. II. 204) reagieren mit primären u. sekundären aliph. u. alicycl. Aminen so, daß die SO_2Cl -Gruppe die Moll. verläßt u. als Endprodd. Aminosulfonamide (Derivv. des Sulfamids) gebildet werden. Mit NH_3 verläuft die Rk. komplizierter u. im Falle der arom. Amine beobachtet man Additions- u. Oxydationsrrk. — Es ist lange bekannt, daß die [Chlorsulfonyl]-derivv. der aliph. sekundären Amine mit NH_3 u. Aminen unter einfachem Austausch des Cl gegen NH_2 bzw. Aminrest reagieren. [Chlorsulfonyl]-derivv. von arom. Aminen sind nicht bekannt, aber BATTEGAY u. Mitarbeiter (C. 1932. I. 1892) haben Verb. vom Typus $\text{Ar} \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{R}) \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$ u. $\text{Ar} \cdot \text{N}(\text{SO}_2 \cdot \text{R}) \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$ dargestellt. Über das Verh. der ersteren gegen NH_3 u. Amine ist schon von BATTEGAY u. MEYBECK (C. 1932. I. 1893. II. 205) berichtet worden. Die letzteren Verb., die N-[Chlorsulfonyl]-sulfonamide, verhalten sich ganz anders, u. zwar genau wie die Arylschwefelsäurechloride: mit aliph. u. alicycl. Aminen Abspaltung der SO_2Cl -Gruppe mit Regenerierung des Sulfonamids, Bldg. von Aminosulfonamiden; mit arom. Aminen Oxydationserscheinungen.

Versuche. Als typ. Beispiele werden die Verss. mit Phenylschwefelsäurechlorid (I) beschrieben. — Zuerst wurde 1 Mol. I in eine benzol. Lsg. von 2 Moll. Piperidin so getropft, daß das Gemisch schwach kochte, nach Erkalten vom Piperidinhydrochlorid filtriert, Filtrat mit verd. HCl, W., verd. NaOH (Entfernung von Phenol), W. gewaschen, getrocknet u. verdampft. Rückstand lieferte aus Bzl. (Kohle) Plättchen,

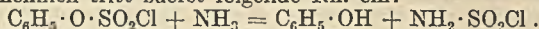
F. 92°, ident. mit *Sulfonpiperidid*, C₁₀H₂₀O₂N₂S. Die Gesamtrk. kann also wie folgt formuliert werden:



Tatsächlich verlief die Rk. bei Einw. von 3 Moll. Piperidin auf 1 Mol. I quantitativ. — Da die intermediäre Bldg. des Esters C₆H₁₀N · SO₂ · OC₆H₅ nicht ausgeschlossen war, wurde derselbe dargestellt. — *N*-[*Chlorsulfonyl*]-*piperidin*, C₆H₁₀O₂NCIS. Aus je 1 Mol. Piperidin u. SO₂Cl₂, mit Toluol verd., bei 0°; mit Eiswasser u. verd. HCl gewaschen usw. Kp.₁₄ 120°, farbloses, schwach eucalyptusartig riechendes Öl. Liefert mit Piperidin glatt Sulfonpiperidid. — *Piperidin-N-sulfonsäurephenylester*, C₁₁H₁₆O₃NS. Voriges mit Suspension von C₆H₅ONa in trockenem Bzl. 3 Stdn. gekocht, mit verd. NaOH u. W. gewaschen usw. Kp.₂ 158°, nach einigen Stdn. unter starker Erwärmung kristallisierend, F. 59—60°. Reagiert mit Piperidin auch bei mehrstd. Kochen nicht, kommt also als Zwischenprod. bei der obigen Rk. nicht in Frage. — Sodann wurde 1 Mol. Piperidin in eine Toluollsg. von 1 Mol. I bei 0° getropft, nach einigen Stdn. gewaschen, getrocknet u. unter 1 mm fraktioniert. Es gingen nacheinander Phenol, überschüssiges I u. *N*-[*Chlorsulfonyl*]-piperidin über, offenbar gebildet durch folgende Rk.:



Diese bildet offenbar die erste Phase bei der obigen Umsetzung; das *N*-[*Chlorsulfonyl*]-piperidin setzt sich sodann mit überschüssigem Piperidin zu Sulfonpiperidid um. — *Tetraäthylsulfamid*, C₈H₂₀O₂N₂S. Aus 1 Mol. I u. 3 Moll. Diäthylamin. Kp.₁ 101—102°, farbloses Öl. — *N*-[*Chlorsulfonyl*]-*diäthylamin*, C₈H₂₀O₂NCIS. Aus überschüssigem I u. Diäthylamin. Kp. 209°. — *Sulfonmethylamid*, SO₂(NH · CH₂)₂. In gekühlte Toluollsg. von I CH₂ · NH₂, eingeleitet, filtriert, Bzl. unter 14 mm, Phenol unter 1 mm abdest., Rückstand durch mühsames Umkristallisieren gereinigt. F. 78°. — *Sulfonbenzylamid*, C₁₄H₁₆O₂N₂S. I in gekühlte benzol. Benzylaminslg. getropft, Nd. mit W. gewaschen. Aus A., F. 181—182°. — Durch längeres Einleiten von NH₃ in eine benzol. Lsg. von I wurde ein Nd. erhalten, welcher in Essigester unl. war u. folglich kein Sulfamid enthielt. Erst nach Hydrolyse des Nd. mit verd. HCl konnte Sulfamid mit Essigester isoliert werden. Wahrscheinlich tritt zuerst folgende Rk. ein:



Das nicht stabile NH₂ · SO₂Cl bildet unter HCl-Verlust entweder Trisulfimid, (NH · SO₂)₃, oder Verbb. vom Typus NH₂ · SO₂ · (NH · SO₂)_n · NH₂. — Eine benzol. Lsg. von I u. Dimethylanilin scheidet bei längerem Stehen ein Öl ab, welches durch HCl in die Komponenten zerlegt wird u. ein Additionsprod. 1:1 Mol. darstellt. Es wurde aber nicht rein erhalten. — Die Verss. mit den *N*-[*Chlorsulfonyl*]-sulfonamiden wurden ebenso ausgeführt. (Bull. Soc. chim. France [5] 3. 2143—52. Nov. 1936. Mulhouse, École Supér. de Chimie.)

LINDENBAUM.

Leonard J. Goldsworthy, *Die relativen dirigierenden Wirkungen von Gruppen des Typus OR und NRR bei der aromatischen Substitution*. X. *Die Nitrierung von 4-tert.-Butoxyanisol und 4-Isopropoxyanisol*. (IX. vgl. SMITH, C. 1931. I. 2463.) *4-tert.-Butoxyanisol* u. *4-Isopropoxyanisol* wurden in einer Mischung von Eg. u. Propionsäure mit je 1 Mol HNO₃ (D. 1,42) unter Kühlung nitriert u. das Rk.-Gemisch, das bei —20° nicht kristallisiert, mit konz. HCl in Eg. bei Zimmertemp. bzw. bei 100° versieft, wobei nur die C₄H₉- u. die C₃H₇-Gruppe abgespalten wird, während die CH₃O-Gruppe intakt bleibt. Aus der erhaltenen Ausbeute an 2-Nitro-4-methoxyphenol berechnete sich die relative dirigierende Wrkg. im Vergleich zu CH₃O (100) bei tert.-C₄H₉O zu 328, bei iso-C₃H₇O zu 229, was im Einklang mit den früheren Unterss. steht. — *4-tert.-Butylanisol*, C₁₁H₁₆O₂. Bldg. beim Kochen von Hydrochinonmonomethyläther mit tert.-Butylbromid, K₂CO₃ u. Aceton. Ausbeute 20%, bezogen auf das Ausgangsmaterial. Kp.₇₃₇ 220°. Liefert bei der Nitrierung ein Gemisch von 2- u. 3-Nitro-4-tert.-butoxyanisol, C₁₁H₁₅O₃N, u. geringe Mengen 2,6-Dinitro-4-methoxyphenol, C₇H₆O₆N₂, F. 100 bis 101°. — *4-Isopropoxyanisol*, C₁₀H₁₄O₂. Bldg. beim Kochen von HO · C₆H₄ · O · CH₃ mit Isopropyljodid, K₂CO₃ u. Methanol. Ausbeute 54% des Ausgangsmaterials. Kp._{751,5} 223°. — 2-Nitro-4-methoxyphenol. Krystalle (aus PAc.). F. 78—79°. — 3-Nitro-4-methoxyphenol. Krystalle. F. 97—98°. (J. chem. Soc. [London] 1936. 1148—50. Aug. Oxford, The DYSON PERRINS Lab.)

H. MAYER.

Merrill C. Hart und **E. H. Woodruff**, *Alkylphenole*. I. *Die 4-n-Alkylpyrogallole*. Die 4-n-Alkylpyrogallole (Alkyl von C₂H₅ bis C₇H₁₅) wurden dargestellt u. auf ihre baktericide Wrkg. geprüft. Diese wächst mit steigender C-Zahl; der „quasispezif.“ Effekt (KLARMANN, SHTERNOW, GATES, C. 1933. II. 860) wurde auch in dieser Reihe nachgewiesen. Die Alkylpyrogallole sind in alkal. Lsg. unbeständig, doch nimmt

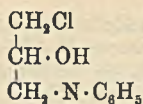
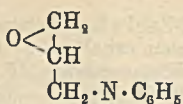
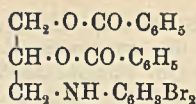
die Oxydierbarkeit mit steigender C-Zahl ab. Sie wurden durch Red. nach CLEMENSEN aus den entsprechenden Ketonen erhalten. — *Gallacetophenon*, F. 170°. — *Gallpropiophenon*, F. 128—129°. — *Gallbutyrophenon*, F. 101—102°. — *Gallvalerophenon*. Gelbe Nadeln (aus Bzl. + PAe.). F. 84—84,5°. — *Gallcaprophenon*. Bldg. beim Erhitzen von Pyrogallol mit Capronsäure u. ZnCl₂ auf 130—140°. Krystalle (aus Toluol + PAe.). F. 86,5—87°. — *Gallheptophenon*. Citronengelbe Nadeln (aus Bzl. + PAe.). F. 78—78,5°. — *4-n-Alkylpyrogallole*: *Äthyl-*, Krystalle (aus Chlf.). F. 108,5°. — *Propyl-*, Stäbchen (aus Chlf.). F. 110—111°. — *Butyl-*, Nadeln (aus Bzl.). F. 88 bis 89°. — *Amyl-*, Stäbchen (aus Bzl.). F. 90—91°. — *Hexyl-*, Nadeln (aus Bzl. + PAe.). F. 104—105°. — *Heptyl-*, Nadeln (aus PAe.). F. 116—117°. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1937—59. 9/10. 1936. Kalamazoo [Mich.], The Upjohn Comp. Res. Lab.) H. MAYER.

S. Ssergijewskaja und **M. Fedotowa**, *Katalytische Reduktion von Adrenalon*. (Vgl. STOLZ, C. 1905. I. 315.) Unters. des Einflusses der Katalysatoren auf die Hydrierung von *Adrenalon* zu *Adrenalin* (bei Raumtemp.). Verwendet wurden Pt, Pd u. Ni; die Aktivität der Katalysatoren wurde in Vorvers. an *Zimtsäure* bestimmt. Ein 2%₀ Pd enthaltender Katalysator (auf Tierkohle) nach MANNICH war hinreichend akt. gegenüber *Zimtsäure*, aber nur schwach wirksam bei *Adrenalon*. Bei höherem Katalysatorzusatz wurde nahezu theoret. H₂-Aufnahme erreicht u. 95%₀ *Adrenalin* erhalten. Drucksteigerung auf 2 at war ohne Einfluß. Hydrierdauer 24 Stdn. Ein 10%₀ Pd auf Kohle enthaltender Katalysator reduzierte *Adrenalon* bei Raumtemp. u. Normaldruck in 4 Stdn. Erhöhung der Temp. auf 40° war ohne Einfluß. Ein Katalysator mit 8,4%₀ Pd auf Tierkohle war hinreichend wirksam bei *Zimtsäure* u. *Adrenalon*. Pt-Schwarz nach LOEW u. WILLSTÄTTER war wenig wirksam bei *Zimtsäure*, reduzierte aber gut wenn auch langsam *Adrenalon* (95%₀ *Adrenalin*). Aktiver war der nach ADAMS hergestellte Pt-Katalysator. Von den Ni-Katalysatoren waren die nach KELBER bereiteten am wirksamsten. Bei 310° reduziertes Ni-Carbonat war aktiver als bei 350° reduziertes. Bei Anwendung von Ni hat der Druck größeren Einfluß. Bei Zusatz der HCl-Lsg. des *Adrenalons* zur Suspension des Ni-Katalysators verringert sich die H₂-Adsorption u. es bildet sich eine Trübung. Durch Zusatz einiger Tropfen HCl wird die H₂-Adsorption intensiver u. die *Adrenalinausbeute* erreicht bis 70%₀. Die Verss. zeigen, daß Temp.-Erhöhung bei der *Adrenalonred.* keinen günstigen Einfluß hat. Bei Anwendung von Katalysatoren auf Trägern zeigen solche höheren Metallgeh. bessere Wrkg. Bei Ni-Katalysatoren werden beste Ergebnisse in A.-Medium erzielt. Edelmetallkatalysatoren sind vorzuziehen. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] 2. 96—99. Juli 1936.) SCHÖNFELD.

Ernest L. Beals und **F. A. Gilfillan**, *Ephedrinsynthese*. I. Die Darstellung von *Propiophenondiäthylacetal* und von *1-Phenyl-1-äthoxypropen-(I)*. Die mitgeteilten Verss. wurden als Vorarbeit zu einer neuen Ephedrinsynthese unternommen. — *Propiophenondiäthylacetal*, aus *Propiophenon* u. *Orthoameisensäureester* bei Ggw. von HCl in absol. A. bei gewöhnlicher Temp. Kp.₆ 93—96°, Kp.₁₀ 100—101°, Kp.₂₃ 119°, Kp.₇₈₀ 226—228° (unter schwacher Zers.), D.₂₅ 0,944 76, n_D²⁵ = 1,4767. *1-Phenyl-1-äthoxypropen-(I)*, aus dem vorigen durch Einw. von *Acetylchlorid* u. *Pyridin* in der Kälte. Kp.₁₂ 95—96°, Kp.₁₉ 105°, Kp.₇₈₀ 220—221° (korr.), D.₂₅ 0,954 41, n_D²⁵ = 1,5207 bis 1,5210. (J. Amer. pharmac. Ass. 25. 426—27. Mai 1936. Oregon State College.) Og.

Heinz Ohle und **Georg Haeseler**, *Über einige Derivate des Phenylidioxypopylamins*. *N-p-Tosylphenyl-[3-chlor-2-oxypropyl]-amin (I)*, das Additionsprod. von *p-Toluolsulfonilid* an *Epichlorhydrin*, wird eingehend untersucht. **I** geht bei vorsichtiger Behandlung mit NaOH in das gut krystallisierende *N-p-Tosylphenyl-[2,3-oxydopropyl]-amin (II)* über, ein Beweis für die Stellung der Toluolsulfonilidgruppe am endständigen C-Atom. Durch Kondensation von **II** u. *Benzoessäure* zu *N-p-Tosylphenyl-[3-benzyloxy-2-oxypropyl]-amin (III)* u. Weiterbenzoylierung gelangt man zum gut krystallisierenden *N-p-Tosylphenyl-[2,3-dibenzyloxypropyl]-amin (IV)*. Bei Einw. von HBr-Eg. auf **IV** entsteht unter Abspaltung von *Ditolyldisulfid* *2,4-Dibromphenyl-[2,3-dibenzyloxypropyl]-amin (V)*. **V** liefert beim Kochen mit *Acetanhydrid* ein sirupförmiges *N-Acetylderiv.* u. bei der Verseifung sirupförmiges *2,4-Dibromphenyl-[2,3-dioxypropyl]-amin*, aus dem dann bei Oxydation mit *KMnO₄* in *Aceton* *2,4-Dibromanilin* u. *2,4-Dibromoxanilsäure* entsteht. Diese Rk.-Folge ergibt die Richtigkeit der Schlußfolgerungen, welche aus den analogen Umwandlungen der 6-[2,4-Dibromphenylamino]-chinovose (vgl. C. 1937. I. 609) gezogen wurden.

Versuche. **I**, C₁₆H₁₅O₃NSCl. Die Additionsrk. wird bei 120° durch einen Tropfen *Pyridin* eingeleitet. Nadeln (aus Bzl.), die nach dem Trocknen bei 96—97°

I SO₂·C₇H₇II SO₂·C₇H₇

V

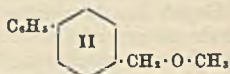
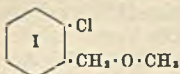
schm. — II, C₁₆H₁₇O₃NS. F. 77°. — III, C₂₃H₂₃O₅NS. Die Addition wird bei 120° durch einen Tropfen Pyridin eingeleitet. Nadeln (aus Aceton + W.), F. 117—118°. — IV, C₃₀H₂₇O₆NS. Krystalle (aus A.), F. 135—136°. — V, C₂₂H₁₉O₄NBr₂. Prismen (aus Methanol), F. 122,5°. Hydrobromid, F. 176—178°. (Ber. dtsch. chem. Ges. 69. 2324—27. 7/10. 1936. Berlin, Univ., Chem. Inst.)

ELSNER.

C. W. Sondern, *Phenolester der p-Methoxycimtsäure*. Vf. beschreibt die Darst. einiger Ester der aus dem äth. Öl von Kämpferia Galanga L. leicht erhältlichen p-Methoxycimtsäure. *Guajacolester*, aus der Säure mit Guajacol u. PCl₃ in sd. Toluol. Krystalle aus A., F. 102—103°. Ausbeute 57%, berechnet auf Säure. *α-Naphthylester*, analog mit α-Naphthol. Ausbeute 22%, Krystalle, F. 102°. Die Rk. mit Resorcin in Ggw. von PCl₃ liefert große Mengen Harz; man erhält *Resorcinbis-p-methoxycinnamat* aus der Säure u. Resorcin in Ggw. von P₂O₅ in sd. Toluol. Orange Krystalle aus (?). Aceton, F. 173—173,5°. Daneben geringe Mengen *Resorcinmono-p-methoxycinnamat* (w.), rote Krystalle, F. 135—137° (Zers.). (J. Amer. pharm. Ass. 25. 418—19. Mai 1936. Madison [Wis.], Labor. von E. KREMERS.)

OSTERTAG.

Costin D. Nenitescu und Valeria Przemetzki, *Über die Wanderung von Halogenatomen in Kohlenstoffketten und -ringen*. II. *Über eine Halogenwanderung bei den Additionsprodukten von α-Halogenäthern an Olefine*. (I. vgl. C. 1935. II. 3372.) Veranlaßt durch das A. P. 2024749 (C. 1936. I. 4074) u. besonders durch die eben erschienene Arbeit von STRAUS u. THIEL (C. 1936. II. 3900), berichten Vf. kurz über folgende Vers.: Cyclohexen verbindet sich mit Chlordimethyläther in Ggw. von ZnCl₂ zu einem Additionsprod., ident. mit dem von obigen Autoren beschriebenen, welchem



einsteilen die Struktur I zugeschrieben wird. Durch Kondensation von I mit Bzl. u. AlCl₃ entstand nun nicht die erwartete 1,2-Verb., sondern die 1,4-Verb. II. Der Beweis wurde durch Umwandlung in *p-Phenylbenzoesäure* erbracht. — Diese Umsetzung gehört zu demselben Typus wie die in der I. Mitt. beschriebenen Rkk. Die CO- bzw. CO₂H-Gruppe ist also nicht maßgebend für die Halogenwanderung in der C-Kette, sondern die abstoßende Wrkg. kommt allgemein dem O u. wahrscheinlich auch anderen elektronegativen Elementen (S, N, Halogene usw.) zu. — *1-[Methoxymethyl]-2-chlorcyclohexan* (I), C₈H₁₅OCl. 30 g Chlordimethyläther u. 25,5 g Cyclohexen in CS₂ mit 4,5 g ZnCl₂ versetzt, 5 Stdn. bei 0°, 3 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, mit W. gewaschen usw. Hauptfraktion von Kp.₁₇ 88—91°, D.₂₀ 1,1552. — *1-[Methoxymethyl]-4-phenylcyclohexan* (II), C₁₄H₂₀O. 20 g AlCl₃ in 100 ccm Bzl. suspendiert, 16 g I eingetropft, 8 Stdn. bei 60—65° gerührt, mit Eis zers. usw. Kp.₁₉ 152—157°, Kp.₂ 118 bis 120°. — *p-Phenylbenzoesäure*. II bei 310° über 17%_{ig}. Pt-Kohle geleitet (Dehydrierung), Hauptfraktion von Kp.₁₆ 137—142° auf W.-Bad mit KMnO₄ u. Soda oxydiert. Aus A., F. 223°. (Ber. dtsch. chem. Ges. 69. 2706—07. 2/12. 1936. Bukarest, Techn. Hochschule.)

LINDENBAUM.

Fréd. Swarts, *Über die Substitution des Fluors gegen andere Halogene durch Vermittelung von Mercurfluorid und Jod*. Darstellung des Methylfluorids. Der Austausch anderer Halogene in organ. Verbb. gegen F mittels Hg₂F₂ wird, wie früher gezeigt, durch J katalysiert, was vermutlich auf der intermediären Bldg. von HgF₂ beruht. Vf. hat versucht, dieses Verf. zur Darst. von Methylfluorid aus CH₃J zu verwenden. Letzteres reagiert bei der Kochtemp. nicht merklich mit Hg₂F₂; nach Zusatz von etwas J bildet sich sofort die diesem äquivalente Menge CH₃F, aber die Rk. kommt bald zum Stillstand. Gibt man nach u. nach die dem Hg₂F₂ äquivalente J-Menge zu, so kann man das J des CH₃J vollständig durch F ersetzen. Man kommt aber schneller zum Ziel, wenn man direkt die der Gleichung Hg₂F₂ + 2 CH₃J + J₂ = 2 HgJ₂ + 2 CH₃F entsprechende J-Menge einsetzt u. das Hg₂F₂ allmählich zugibt. Das CH₃J wird im Überschuß verwendet, so daß das Hg₂F₂ bis zum Ende der Operation mit der fl. Phase CH₃J + J₂ in Berührung ist. App. u. Arbeitsweise werden beschrieben. Ausbeute über 80% an fast reinem CH₃F, Kp. —80 bis —75°, Mol.-Gew. 34,2. (Bull. Cl. Sci. Acad. roy. Belgique [5] 22. 781—83. 1936.)

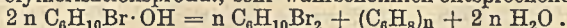
LINDENBAUM.

Fréd. Swarts, *Über die Zersetzung des Cyclohexylbromids in Gegenwart von Mercuribromid und die Bildung von Polymeren des Cyclohexens*. Gelegentlich der Darst. des Cyclohexylfluorids (C. 1936. I. 4899) wurde eine erhebliche Zers. des Cyclohexylbromids in Ggw. von Hg_2F_2 unter Bldg. von HBr u. Cyclohexen bzw. Polymerisationsprod. des letzteren festgestellt. Da die Menge dieser Polymeren stark zurückging, wenn man die Operation in einem Cu-Kolben (statt Pt-Kolben) ausführte, vermutete Vf., daß das Cu zu einem gewissen Maße die Bldg. eines Katalysators verhindert, u. daß letzterer wahrscheinlich $HgBr_2$ ist. Um diese Hypothese zu kontrollieren, hat Vf. $C_6H_{11}Br$ erstens mit $HgBr_2$, zweitens mit Hg_2Br_2 u. drittens ohne Zusatz ca. 600 Stdn. auf 120° erhitzt, u. zwar in einem Glaskolben mit Rückflußkühler, anschließendem $CaCl_2$ -Rohr u. PELIGOT-Rohr zur Absorption des gebildeten HBr, unter Durchleiten von CO_2 . Die Mengen des HBr, des unveränderten $C_6H_{11}Br$ u. der Polycyclohexene wurden quantitativ bestimmt. Bei dem Vers. mit $HgBr_2$ wurden 58,5%, bei den beiden anderen Verss. nur 3% Polycyclohexene erhalten. Daraus folgt mit Sicherheit, daß die Zers. des $C_6H_{11}Br$ mit erheblicher Bldg. von Polycyclohexen der katalyt. Wrkg. des $HgBr_2$ zuschreiben ist; im Falle des Cu-Kolbens wird das $HgBr_2$ durch das Cu teilweise reduziert. — Das Polycyclohexen entsteht höchstens zu einem kleinen Teil aus prim. gebildetem Cyclohexen. Denn als dieses mit $HgBr_2$ im Rohr 240 Stdn. auf 120° erhitzt wurde, betrug die Polymerisation nur 2%. Letztere vollzieht sich demnach wesentlich in dem Moment, wo sich das Mol. HBr abspaltet. Sehr wahrscheinlich bildet sich intermediär eine Organometallverb.: $C_6H_{11}Br + HgBr_2 = Br \cdot C_6H_{10} \cdot HgBr + HBr$. — Durch besondere Verss. wurde festgestellt, daß Pt die Polymerisation des C_6H_{10} nicht katalysiert. — Schließlich hat Vf. versucht, das bei der Darst. des $C_6H_{11}F$ erhaltene Polymerisationsprod. zu fraktionieren; Druck erst 60, dann 30, schließlich 3 mm; Badtemp. bis 490° . Die ersten Fraktionen waren farblos, ziemlich viscos, die letzten gelb u. äußerst viscos. Fraktion 60– 130° (30 mm) lieferte durch Rektifizieren unter Atmosphärendruck eine Fl. vom Kp. $233\text{--}235^\circ$, $D_{20}^{20} 0,903$, $n_D^{20} = 1,4869$, ident. mit Cyclohexylcyclohexen. Die höheren Fraktionen waren ll. in Ä. u. wurden daraus durch Ä. in Flocken oder Körnern gefällt. Ein derartiges Prod. wurde analysiert u. gab auf C_6H_{12} stimmende Werte; Mol.-Gew. 568, entsprechend einem Polymerisierungskoeff. von ca. 7. (Bull. Cl. Sci. Acad. roy. Belgique [5] 22. 784–90. 1936.) LINDENBAUM.

Fréd. Swarts, *Beitrag zur Kenntnis der Einwirkung von Bromwasser auf die Äthylenverbindungen. Einwirkung auf Cyclohexen*. Als bei der Darst. des Cyclohexylfluorids (C. 1936. I. 4899) das nebenbei gebildete Cyclohexen mit einer wss. Br-KBr-Lsg. titriert wurde, enthielt die wss. Lsg. nach der Titrierung reichlich HBr. Das Bromierungsprod. enthielt kein F, war also aus Cyclohexen allein entstanden. Vf. hat daraufhin wss. Br-KBr-Lsg. auf reines Cyclohexen wirken lassen. Die Fraktionierung des Rk.-Prod. ergab ein Gemisch von 1,2-Dibromcyclohexan u. o-Bromcyclohexanol, welches zerlegt werden konnte, ferner wenig eines hochsd. Prod., welches als 2,2'-Dibromcyclohexyläther erkannt wurde. Dieser ist durch Zusammentritt von 2 Moll. Cyclohexen mit 1 Mol. Br_2O entstanden, welches demnach in der wss. Br-Lsg. in freier Form existieren muß. Eine Bldg. des Äthers aus dem Bromcyclohexanol in dem wss. Medium kommt nicht in Frage; außerdem sd. dasselbe im Vakuum unzers. u. zers. sich beim Erhitzen unter Atmosphärendruck in ganz anderer Weise.

Versuche. Als Agens diente eine Lsg., welche 0,5 g Br u. 0,2 g KBr pro ccm enthielt. Dieselbe wurde aus einer Bürette bei schwacher Beleuchtung in ein mit W. gekühltes u. kräftig gerührtes Gemisch von 200 ccm W. u. 220 g (2,68 g-Mol) Cyclohexen bis zur dauernden Gelbfärbung fließen gelassen, Überschuß mit KJ u. Thio-sulfat entfernt; Temp. $10\text{--}20^\circ$. Verbraucht 424,1 g (2,65 g-Mol) Br; erhalten 573 g Bromierungsprod.; in der wss. Lsg. 1,01 g-Mol. HBr. Prod. getrocknet u. fraktioniert: Hauptmenge ging unter 25 mm bei $110\text{--}115^\circ$ über; ferner 26 g von $200\text{--}208^\circ$ (Hauptteil $203\text{--}205^\circ$), allmählich teilweise krystallisierend. Die Bilanz dieses Vers. ergab den Quotienten $C_6H_{10}Br \cdot OH / C_6H_{10}Br_2 = 0,616$. Ein bei $0\text{--}5^\circ$ ausgeführter Vers. ergab einen Quotienten von 0,514. Die Bldg. des Bromhydrins wird also durch Erhöhung der Temp. begünstigt. — Die Zerlegung des Gemisches gelang durch wiederholte Rektifizierungen im Vakuum; Reinigung durch Krystallisation. 1,2-Dibromcyclohexan, E. $2,8^\circ$, $D_{20}^{20} 1,8125$, $D_{20}^{20} 1,7867$, $n_D^{20} = 1,549\ 45$, $n_D^{20} = 1,553\ 03$, $n_D^{20} = 1,562\ 21$, in reiner Form an der Luft gut haltbar. — o-Bromcyclohexanol, große Prismen, F. $27,5^\circ$, Kp.₂₂ $103,5^\circ$, $D_{20}^{20} 1,4747$, $n_D^{20} = 1,5178$, $n_D^{20} = 1,5209$, $n_D^{20} = 1,5272$, an Licht u. Luft haltbar. Liefert durch längeres Schütteln mit 30%ig. NH_4OH o-Aminocyclohexanol, Kp. $216\text{--}218^\circ$, Krystalle, F. $65,6^\circ$. Bei 48-std. Erhitzen des Brom-

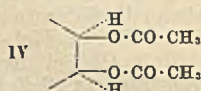
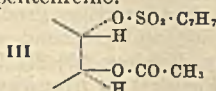
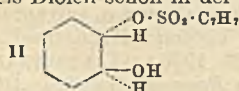
hydrins unter Atmosphärendruck auf 110° entstanden 1,2-Dibromcyclohexan u. sehr viscose, komplexe Polymerisationsprodd., sehr wahrscheinlich entsprechend der Gleichung:



2,2'-Dibromcyclohexyläther, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{OBr}_2$, Kp.₁₆ 195°, Kp.₂₃ 203°, teilweise kristallisierend, aus A., F. 70°. PBr_3 u. PBr_5 (in CCl_4) sind ohne Wrkg. Bei längerem Erhitzen mit PCl_3 u. Br auf 150° erfolgt Verkohlung unter reichlicher HBr-Entw. u. Bldg. von etwas 1,2-Dibromcyclohexan. Mit 80%ig. HBr (Rohr, 200°) starke Zers. u. Bldg. von etwas Cyclohexylcyclohexen. (Bull. Cl. Sci. Acad. roy. Belgique [5] 22. 924—32. 1936. Gent [Gand], Univ.)

LINDENBAUM.

Rudolf Criegee und **Hans Stanger**, *cis-Cyclohexandiol aus Cyclohexenoxyd*. Die hydrolyt. Aufspaltung des Oxydringes im Cyclohexenoxyd (I) führt unter völliger WALDENscher Umkehrung zum trans-Cyclohexandiol-(1,2). trans-Verbb. entstehen auch, wenn die Aufspaltung mit Verbb. vom Typus HX erfolgt. Gelingt es jetzt, in den gebildeten Verbb. das X so durch OH zu ersetzen, daß nochmals WALDENsche Umkehrung eintritt, so muß ein cis-Diol entstehen. Als X mußte erfahrungsgemäß ein Sulfonsäurerest bes. geeignet sein. I lagert in Ä. p-Toluolsulfonsäure glatt an unter Bldg. des trans-Diolmonoesters II, welcher auch durch Verestern des trans-Diols entsteht. Die Umesterung des II mit K-Acetat in sd. CH_3OH ergab allerdings nicht, wie erwartet, das Monoacetat des cis-, sondern das des trans-Diols, ferner etwas I. Die Rk. ist so zu erklären, daß II durch das K-Acetat in I u. Sulfonsäure zurückgespalten wird, u. daß das I die durch die Sulfonsäure frei gemachte Essigsäure wie üblich in trans-Stellung addiert. Acetyliert man aber II zu III u. setzt III mit K-Acetat um, so erhält man glatt das gesuchte cis-Dioldiacetat IV u. daraus durch Verseifung das cis-Diol. — Man kann die Zahl der Rk.-Stufen dadurch vermindern, daß man erstens auf die Isolierung von IV verzichtet u. direkt verseift, zweitens die Stufe des I durch direkte Bldg. von II aus Cyclohexen übergeht. Letzteres geschieht allerdings auf Kosten der Ausbeute. — Merkwürdigerweise versagt dieses Verf. zur Darst. von cis-Diolen schon in der Cycloptenreihe.

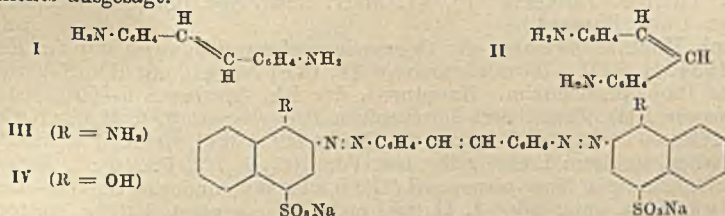


Versuche. *trans-Cyclohexandiol-(1,2)-mono-p-toluolsulfonat* (II), $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}$. 1. 1 Mol. I in absol. Ä. gelöst, 1 Mol. p-Toluolsulfonsäure eingerührt u. über Nacht stehen gelassen; Hauptmenge auskryst.; Rest durch Verdampfen u. Behandeln des Sirups mit W. Ausbeute 90%. Aus Bzn. Nadeln, F. (korr.) 96—96,4°. — 2. Cyclohexen u. Sulfonsäure in Eisessig gelöst, unter Kühlung 30%ig. Perhydrol eingerührt, nach Stehen über Nacht in W. gegossen. Nd. von II (37%). Aus dem Filtrat durch Neutralisieren, Verseifen u. Extrahieren mit Chlf. 47% trans-Diol. — 3. Wie vorst., aber in absol. Ä. mit äth. H_2O_2 ; schließlich gekocht. 48% II u. 7,8% trans-Diol. — 4. trans-Diol u. p-Toluolsulfochlorid in Pyridin 24 Stdn. stehen gelassen, in verd. H_2SO_4 gegossen. — *trans-Cyclohexandiol-(1,2)-mono-2,5-dichlorbenzolsulfonat*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{S}$. 2,5-Dichlorbenzolsulfonsäure in einer 4-n. Lsg. von Peressigsäure in Eisessig gelöst, unter Kühlung Cyclohexen zugesetzt, nach Stehen in W. gegossen. Aus Bzl.-Bzn. Prismen, F. (korr.) 134° (Zers.). — *trans-Cyclohexandiol-(1,2)-monoacetatmono-2,5-dichlorbenzolsulfonat*, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{Cl}_2\text{S}$. Aus vorigem mit Acetanhydrid- H_2SO_4 . Aus CH_3OH watteähnliche Nadeln, F. (korr.) 170° (Zers.). — *trans-Cyclohexandiol-(1,2)-monotrichloracetat*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Cl}_3$. Aus I u. überschüssiger Trichloressigsäure in absol. Ä. (1 Tag). Aus PAe., F. (korr.) 76—77°. — *trans-Cyclohexandiol-(1,2)-di-p-toluolsulfonat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{S}_2$. Aus II oder dem Diol mit p-Toluolsulfochlorid in Pyridin. Aus CH_3OH Nadeln, F. (korr.) 109°, sehr stabil gegen Säuren u. Alkalien. — *cis-Cyclohexandiol-(1,2)-di-p-toluolsulfonat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{S}_2$. Ebenso aus dem cis-Diol. Aus CH_3OH Prismen, F. (korr.) 128,5—129,5°. — *trans-Cyclohexandiol-(1,2)-monoacetatmono-p-toluolsulfonat* (III), $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{S}$. Aus II wie oben. Aus Bzn. derbe Prismen, F. 78—79°. — *cis-Cyclohexandiol-(1,2)*. III u. überschüssiges K-Acetat in Eisessig 4 Stdn. gekocht, in W. gegossen, mit K_2CO_3 neutralisiert, mit NaOH-Überschuß 3 Stdn. auf W.-Bad erhitzt, mit Chlf. extrahiert. 89%. — Die Umesterung III → IV ist auch mit Eisessig allein möglich (vgl. Original). (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 2753—57. 2/12. 1936. Marburg, Univ.)

LINDENBAUM.

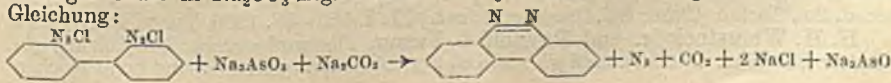
Paul Ruggli und **Friedrich Lang**, *Über cis- und trans-Formen von Stilbenfarbstoffen*. 18. Mitt. über Azofarbstoffe und ihre Zwischenprodukte. (17. vgl. C. 1936. I. 2917.) Die Substantivität der Baumwollfarbstoffe wird u. a. auch durch die An-

nahme erklärt, daß die Moll. substantiver Farbstoffe aus langgestreckten geraden Ketten bestehen, die sich an die Ketten der Cellulosemoll. anlagern können. Diese Annahme ist bisher nur wenig experimentell gestützt; sie vernachlässigt außerdem die ster. (anti-) Konfiguration der Azofarbstoffe; es erscheint auch nicht ohne weiteres verständlich, warum die Farbstoffe aus 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenyl substantiv sind, die aus dem 2,2'-Dimethylisomeren aber nicht. Vff. versuchten, die Frage des ster. Einflusses bei den Stilbenfarbstoffen experimentell zu klären. Die Farbstoffe aus trans-p,p'-Diaminostilben (I) können noch als langgestreckte Ketten angesehen werden; bei den Farbstoffen aus cis-Diaminostilben (II) ist dies nicht mehr der Fall. p,p'-Dinitrostilben ist bisher nur als trans-Form mit Sicherheit bekannt; bei der Darst. aus p-Nitrobenzylchlorid nach WALDEN u. KERNBAUM (Ber. dtsh. chem. Ges. 23 [1890]. 1960) entstehen ca. 1% eines niedrigschm. Nebenprod., aus dem sich aber kein cis-Dinitrostilben gewinnen läßt. Dagegen läßt sich p,p'-Dinitrotolan durch H₂ in Ggw. von Ni glatt in II überführen. II ist leicht von der trans-Form I zu unterscheiden. I u. II geben beim Diazotieren u. Kuppeln mit Naphthionsäure rote Farbstoffe („Stilbenrot“, III), mit 1-Naphthol-4-sulfonsäure violette Farbstoffe („Stilbenviolett“, IV). Von beiden Farbstoffpaaren sind sowohl die cis- als auch die trans-Formen substantiv; der cis-III-Farbstoff ist sogar erheblich substantiver als der trans-Farbstoff; seine Färbung ist allerdings heller als die des trans-Farbstoffes. Die Farbstoffe III haben in wss. Lsg. ähnliche Absorptionsspektren; das Spektr. des cis-Farbstoffes ist um ca. 200 Å nach kürzeren Wellen verschoben; der trans-Farbstoff absorbiert im UV schwächer als der cis-Farbstoff. — Die Moll. eines substantiven Farbstoffes brauchen nach diesen Verss. keine lange, gerade Kette zu bilden; über die Form u. Größe der Koll.-Teilchen ist damit nichts ausgesagt.



Versuche. p,p'-Dinitrostilbendichlorid, aus p,p'-Dinitrostilben u. Cl₂ in Chlf. im hellen Licht (Sonne oder 300-Watt-Osramlampe). Krystalle aus Tetrachloräthan, F. 288° (unkorr.). p,p'-Dinitrotolan, aus dem vorigen mit sd. wss.-alkoh. KOH oder aus dem mit Br-Dampf im hellen Licht hergestellten Dinitrotolandibromid u. methylalkoh. KOH in sd. A. Krystalle aus Eg., F. 211—214°. Die Darst. aus dem Chlorid führt leichter zu einwandfreien Präpp., die Darst. aus dem Bromid ist präparativ bequemer u. liefert bessere Ausbeuten. — cis-p,p'-Diaminostilben, C₁₄H₁₄N₂ (II), aus p,p'-Dinitrotolan mit H₂ u. Ni-Katalysator (nach RUPE) in Essigester + A. + W. bei gewöhnlicher Temp. Hellgelbe Prismen aus Methanol, F. 121°. Dibenzylverb., C₂₈H₂₂N₂, mit Benzaldehyd in heißem A., Krystalle aus A., F. 104°. Diacetylverb., C₁₈H₁₈O₂N₄, mit Acetanhydrid in kaltem Pyridin. Nadeln aus A. + wenig W., F. 172°. Dibenzoylverb., C₂₈H₂₂O₂N₂, Nadeln aus Anisol, F. 253°. — trans-p,p'-Diaminostilben, aus trans-p,p'-Dinitrostilben mit SnCl₂ oder bequemer mit H₂ + Ni; entsteht auch beim Kochen der cis-Form mit 10%ig. HCl. Hellgelbe Krystalle aus A., F. 226°. Dibenzoylverb., C₂₈H₂₂O₂N₂, Nadeln aus Nitrobenzol, F. 352°. — Stilbenrot, Na₂C₃₄H₂₄O₆N₆S₂ (III). cis-Form, aus diazotiertem II u. naphthionsaurem Na in Na-Acetatlg. Krystalle aus wss.-alkoh. Na-Acetatlg. Gibt bei der reduktiven Spaltung mit SnCl₂ u. HCl reines II. trans-Form, analog aus I. Absorptionsmaxima der cis-Form 4800 u. 3200 Å, der trans-Form 5040 u. 3440 Å. Analog cis- u. trans-Stilbenviolett, Na₂C₃₄H₂₂O₈N₄S₂ (IV), aus diazotiertem II bzw. I u. 1-naphthol-4-sulfonsaurem Na. Krystalle aus verd. A. Färber. Verh. der Farbstoffe III u. IV s. Original. (Helv. chim. Acta 19. 996—1007. 1/10. 1936. Basel, Univ.) OSTERTAG.

R. B. Sandin und T. L. Cairns, Die Bildung von cyclischen Azoverbindungen aus 2,2'-Diaminodiphenylen. Tetraazotierte Diaminodiphenyle werden bei Behandlung mit arseniger Säure in Na₂CO₃-Lsg. zum Teil in cycl. Azoverbb. umgewandelt nach der Gleichung:



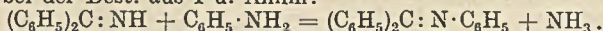
Es wird angenommen, daß das Arsenit als reduzierendes Agens an Stelle des Vorganges nach der typ. BART-Rk. wirkt.

Versuche. *Cycl. o,o'-Azodiphenyl*; aus 2,2'-Diaminodiphenyl in 2-n. HCl + W. + NaNO₂ bei 0° + Na₂CO₃ + Natriumarsenit + CuSO₄ als Katalysator; gelbe Kristalle, aus A., F. 155°. — *Pikrat*, F. 191°. — *Cycl. Azoverb. aus 2,2'-Diamino-4,4'-dimethyldiphenyl*; Bldg. analog; gelbe Nadeln, l. in verd. HCl, F. 184—185°. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 2019—20. 9/10. 1936. Edmonton, Can., Alberta Univ.) BUSCH.

L. F. Fieser und Charles K. Bradsher, *Die Friesche Verschiebung des 4-Benzoyloxydiphenyls*. (Vgl. C. 1936. II. 4113.) Um die bei der Behandlung von 4-Benzoyloxydiphenyl (I) mit AlCl₃ durch HEY u. JACKSON (C. 1936. II. 1535) u. durch BLICKE u. WEINKAUFF (C. 1932. I. 2320) auftretenden Prodd., die sich zum Teil widersprechen, aufzuklären, untersuchten Vf. diese Rk. genauer. Sie erhielten dabei bei Einw. von AlCl₃ in CS₂ das 4-Oxy-4'-benzoyldiphenyl (II), F. 194—195°, Ausbeute 22%. Aus II wurde der Methyläther III dargestellt, der sich andererseits aus dem Chlorid des 4-Methoxy-4'-carboxydiphenyls (IV) synthetisieren ließ. Dieselbe Substanz entstand aus Methoxydiphenyl u. Benzoylchlorid + AlCl₃ in einer Ausbeute von 37% neben 4-Methoxy-3-benzoyldiphenyl (39% Ausbeute).

Versuche. FRIESsche Verschiebung: 4-Oxy-4'-benzoyldiphenyl (II), C₁₉H₁₇O₂, aus I u. AlCl₃ in CS₂, Abdampfen des Lösungsm. u. Erhitzen des Rückstandes auf 160°, gelbliche Kristalle aus Bzl. F. 194—195°. *Acetylderiv.*, C₂₁H₁₉O₃, F. 127 bis 128°. *Methyläther* (III), dargestellt durch Einw. von (CH₃)₂SO₄ auf II oder nach FRIEDEL-CRAFTS aus 4-Methoxydiphenyl u. C₆H₅COCl in Tetrachloräthan + AlCl₃. Nadeln aus Bzl., F. 165—167°. Aus der Mutterlauge 4-Methoxy-3-benzoyldiphenyl, F. 91—92° (HEY u. JACKSON 93°). (J. Amer. chem. Soc. **58**. 2337—38. 5/11. 1936. Cambridge, Univ. Harvard.) BEYER.

Joseph Hoch, *Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf die Keloxime*. (Vgl. C. 1934. II. 1451.) Benzophenonoxim (F. 143°) reagiert mit RMgX-Verbb. ganz anders als Propiophenonoxim. Hauptprod. der Rk. (Ausbeute 5—60%) ist immer Benzophenonimid (I), identifiziert durch seinen Phenylharnstoff, (C₆H₅)₂C:N·CO·NH·C₆H₅, F. 165°. — Bei 1-std. Erhitzen des Oxims mit 5 Moll. CH₃MgJ auf 100° wurde kein I erhalten, sondern: 1. eine gelbe, bas. Verb. (C₁₄H₁₁N)₂, F. 210°; 2. Acetophenon; 3. Anilin; 4. eine Spur Benzophenonanil (II); 5. viel unverändertes Oxim. — Bei 4-std. Erhitzen wie vorst. entstanden I, II (viel mehr wie im vorst. Fall) u. Acetophenon, aber weder die Verb. 210° noch Anilin. — Mit C₂H₅MgBr: Bldg. von I, II u. Propiophenon. Mit C₆H₅MgBr: Bldg. von I u. N-[o-Phenylbenzhydryl]-anilin (III), (C₆H₅·C₆H₄)(C₆H₅)CH·NH·C₆H₅, F. 144°, welches durch Synth. nach GILMAN u. Mitarbeiter (C. 1929. II. 1400) identifiziert wurde. — I entsteht sicher nicht durch einfache Red. des Oxims, sondern wahrscheinlich aus der gelben Verb. (F. 210°), denn diese tritt bei längerer Einw. von CH₃MgJ nicht mehr auf. — Die Bldg. von Acetophenon, Anilin u. II im 1. Fall erklärt sich durch BECKMANNsche Umlagerung des Oxims unter der Wrkg. des CH₃MgJ in C₆H₅·CO·NH·C₆H₅, welches sich mit CH₃MgJ-Überschuß zu Acetophenonanil umsetzt (vgl. MONTAGNE u. ROUSSEAU, C. 1933. I. 3702); dieses wird bei der späteren Hydrolyse in Acetophenon u. Anilin gespalten. II bildet sich bei der Dest. aus I u. Anilin:

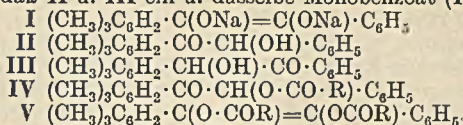


Bei kurzem Erhitzen (1. Vers.) findet sich Anilin im Überschuß gegenüber I u. tritt daher unter den Rk.-Prodd. auf. Nach längerem Erhitzen (2. Vers.) ist I im Überschuß; daher findet man kein Anilin, aber eine größere Menge II. Die Bldg. von Propiophenon u. II bei der Rk. mit C₂H₅MgBr ist analog. — Die Bldg. von III ist ebenfalls auf C₆H₅·CO·NH·C₆H₅ zurückzuführen; denn wenn man letzteres mit 5 Moll. C₆H₅MgBr auf 100° erhitzt, so entsteht außer anderen Prodd. reichlich III. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **203**. 799—801. 26/10. 1936.) LINDENBAUM.

Mario Milone, *Über die Molekularstruktur des Diphenylglyoximperoxyds*. Das in 65%ig. Lsg. in Chlf. aufgenommene RAMAN-Spektrum von Diphenylglyoximperoxyd (I) führt dazu, die Struktur als Dinitrostilben, C₆H₅·C(NO):C(NO)·C₆H₅, auszuschließen, die nach der röntgenograph. Analyse zulässig gewesen wäre. Es werden mehrere Atommodelle von I erörtert, als wahrscheinlichstes eines mit dem Dioxidiazinkern in einer Ebene, die geneigt ist zu den (unter sich parallelen) Ebenen der Phenylkerne. (Atti R. Accad. Sci. Torino [Classe Sci. fisich. mat. nat.] **71**. I. 530—37. 1936. Turin, Univ.) BE.

H. H. Weinstock jr. und Reynold C. Fuson, *Die wechselweise Überführung gemischter Benzoinen*. 2,4,6-Trimethylbenzoin u. 2',4',6'-Trimethylbenzoin sind beim Kochen

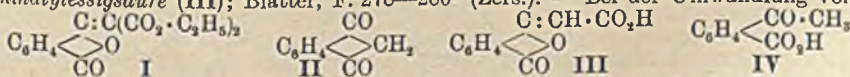
in wss.-alkoh. Na-Acetatlg. unter Bldg. eines Gleichgewichtes II \rightleftharpoons III ineinander überföhrbar. Vff. nehmen an, daB die Rk. über die en-diol-Form verläuft. Hiermit steht im Einklang, daB II u. III ein u. dasselbe Monobenzoat (IV; R = C₆H₅) u. das-



selbe Diacetat (V; R = CH₃) liefern. Ein Dibenzoat konnte aus II u. III nicht erhalten werden; es wurde in 2 stereoisomeren Formen aus der Na-Verb. des Mesitylphenyldiketons (I) u. C₆H₅COCl dargestellt. Das Diacetat (V) wird aus III leichter gebildet als aus II, welches bei 5-stdg. Kochen mit Acetanhydrid zunächst ein Monoacetat (IV; R = CH₃) liefert; auf Grund dieses Umstandes ist auch das Monobenzoat nach IV formuliert. DaB aber sowohl II wie III sich leicht in die en-diol-Form umlagern, zeigt die Behandlung mit CH₃MgJ bei 90°, die in beiden Fällen mehr als 1 Mol Methan liefert. Beide Benzoinen disproportionieren sich beim Kochen in Eg. in Ggw. einer Spur Jod zu *Mesitylphenyldiketon* u. *Phenyl-2,4,6-trimethylbenzylketon*. — IV (R = C₆H₅), C₂₄H₂₂O₃. Bldg. aus II oder III beim Erwärmen mit Benzoylchlorid in Pyridin auf 80°. F. 127—127,5°. Liefert bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH *Mesitylphenyldiketon*. F. 134—135°. V (R = C₆H₅), C₃₁H₂₆O₄. Bldg. vgl. oben. Beide Formen kristallisieren aus A., in dem sie wl. sind. F. 138,5—139° bzw. 169,5—170°. Die niedriger-schm. Form geht bei 5-min. Erhitzen quantitativ in die höher-schm. Form über. Letztere wird durch alkoh. KOH zu einem Gemisch von II (F. 100—101°) u. *Mesitylphenyldiketon* (F. 133—135°) hydrolysiert. IV (R = CH₃), C₁₉H₂₀O₃. Krystalle (aus verd. A.). F. 73—73,5°. V (R = CH₃), C₂₁H₂₂O₄. Bldg. a) aus II bei 24-std., aus III bei 5-std. Erhitzen mit Acetanhydrid, b) beim Behandeln von I mit Acetylchlorid. Krystalle (aus A.), F. 104—104,5°. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1936—88. 9/10. 1936. Urbana [Ill.], Chem. Univ.-Lab.) H. MAYER.

George H. Coleman, Rolf L. Peterson und Gilbert E. Goheen, *Die Reaktion von Halogenaminen mit Ketenen*. NH₂Cl, NHBBr₂, NCl₃ u. (CH₃)₂NCl reagieren in äth. Lsg. bei —60° mit Keten u. *Diphenylketen* unter Bldg. von Halogensäureamiden bzw. N-Halogensäureamid. — *N-Chloracetamid*. Bldg. aus CH₂CO u. NH₂Cl. F. 111 bis 112°. — *Bromessigsäureamid*. Bldg. aus CH₂CO u. NHBBr₂. F. 88—89°. — *Chlor-essigsäureamid*. Bldg. aus CH₂CO u. NCl₃. F. 114—115°. — *N,N-Dimethylchlor-essigsäureamid* (?). Bldg. aus CH₂CO u. (CH₃)₂NCl. Kp.₁₁ 98—100°. — *Diphenylchloracetamid*. Bldg. aus (C₆H₅)₂C:CO u. NH₂Cl. F. 116,5—117°. — *N,N-Dichloridiphenylchloracetamid* (?). Bldg. aus (C₆H₅)₂C:CO u. NCl₃. F. 112°. — *N,N-Dimethyldiphenylchloracetamid*. Bldg. aus (C₆H₅)₂C:CO u. (CH₃)₂NCl. F. 122—123°. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1874—76. 9/10. 1936. Iowa City, State Univ. Chem. Lab.) H. MAYER.

Jerzy Suszko und Ludwik Wójcinski, *Über einige Umwandlungen des Phthalylmalonsäureesters*. Während *Naphthalylmalonsäureester* durch Einw. von k. konz. H₂SO₄ mit sehr guter Ausbeute in *Peri-Naphthindandioncarbonsäureester* übergeht (vgl. Suszko u. Wdowicki, Bull. Acad. Polon. 1936. 293), ist der *Phthalylmalonsäureester* (I) gegen konz. H₂SO₄ bei 12—15° ziemlich resistent. Dagegen gibt 1 Gewichtsteil von I mit 10 Vol.-Teilen konz. H₂SO₄ (D. 1,84) bei 80° unter Gasentw. *1,3-Diketohydrinden* (*Indandion-1,3*) (II) u. daneben *Anhydrobisindandion* (*Bindon*) u. *Truxen-chinon*. Bei Verwendung von *Phthalylessigsäure* (III) an Stelle von *Phthalylmalonsäureester* wurden die Rk.-Prodd. nach dem gleichen Schema isoliert u. identifiziert. — Die Entstehung des Chinons ist auf Sekundärkk. zurückzuführen, da bekanntlich *Indandion* durch konz. H₂SO₄ unter allmählicher W.-Abspaltung leicht di- bzw. trimerisiert wird. — Um diese weitergehenden Umwandlungen hintanzuhalten, wurde die Einw. von konz. H₂SO₄ auf I bei 3 verschiedenen, niedrigeren Temp. (35, 50 u. 75°) untersucht. Die Rk. ließ sich so leiten, daB nach Umsetzung des gesamten Ausgangsmateriales das gebildete *Indandion* unverändert blieb. Daneben erschien aber als neues Rk.-Prod. die *Phthalylessigsäure* (III); Blätter, F. 278—280° (Zers.). — Bei der Umwandlung von I

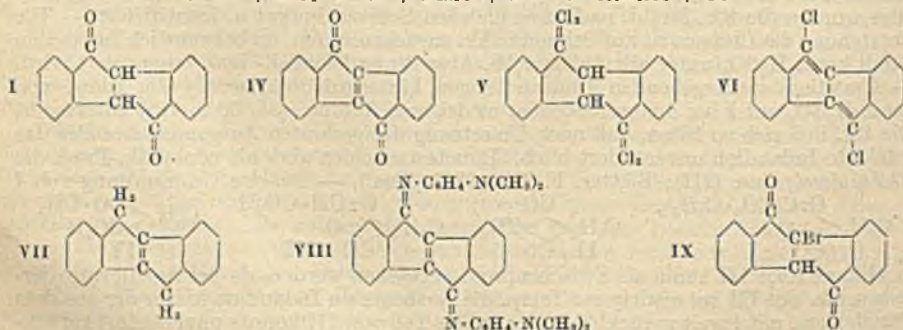
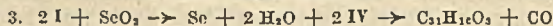
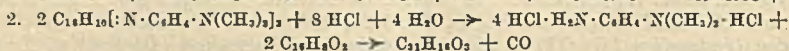
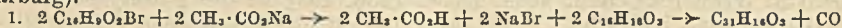


in II kann aber III kaum als Zwischenprod. angesehen werden, da bei Ausführung derselben Rk. mit III bei niedrigerer Temp. die Ausbeute an *Indandion* hinter der aus dem Parallelvers. mit I weit zurückblieb; der größte Teil von III konnte unverändert zurück-

gewonnen werden. Die Phthalylessigsäure ist vielmehr ein Nebenprod., das allerdings auch, u. zwar unabhängig, weiter zum Indandion verändert wird. — Wieder anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn man auf I verdünntere H₂SO₄ zur Einw. bringt. Bei 75°/ig. H₂SO₄ läßt sich II im Rk.-Gemisch kaum noch nachweisen, wohl aber III. Daneben entstehen *Phthalsäure* u. auch *Acetophenon-o-carbonsäure* (IV). Offenbar gewinnen dabei hydrolysierende Kräfte die Oberhand. Die Temp. muß allerdings höher, auf Siedehitze, gehalten werden. Dann kann sich auch die Ausbeute an IV mitunter befriedigend gestalten. — Bei Verwendung der H₂SO₄-Konz. von 50% abwärts verschwindet auch III aus den Rk.-Prodd. Außer etwas unverändertem Ausgangsester findet man nur noch IV u. Phthalsäure, letztere allerdings in wechselnden, schwer reproduzierbaren Ausbeuten. Die Ursache liegt in der Art der Aufarbeitung, daneben spielen zufällige Einflüsse eine Rolle. — Die Ergebnisse der Verss. u. der erhaltenen Ausbeuten werden in einer Tabelle zusammengestellt. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 2452 bis 2455. 4/11. 1936. Poznań, Polen, Univ.)

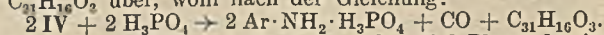
BUSCH.

K. Brand, Werner Gabel und Hans Ott, Über Abkömmlinge des Diphen-succindens-(10). XIV. Mitt. über Verbindungen der Diphen-succindenreihe. (Unter teilweiser experimenteller Mitarbeit von K. O. Müller und R. Fleischhauer.) (XIII. Mitt. vgl. C. 1926. II. 2300.) Es war von Interesse festzustellen, welche Farbe das bisher noch unbekannte *Diphen-succinden-10-dion-9,12* (IV) (*Endion* IV) hat. — Mit MÜLLER (Diss., Gießen 1922) wurde die Darst. von IV aus I über V—VIII versucht. — Das *Diphen-succindandion-9,12* (I) (*Dion* I) (vgl. ROSER, Liebigs Ann. Chem. 247 [1888]. 153) gibt mit PCl₅ das *9,9,12,12-Tetrachlordiphen-succindan* (V), dieses mit Na-Acetat das *9,12-Dichlordiphen-succindadien-9,12* (VI), dieses in A. + Zn-Staub das *Diphen-succinden-10* (VII), dieses mit p-Nitrosodimethylanilin das *Diphen-succinden-10-dion-9,12-bis-p-dimethylaminoanil* (VIII). Verb. VIII gibt aber bei der Spaltung mit HCl nicht, wie erwartet, Verb. IV, sondern nach Verss. mit FLEISCHHAUER (vgl. Diss., Gießen 1923), ein aus 2 Mol. des Ketons IV durch Abspaltung von CO nach der Rk.: $2 C_{16}H_{10}O_2 \rightarrow C_{31}H_{16}O_3 + CO$ entstandenes Umwandlungsprod. Die Verb. C₃₁H₁₆O₃ wurde auch aus IX mit Na-Acetat erhalten; das bei dieser Rk. entstandene CO wurde in einer Menge von etwa 1 Mol auf 2 Mol. Bromdion IX nachgewiesen. — Die Rk. zwischen IX u. Na-Acetat vollzieht sich also nach Gleichung 1, die Spaltung des Dianils VIII mit HCl, bei der gleichfalls CO nachgewiesen wurde, nach Gleichung 2. — Bemühungen, das Endion IV durch Dehydrieren von I mit S oder Se zu gewinnen, hatten auch keinen Erfolg. Beim Kochen einer Lsg. von Dion I mit SeO₂ erfolgte zwar Dehydrierung, aber auch hier entstand, u. zwar fast quantitativ, die rote Verb. C₃₁H₁₆O₃ nach Gleichung 3, die nunmehr auf diesem Wege bequem zugänglich geworden ist. — Das gesuchte Endion IV kann nur geringe Beständigkeit besitzen u. hat nach den Verss. starke Neigung zum Übergang in Verb. C₃₁H₁₆O₃ vom F. 284°. Diese gibt bei der Oxydation u. bei der Red. zwar gut kristallisierende, aber unbekannte Verbb., deren Konst. noch nicht aufgeklärt wurde. — Ob der sich unter CO-Bldg. vollziehende Übergang von IV in C₃₁H₁₆O₃ mit der von DILTHEY u. a. beobachteten Rk. (vgl. C. 1934. I. 213) in Parallele gestellt werden kann, müssen weitere Verss. zeigen (vgl. auch Diss. OTT, Marburg).



Versuche. *Diphensuccinden-10-dion-9,12-bis-p-dimethylaminoanil* (VIII), aus *Diphensuccinden-10* (VII) mit Na in absol. A. + p-Nitrosodimethylanilin bei 50–60°; dunkelviolet, fast schwarze Krystalle, aus h. Toluol, F., nach dem Trocknen bei 130°. je nach Art des Erhitzens 274–277,5°; l. in sd. Toluol mit blauer bis violetter Farbe: ist die Kondensation nicht glatt verlaufen, oder ist das rohe Dianil sehr unrein, mit grüner Farbe; wird von Mineralsäuren gespalten. Gibt mit NH₃·OH—HCl in A. + W. bei Siedetemp. das *Diphensuccinden-10-dion-9,12-dioxim*, C₁₆H₁₀O₂N₂ (IV, O = NOH); dunkelviolettrote Blättchen, aus sd. Eg., F. 272°; l. in NaOH, fällt mit Essigsäure wieder aus. Die dunkelviolet Lsg. des Dioxims nimmt in Eg. beim Kochen mit NaNO₂ hellrote Farbe an u. gibt mit W. einen orangefarbenen Nd. der roten Verb. C₃₁H₁₆O₃. — Das Dianil VIII gibt in Bzl. mit 0,1-n. HCl oder in wenig A. mit 10%ig. HCl oder mit 2-n. HCl bei Siedetemp., wobei das abgeschiedene *4-Dimethylaminoanilin* mit roter Farbe in Lsg. ging, die Verb. C₃₁H₁₆O₃; rote, glänzende Krystalle, aus Essigester, F. 284°; widerstandsfähig gegen schweflige Säure, reagiert nicht oder anomal mit NH₃·OH, Phenylhydrazin u. Semicarbazid. — *10-Bromdiphensuccindandion-9,12*, C₁₆H₉O₂Br (IX); aus dem Dion I in sd. CCl₄ in einem Kolben aus Jenacr Glas beim Belichten mit einer Liliputbogenlampe von LEITZ aus nächster Nähe + Br in CCl₄, das in berechneter Menge nach u. nach zugegeben wurde; farblose Blättchen, aus sd. CH₃OH + einer Spur HCl, F. 147°; zll. in sd. Eg., sll. in sd. Bzl. (50 g in 100 cem), l. in CH₃OH (8 g in 100 cem); spaltet bei 200–250° HBr ab unter Bldg. der Verb. C₃₁H₁₆O₃; wird in alkoh. Lsg. sowohl mit Zn-Staub, als auch mit durch Pd-Zn-Oxyd (vgl. Diss. KRÜCKE, Marburg 1932) erregtem H glatt in das Dion I zurückverwandelt. — Das Bromdion IX nimmt in sd. farbloser, alkoh. Lsg. sofort nach Zugabe von Na-Acetat unter Aufschäumen tiefviolette Farbe an, die zuerst in Braun u. schließlich in Hellrot überging unter Ausscheidung der Verb. C₃₁H₁₆O₃; ident. mit oben beschriebener; der F. wurde gelegentlich auch tiefer als 284°, oder auch höher (z. B. 299°) gefunden. Je 100 g sd. CCl₄ nehmen 1,7 g, Eg. 2,5 g, Butylacetat 1,8 g, A. 0,05 g der Verb. C₃₁H₁₆O₃ auf. — Über den Nachweis u. die Best. des bei der Bldg. der roten Verb. C₃₁H₁₆O₃ aus IX u. Na-Acetat entstehenden CO vgl. Einzelheiten im Original. — *Diphensuccindandion-9,12* (I) gibt in sd. Eg. mit SeO₂ die Verb. C₃₁H₁₆O₃ in fast quantitativer Ausbeute. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 2504–14. 4/11. 1936. Marburg a. L., Univ.) BUSCH.

K. Brand und Hans Ott, *Über 10-Aminoabkömmlinge des Diphensuccindandions-(9,12)*. XV. Mitt. über Verbindungen der Diphensuccindenreihe. (XIV. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Um den Träger der bei der Rk. von *10-Bromdiphensuccindandion-9,12* (I) mit Na-Acetat zunächst auftretenden violetten Farbe u. damit vielleicht das bei der Bldg. der roten Verb. C₃₁H₁₆O₃ als Zwischenprod. vermutete *Diphensuccinden-10-dion-9,12* (vgl. Formel IV in vorst. Ref.) zu fassen, wurde das Na-Acetat durch andere, HBr abspaltende Verbb. (NH₃, aliph., hydroaromat., arom. u. cycl. Amine) ersetzt. Das erhoffte Ergebnis wurde bisher nicht erreicht, sondern je nach Art des angewandten Amins u. der Vers.-Bedingungen wurden entweder die rote Verb. C₃₁H₁₆O₃ neben anderen nicht näher untersuchten Verbb., oder *10-Aminoabkömmlinge des Diphensuccindandions-9,12* erhalten. — Die bisher dargestellten *10-Arylamnodiphensuccindandione-9,12* (IV) sind gut kristallisierende Verbb. mit ausgesprochen gelber Farbe; auch ihre Lsgg. in Eg. u. A. sind gelb; mit Mineralsäuren bilden sie farblose Salze, welche von W. leicht hydrolyt. gespalten werden. Bei längerem Kochen mit Mineralsäuren, am schnellsten mit einer Mischung aus konz. Phosphorsäure u. Eg., gehen *10-Cyclohexylamino-* u. die *10-Arylamnodiphensuccindandione-9,12* (IV) unter Abspaltung des entsprechenden Amins in die rote Verb. C₃₁H₁₆O₃ über, wohl nach der Gleichung:



Nur aus der *10-3-Anisylamino-* u. der *10-3-Phenetylamino-* Verb. konnte die Verb. C₃₁H₁₆O₃ nicht erhalten werden; es entstanden mit Eg.-Phosphorsäure lediglich dunkelbraune Lsgg.

Versuche. 1. Bei der Rk. von Bromdion I in sd. A. mit NH₃, Methylamin, Dimethylamin oder Diäthylamin färbte sich die Fl. zwar violett u. in geringer Menge entstand auch Verb. C₃₁H₁₆O₃, aber der Hauptteil der entstandenen Rk.-Prodd. war ein Gemisch farbloser bis orangefarbener Stoffe, die bisher nicht untersucht wurden. Mit Dimethylamin wurde außerdem eine gelbliche Verb. vom F. 203° erhalten, die wahrscheinlich *Diphensuccindandion*, C₁₆H₁₀O₂, war. — Beim Arbeiten in der Kälte scheinen farblose, N-haltige Verbb. zu entstehen. — 2. Bei Einw. von Pyridin auf I

n sd. A. entsteht als Hauptprod. Verb. $C_{31}H_{16}O_3$, 3. beim Ersatz des Pyridins durch *Piperidin* neben dieser eine halogenfreie, N-haltige Verb. $C_{21}H_{19}O_2N$; hellrosa Krystalle, aus CH_3OH , F. 166,5°. — 4. Bei tropfenweiser Zugabe von *Hexahydroanilin* zu I in sd. A. wird unter vorübergehender Violettfärbung die rote Verb. $C_{31}H_{16}O_3$ abgeschieden, bei rascher Zugabe entsteht statt der roten Verb. das leuchtend gelbe *10-Cyclohexylaminodiphensuccindandion-9,12*, $C_{22}H_{21}O_2N$; gelbe Krystalle, aus CH_3OH , F. 141°. — *Hexahydro-o-toluidin* lieferte weder die rote, noch eine N-haltige Verb., sondern nur in geringer Menge farblose Krystalle vom F. 203—204°, wahrscheinlich nicht ganz reines *Diphensuccindandion-9,12*. — 5. *10-Phenylaminodiphensuccindandion-9,12*, $C_{22}H_{15}O_2N$, aus I in A. + Anilin bei Siedetemp.; gelbe Krystalle, aus CH_3OH oder Aceton, F. 202,5°. — Bei Anwendung von weniger Anilin entsteht auch Verb. $C_{31}H_{16}O_3$. — *Chlorhydrat*, $C_{22}H_{15}O_2N$, HCl; weiße Krystalle, F. 210—211°; verliert bei 90°, sowie beim Kochen mit W. oder Ubergießen mit A. allmählich HCl unter Rückbildg. der gelben Phenylaminoverb. — 6. *10-2-Methylphenylaminodiphensuccindandion-9,12*, $C_{23}H_{17}O_2N$, Bldg. mit *o-Toluidin*; gelbe Krystalle, aus CH_3OH , F. 167,5°. — 7. *10-3-Methylphenylaminoverb.*, $C_{23}H_{17}O_2N$, Bldg. mit *m-Toluidin*; gelbe Krystalle, aus CH_3OH , F. 191,5°. — 8. *10-4-Methylphenylaminoverb.*, $C_{23}H_{17}O_2N$, Bldg. mit *p-Toluidin*; gelbe Krystalle, aus CH_3OH , F. 180,5°. — 9. *10-2-Methoxyphenylaminoverb.*, $C_{23}H_{17}O_3N$, Bldg. mit *o-Anisidin*; gelbe Krystalle, aus CH_3OH , F. 169°. — 10. *10-3-Methoxyphenylaminoverb.*, $C_{23}H_{17}O_3N$; Bldg. mit *m-Anisidin*; gelbe Krystalle, aus CH_3OH , F. 187°. — 11. *10-4-Methoxyphenylaminoverb.*, $C_{23}H_{17}O_3N$, Bldg. mit *p-Anisidin*; gelbe Krystalle, aus CH_3OH , F. 145,5°. — 12. *10-2-Athoxyphenylaminoverb.*, $C_{24}H_{19}O_3N$, Bldg. mit *o-Phenetidin*; gelbe Krystalle, aus CH_3OH , F. 179°. — 13. *10-3-Athoxyphenylaminoverb.*, $C_{24}H_{19}O_3N$; Bldg. mit *m-Phenetidin*; gelbe Krystalle, aus CH_3OH , F. 175,5°. — 14. *10-4-Athoxyphenylaminoverb.*, $C_{24}H_{19}O_3N$, Bldg. mit *p-Phenetidin*; gelbe Krystalle, aus A. oder CH_3OH , F. 135°. — 15. *10-2-Naphthylaminoverb.*, $C_{26}H_{17}O_2N$; Bldg. mit *2-Naphthylamin*; gelbe Krystalle, aus CH_3OH , F. 173°. — Mit α -Naphthylamin u. Diphenylamin konnten einheitliche Verbb. nicht erhalten werden. Über die Abspaltung des Arylaminorestes aus den 10-Arylaminodiphensuccindandionen-9,12 vgl. die Einleitung. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 2514—20. 4/11. 1936. Marburg a. L.) BUSCH.

W. N. Ufimzew, *Die Struktur und Reaktionsfähigkeit des Naphthalinkerns*. I. Mitt. *Die Orientierung in der Reihe des Naphthalins und seiner Derivate*. Der theoret. Teil der Arbeit ist bereits C. 1936. I. 768 im wesentlichen referiert. Die bei der Substitution des Naphthalins auftretenden Regelmäßigkeiten lassen sich kurz wie folgt zusammenfassen: Ist in der 1- oder 2-Stellung ein Substituent vorhanden, der im Bzl. m-orientierend wirkt, so sind bei 1-Stellung hauptsächlich 5- u. 7- u. nur wenig 3-Deriv., bei 2-Stellung hauptsächlich 5- u. 7- u. nur wenig 4-Deriv. zu erwarten; bei einem o- u. p-orientierenden Substituenten in 1 erhält man hauptsächlich 2- u. 4- u. nur wenig 6- u. 8-Deriv.; ein o- u. p-orientierender Substituent in 2 liefert 1-, 3-, 6- u. 8-Deriv. in ungefähr gleicher Menge. Von dieser Regel gibt es nur wenige Ausnahmen, die sich zudem auf natürliche Weise erklären lassen. — Nach der D. R. P.-Anmeldung K 5732 entsteht beim Sulfurieren von β -Acetaminonaphthalin in der Kälte fast nur 2-Acetaminonaphthalinsulfonsäure-(5), in der Hitze dagegen -sulfonsäure-(6). Die erstere Angabe stimmt nicht mit der Annahme des Vf. überein, daß die Acetylierung die Aminogruppe vor der Salzbdg. schützt u. eine Substitution im Sinne der o,p-Orientierung, d. h. in 1, 6 u. 8, begünstigen müßte. Eine Nachprüfung ergab, daß tatsächlich in der Kälte vorwiegend die 8-Sulfonsäure entsteht. Durch quantitative Unters. wurde festgestellt, daß die Acetylierung den Anteil an 5-Sulfonsäure von 32 auf 17% herabsetzt u. den der 8-Sulfonsäure von 50 auf 65% erhöht. — *Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8)*, $C_{10}H_9O_3NS$, als Hauptprod. beim Behandeln von β -Acetaminonaphthalin mit konz. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp., Verdünnen mit W. u. Kochen. Prismen, wl. in W. mit violettblauer Fluorescenz. Liefert beim Diazotieren, Behandeln mit Cu-Paste u. SO_2 in verd. H_2SO_4 , Oxydieren mit H_2O_2 u. Braunstein u. nachfolgendem Erhitzen mit PCl_5 *Naphthalindisulfochlorid-(1,7)*, Prismen aus Toluol, F. 121,5—121,7°. — *Naphthalintrisulfochlorid-(1,3,6)*, beim Weitersulfurieren des vorerwähnten Prod. mit 65%ig. Oleum, erst bei 40°, dann auf dem W.-Bad u. Behandeln der entstandenen Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5,7) wie oben (Diazotieren usw.). Krystalle aus Bzl., F. 197,8 bis 198,0. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 2188—98. 9/9. 1936.) OSTERTAG.

Herbert H. Hodgson und Reginald L. Elliott, *Die Darstellung einiger 2,3-Derivate des Naphthalins*. Bei Verss. zur Darst. einiger der bisher schwer zugänglichen 2,3-Deriv. des Naphthalins untersuchten Vff. zunächst die Nitrierung der C. 1936.

II. 4114 beschriebenen 2-Halogen-N,N'-diacetyl-1,4-naphthylendiamine. Hierbei erfolgte nicht die erwartete 3-Nitrierung, sondern Verdrängung des Halogens durch NO₂ mit in der Reihe J > Cl > Br abnehmender Leichtigkeit. Die Konst. des entstandenen 2-Nitro-N,N'-diacetyl-1,4-naphthylendiamins (I) wurde durch Oxydation zu Phthalsäure u. durch Abbau zu 2-Nitro-1-naphthylamin bewiesen. Bei genügend langer Einw. von HNO₃ entsteht 2,3-Dinitro-N,N'-diacetyl-1,4-naphthylendiamin (II). I ist in h., wss. Alkalilösungen unverändert l. u. zers. sich erst bei längerem Kochen, während II durch h. Alkali leicht in 2,3-Dinitro-1,4-dioxynaphthalin verwandelt wird. Sd. alkoh. H₂SO₄ hydrolysiert I u. II zu den entsprechenden Diaminen. — 4-Chlor- u. 4-Brom-N,N'-diacetyl-1,2-naphthylendiamin werden in 3-Stellung nitriert; die 4-Jod-verb. geht bei Einw. von HNO₃ in die 4-Nitroverb. über. Die 3-Halogenacet-1-naphthalide werden sowohl durch Diacetylorthosalpetersäure, als auch durch HNO₃ (D. 1,42) fast ausschließlich in der 2-Stellung nitriert; die Konst. der Prodd. wurde durch Hydrolyse u. Deaminierung zu den 3-Halogen-2-nitronaphthalinen bewiesen. Wenn die Rk.-Temp. bei der Nitrierung über 30° steigt, wird Halogen verdrängt u. es entsteht 2,3-Dinitroacet-1-naphthalid. 2-Jod-3-nitroacet-1-naphthalid schm. beträchtlich höher als die Chlor- u. Bromverb. u. wird durch alkoh. H₂SO₄ langsamer hydrolysiert (Br-Verb. 1½ Stdn., Cl-Verb. 5—6 Stdn., J-Verb. 10½ Stdn.).

Versuche. 2-Nitro-N,N'-diacetyl-1,4-naphthylendiamin (I), durch Einw. von HNO₃ (D. 1,42) auf 2-Chlor-, 2-Brom- oder 2-Jod-N,N'-diacetyl-1,4-naphthylendiamin (2 Min.). Krystalle aus Eg., F. 309° (Literatur 295°). 2-Nitro-1,4-naphthylendiamin, C₁₆H₈O₂N₂, durch Kochen von I mit wss.-alkoh. H₂SO₄. Tiefgelbe Nadeln aus Eg., F. 241°. 2,3-Dinitro-N,N'-diacetyl-1,4-naphthylendiamin, C₁₄H₁₂O₆N₄ (II), aus 2-Halogen-N,N'-diacetyl-1,4-naphthylendiaminen u. Diacetylorthosalpetersäure, erst in der Kälte, dann bei 60° oder aus I u. HNO₃ (D. 1,42) bei 50° (10 Min.). Tiefgelbe Mikrokrystalle aus Nitrobenzol, F. > 360°. N¹,N⁴-Diacetyl-1,2,4-triaminonaphthalin, aus I mit SnCl₂ u. alkoh. HCl. 2 C₁₄H₁₅O₂N₃ + H₂SnCl₆, silberglänzende Nadeln. 1,2,4-Trisacetalaminonaphthalin, F. > 400°. N¹,N⁴-Diacetyl-1,2,3,4-tetraaminonaphthalin, aus II. 2 C₁₄H₁₆O₂N₄ + H₂SnCl₆, Nadeln. — 2,3-Dinitro-1,4-dioxynaphthalin, C₁₀H₆O₈N₂, beim Kochen von II mit 20%/ig. NaOH. Gelbe Nadeln aus A., F. 357°. 2,3-Dinitro-1,4-dimethoxynaphthalin, C₁₂H₁₀O₆N₂, aus dem vorigen mit (CH₃)₂SO₄ u. 20%/ig. NaOH. Rote Mikrokrystalle aus Nitrobenzol, F. 190°. — 2,3-Dinitro-1,4-naphthylendiamin, C₁₆H₈O₂N₂, beim Kochen von II mit wss.-alkoh. H₂SO₄. Braune Krystalle aus Eg., F. 207°. 4-Chlor-3-nitro-N,N'-diacetyl-1,2-naphthylendiamin, C₁₄H₁₂O₄N₃Cl, aus 4-Chlor-N,N'-diacetyl-1,2-naphthylendiamin u. HNO₃ (D. 1,42). Mikrokrystalle, F. 208°. Gibt bei der Oxydation Phthalsäure. Analog 4-Brom-3-nitro-N,N'-diacetyl-1,2-naphthylendiamin, C₁₄H₁₂O₄N₃Br, Mikrokrystalle, F. 195°. 4-Jod-N,N'-diacetyl-1,2-naphthylendiamin reagiert mit HNO₃ (D. 1,42) erst bei 90—95° unter Bldg. von 4-Nitro-N,N'-diacetyl-1,2-naphthylendiamin, C₁₄H₁₃O₄N₃, gelbe Krystalle aus A., F. 124°. — 3-Chlor-2-nitroacet-1-naphthalid, C₁₂H₈O₃N₂Cl, aus 3-Chloracet-1-naphthalid mit Diacetylorthosalpetersäure bei gewöhnlicher Temp. oder mit HNO₃ (D. 1,42) unterhalb 30°. Ziegelrote Mikrokrystalle aus Eg., F. 225°. Gibt beim Kochen mit wss.-alkoh. H₂SO₄ 3-Chlor-2-nitro-1-naphthylamin, C₁₀H₇O₂N₂Cl, chromgelbe Nadeln, F. 149°; HCl-Salz, Krystalle, wird leicht hydrolysiert. 2,3-Dinitroacet-1-naphthalid, C₁₂H₈O₅N₂, HCl-Salz, Krystalle, wird leicht hydrolysiert. 2,3-Dinitroacet-1-naphthalid, C₁₂H₈O₅N₂, aus 3-Chloracet-1-naphthalid u. HNO₃ (D. 1,42) bei 85—90°. Gelblichweiße Tafeln aus Eg., F. 275,5°. 3-Brom-2-nitroacet-1-naphthalid, C₁₂H₉O₃N₂Br, durch Nitrierung von 3-Bromacet-1-naphthalid, Nadeln aus Eg., F. 235°. — 3-Brom-2-nitro-1-naphthylamin, C₁₀H₇O₂N₂Br, chromgelbe Nadeln aus A., F. 166°. 3-Jod-2-nitroacet-1-naphthalid, C₁₂H₈O₃N₂J, analog dem vorigen, Nadeln aus Eg., F. 298°. Gibt beim Kochen mit wss.-alkoh. H₂SO₄ 3-Jod-2-nitro-1-naphthylamin, C₁₀H₇O₂N₂J, rotbraune Nadeln aus Eg., F. 250°. — 3-Chlor-2-nitronaphthalin, C₁₀H₆O₂NCl, durch Diazotieren von 3-Chlor-2-nitro-1-naphthylamin in Eg. mit NaNO₂ in konz. H₂SO₄ unterhalb 20° u. Kochen der Lsg. mit A. Bräunliche Nadeln aus A., F. 79°, mit Wasserdampf flüchtig, wird beim Aufbewahren dunkler. Analog 3-Brom-2-nitronaphthalin, braune Nadeln aus A., F. 84° u. 3-Jod-2-nitronaphthalin, gelblichweiße Nadeln aus Ameisensäure, F. 105° (Literatur 89—89,5°), nicht merklich flüchtig mit Dampf, färbt sich rasch braun. (J. chem. Soc. [London] 1936. 1151—54. Aug. Huddersfield, Technical Coll.) Og.

B. Fedorow und A. Spryyskow, Über die Sulfonierungsreaktion von Naphthalin. Die Sulfonierung von Naphthalin wurde mit 93,86%/ig. H₂SO₄ auf sd. W.-Bade durchgeführt. Zur Hydrolyse wurde das Dihydrat der α-Naphthalinsulfonsäure verwendet. W. u. stark verd. H₂SO₄ vermögen prakt. die Sulfonsäure nicht zu hydrolysieren; ihr

Dihydrat wird dagegen schnell hydrolysiert, das spaltende Agens ist hier das Krystallwasser. Aus den Sulfonierungsvers., bei denen allmählich immer größere Mengen Naphthalin eingetragen wurden, u. den Hydrolysevers. folgt, daß die Sulfonierungsrk. reversibel ist. Das Gleichgewicht kann erreicht werden ausgehend von Naphthalin u. H_2SO_4 oder ausgehend von der Sulfonsäure u. H_2O . Unterhalb einer gewissen H_2SO_4 -Konz. geht die Sulfonierung sehr langsam vor sich (vgl. IOFFE, C. 1935. I. 393). Die Gleichgewichtskonstante der Sulfonierung hängt nicht allein von der Rk.: $C_{10}H_8 + H_2SO_4 \rightleftharpoons C_{10}H_7 \cdot SO_3H + H_2O$ ab, sondern auch von der Rk. $H_2SO_4 + n H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4 \cdot n H_2O$. Der Gleichgewichtszustand der Sulfonierungsrk. kann bis auf eine Mindestkonz. der H_2SO_4 (60—62%) verschoben werden. Bezüglich der π -Sulfonierung wird angenommen, daß sie die H_2SO_4 -Konz. darstellt, welche sich asymptot. einem Grenzwert nähert. Die Sulfonierung kommt bei Annäherung an diesen Grenzwert prakt. zum Stillstand. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] 2. 100—101. Juli 1936.)

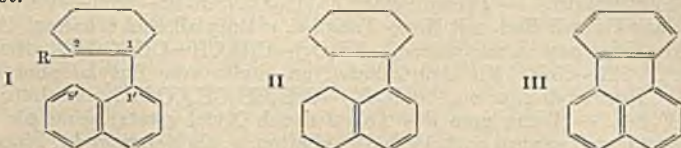
SCHÖNFELD.

W. Ufimzew und A. Kriwoschlykowa, *Untersuchungen auf dem Gebiete der Sulfonierung von Naphthalin*. (Vgl. C. 1936. I. 768.) Nach einer Literaturübersicht über den Rk.-Verlauf bei der Sulfonierung von Naphthalin zu 1,3,6-Naphthalintrisulfonsäure wird über Vers. zur Steigerung der Ausbeuten an dieser Verb. berichtet. Die Sulfomasse wurde dem Betriebe entnommen u. mit verschiedenen Oleummengen (mehr oder weniger als die n. Betriebsmengen) sulfoniert u. dann nitriert u. reduziert zur Best. der Reinheit der T-Säure (vgl. C. 1935. I. 3787). Die Ausbeute an Nitroprod. bleibt unverändert bei Anwendung von $^{10}/_{15}$ — $^{16}/_{15}$ der n. Oleummenge. Die Angabe von FIERTZ-DAVID, daß bei ungenügendem Oleum 1,3,5,7-Tetrasulfonsäure gebildet werde, ist unrichtig. Der Geh. an 1-Naphthylamin-3,6,8-trisulfonsäure (Reinheit der T-Säure) nimmt bei Zusatz von $^{10}/_{15}$ — $^{14}/_{15}$ Oleum zu Anfang schnell zu, wegen der Sulfonierung der Di- zu Trisulfonsäuren; nach Zusatz von $^{14}/_{15}$ — $^{17}/_{15}$ der n. Oleummenge hält sie bei etwa 75%. Bei weiterer Steigerung des Oleums über $^{17}/_{15}$ beobachtet man gleichzeitig eine langsame Abnahme der Nitritzahl u. Reinheitszunahme der T-Säure, infolge Sulfonierung der 1,3,5- u. 1,3,7-Trisulfonsäuren zu 1,3,5,7-Tetrasulfonsäure. Die Ausbeute an T-Säure nimmt zunächst schnell zu, erreicht 62—63%; weitere Erhöhung des Oleumüberschusses ist ohne Einfluß auf die Ausbeute an T-Säure. Vers. ergaben, daß die weitere Steigerung der Ausbeuten an 1,3,6-Naphthalintrisulfonsäure nur durch Störung des entstandenen Gleichgewichtssystems, insbesondere unter Verwertung der Geschwindigkeitsunterschiede der π -Sulfonierung, d. h. durch Umwandlung der 1,6- u. 2,7-Disulfonsäure in die 1,3,6-Trisulfonsäure, ohne die anderen Disulfonsäuren zur Rk. zu bringen, möglich wäre. Hierzu wurden Proben der Betriebsulfomasse unter Zusatz verschiedener Oleummengen sulfoniert. Ein Teil des Rk.-Prod. wurde unmittelbar nitriert, ein anderer nochmals mit den gleichen Mengen 20% ig. Oleums sulfoniert u. nitriert. Nach Nitrierung wurden die Prodd. neutralisiert, reduziert u. auf Reinheit der T-Säure analysiert. Durchführung der Umgruppierung bei 155° mit ungenügenden Oleummengen u. nochmalige Sulfonierung bei 155° steigert die Ausbeuten an T-Säure von 63 auf 68%. Die unmittelbare Übertragung dieser Ergebnisse in die Praxis ist aber nicht möglich. Es wurde schließlich folgende Methode gewählt: Man gibt in den Sulfierapp. $^{13}/_{15}$ der n. Oleummenge, erhitzt die Sulfomasse 2 Stdn. bis auf 155° u. hält die Temp. $^{2}/_{3}$ —3 Stdn. aufrecht; Nach Abkühlen werden $^{4}/_{15}$ der n. Oleummenge zugesetzt, das Gemisch in 2 Stdn. auf 155° erwärmt u. 1—3 Stdn. auf diese Temp. erhitzt. Die Ausbeuten an T-Säure erreichen 67,5—68,5% vom Naphthalin. Auf H-Säure berechnet entspricht das einer Ausbeutelerhöhung um 4,5—5%. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] 2. 144—51. Aug. 1936.)

SCHÖNFELD.

J. W. Cook und C. A. Lawrence, *Cyclohexylnaphthaline und verwandte Verbindungen*. Die Äthylenbindung in 1-(1'-Naphthyl)- Δ^1 -cyclohexan (I; R = H) ist äußerst beständig gegen katalyt. Hydrierung; mit ADAMS' Platinkatalysator findet nur teilweise Red. zu 1-Cyclohexylnaphthalin statt. Diese Eig. ist wahrscheinlich dadurch bedingt, daß zwischen C₇ u. C₈ eine gegenseitige Sättigung der freien Affinitäten vor sich geht. Denn 1-(5'-Tetralyl)- Δ^1 -cyclohexen (II), bei welchem eine solche gegenseitige Inaktivierung nicht stattfinden kann, ist leicht hydrierbar zu 5-Cyclohexyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin. Mit Selen oder Pt-Schwarz unterliegt I (R = H) einer Dismutation in 1-Phenylnaphthalin u. 1-Cyclohexylnaphthalin. — Entgegen der Erwartung wird 1-Cyclohexylnaphthalin durch Selen oder Pt-Schwarz bei 300—320° nicht dehydriert u. nur mit Schwefel wird in geringen Mengen Phenylnaphthalin gebildet. Ebenso

wird 2-Cyclohexylnaphthalin durch Pt-Schwarz nicht dehydriert, wohl aber durch Selen bei 300—320°. — Ein neuer Weg zur Darst. von 1-Cyclohexylnaphthalin besteht in der Einw. von α -Tetralon auf Cyclohexylmagnesiumchlorid. Das hierbei in mäßiger Ausbeute entstehende 1-Cyclohexyl-3,4-dihydronaphthalin liefert bei der Dehydrierung 1-Cyclohexylnaphthalin; als Nebenprod. wird ein Keton, $C_{20}H_{18}O$, erhalten, wahrscheinlich durch Kondensation von 2 Molekülen α -Tetralon entstanden. — Die Tragheit der Äthylenbindung in I (R = H) läßt keine Cyclisierung oder Polymerisation durch $AlCl_3$ zu, wogegen 1-(1'-Naphthyl)-2-methyl- Δ^1 -cyclohexen (I; R = CH_3) teilweise zu 1-o-Tolylnaphthalin cyclisiert wird, das durch Selendehydrierung Fluoranthen (III) bildet.

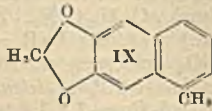
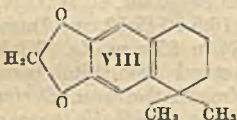


Versuche. 1-Cyclohexylnaphthalin, $C_{16}H_{18}$. a) Aus 36,5 g α -Tetralon u. einer GRIGNARD-Lsg. von 30 g Cyclohexylchlorid, 6,6 g Mg u. 140 ccm Ä.; Zers. mit NH_4Cl -Lsg., Entwässerung mit $KHSO_4$. Fraktion. Dest. liefert 1-Cyclo-3,4-dihydronaphthalin, $C_{16}H_{20}$; Kp.₁₀ 172°. Das als Nebenprod. entstehende Keton, $C_{22}H_{18}O$, ist wahrscheinlich 1-Keto-2-(1'-tetralyliden)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin; Nadeln, F. 130—130,5°. — 2,4-Dinitrophenylhydrazon, $C_{26}H_{22}O_4N_4$. Orangefarbene Prismen, F. 249—250° (Zers.). Dehydrierung der 3,4-Dihydroverb. durch 6-std. Erhitzen mit Pt-Schwarz oder 15-std. Erhitzen mit Selen auf 300—320°; Reinigung übers Pikrat. 1-Cyclohexylnaphthalin, $C_{16}H_{18}$. Kp._{0,3} 118—120°. Pikrat, $C_{22}H_{21}O_7N_3$. F. 122—123,5°. Styphnat, $C_{22}H_{21}O_8N_3$. F. 150,5—151,5°. symm. Trinitrobenzolverb., $C_{22}H_{21}O_9N_3$. F. 116,5—117,5°. b) Durch 30-stdg. Schütteln von 0,25 g PtO_2 (red.) u. 4,35 g I (R = H) in 25 ccm Eg. Nicht umgesetztes I in Cyclohexan mit H_2SO_4 entfernen u. Rückstand dest.; Reinigung übers Pikrat (F. 122—123°). — 5-Cyclohexyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin u. Derivv. 2-(5'-Tetralyl)-cyclohexanol, $C_{16}H_{22}O$. 10,5 g 5-Brom-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin langsam zu einer Suspension von 0,75 g gepulvertem Li in 50 ccm Ä. zugeben u. 3 Stdn. lang kochen, dann bei 0° 5 g Cyclohexenoxyl zufügen u. 6 Stdn. lang erhitzen. Mit Eis zers. u. dest. bei 174—176° u. 1,5 mm. 3,5-Dinitrobenzoat, $C_{33}H_{24}O_6N_2$. F. 163—164,5°. — 2-(5'-Tetralyl)-cyclohexanon. Aus obigem durch Einw. von CrO_3 -Eg. Semicarbazon, $C_{17}H_{23}ON_3$. F. 198—200° (Zers.). — 1-(5'-Tetralyl)- Δ^1 -cyclohexen, $C_{16}H_{20}$ (II). Aus obigem Carbinol u. $ZnCl_2$ bei 160—180°. Kp.₁₅ 181°. Beim Schütteln mit ADAMS' Pt-Katalysator wird schnell 1 Mol H_2 aufgenommen unter Bldg. von 5-Cyclohexyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin, $C_{16}H_{22}$. Kp._{0,2} 118°. — Dismutation von I (R = H). a) Durch 4-stdg. Erhitzen von 3 g mit 0,3 g Pt-Schwarz auf 300—320°. Ins Pikrat überführen, zerlegen, ungesätt. Verbh. aus Cyclohexanlsg. mit H_2SO_4 entfernen u. Rückstand über Na dest.: 1-Cyclohexylnaphthalin, Ausbeute 1,5 g. Alkoh. Mutterlauge des Pikrat-Nd. nach Entfernung der Pikrinsäure nitrieren: Nitroverb. des 1-Phenylnaphthalins (F. u. Misch-F. 126—127°). — b) Durch 24-std. Erhitzen von 2 g mit 2 g Selen auf 300—320°; Aufarbeitung analog oben. — Dehydrierung von 2-Cyclohexylnaphthalin. Durch 10-std. Erhitzen von 1 g mit 1,2 g Selen auf 300—320° entsteht 2-Phenylnaphthalin. F. 98,5—100°. Zweistd. Erhitzen von 1 g mit Pt-Schwarz auf 300—320° in CO_2 -Atmosphäre liefert nur 9/10 des für vollständige Dehydrierung berechneten H_2 . — Synthese von Fluoranthen (III). 2-Methylcyclohexanon wie üblich mit 1-Naphthylmagnesiumbromid kondensieren, entstandenes Rohcarbinol mit $KHSO_4$ bei 160—170° dehydratisieren u. 1-(1'-Naphthyl)-2-methyl- Δ^1 -cyclohexen (I; R = CH_3) über die symm. Trinitrobenzolverb. reinigen. $C_{17}H_{18}$, Kp._{0,3} 125°. Selendehydrierung liefert 1-o-Tolylnaphthalin, $C_{17}H_{14}$; F. 67,5—68,5°. Cyclisierung von 3,2 g I (R = CH_3) in 30 ccm CS_2 mit 4 g $AlCl_3$ bei 0°. Mit Eis zers., trocknen u. dest. Selendehydrierung liefert hieraus in geringen Mengen Fluoranthen; schwach gelbe Krystalle, F. u. Misch-F. 107—107,5°. (J. chem. Soc. [London] 1936. 1431—34. Okt. London, Royal Cancer Hospital.)

VETTER.

Ruby Murray Orcutt und Marston Taylor Bogert, Synthese von 1,1-Dimethyl-6,7-methylenedioxytetralin. Ausgehend vom Äthylpiperonylidenacetat (I) wird auf dem Wege I—VIII, analog dem von BOGERT u. a. (C. 1934. II. 433) zur Darst. von Ionen eingeschlagenen, das 1,1-Dimethyl-6,7-methylenedioxytetralin dargestellt. — Piperonylessigsäure (II), aus I durch Verseifen mit $NaOH$ u. Red. mit $NaHg$; Krystalle, aus Ä.,

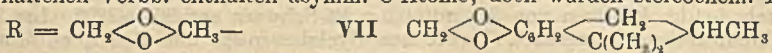
F. 87—90°. — Gibt mit A. + H₂SO₄ den Äthylester C₁₂H₁₄O₄ (III) = RCH₂CH₂CO₂C₂H₅ (R = CH₂<O>C₆H₃—); Kp.₁₃ 184—185°. — Gibt bei Red. mit Na + n-Butylalkohol 2-Piperonyläthanol, C₁₀H₁₂O₃ = RCH₂CH₂CH₂OH (IV); Kp.₈ 170—172°; Kp.₁₃ 182 bis 183,5°; Kp.₁₀ 184—186°; Kp.₁₉ 186—188°; gibt bei -10° eine kristallin. M.; bei langsamem Steigern der Temp. beginnt es bei 28° zu schm. u. ist fl. bei 29°. Es entfällt eine 10%/ig. CCl₄-Lsg. von Br, wobei es anscheinend schnell oxydiert wird. — Dieser gesätt. Alkohol wurde früher (vgl. BOGERT u. POWELL, C. 1931. II. 1409) als Prod. der katalyt. Red. von Piperonylidenacetaldehyd beschrieben, allerdings mit niedrigerem Kp.₆ 149—150° (unkorr.). — Phenylurethan, C₁₇H₁₇O₄N; F. 98—99°. — Verb. IV wurde auch direkt aus I durch Red. mit Na + Toluol u. n-Butylalkohol erhalten. Als Nebenprod. wurde Piperonylidenessigsäure, (CH₂O₂)—C₆H₃CH=CHCOOH, erhalten; aus Essigsäure, F. 237—238°. Mit Amylalkohol an Stelle von Butylalkohol wurde als Nebenprod. Piperonylessigsäure, (CH₂O₂)—C₆H₃CH₂CH₂COOH, erhalten; farblose Kristalle, F. 84°. — Wenn man das Toluol durch Xylol ersetzt, sind die Resultate weniger befriedigend; es wird auch Verb. IV erhalten, u. als Nebenprod. Piperonyliden- u. Piperonylessigsäure im Verhältnis 3 : 1. — 1-Brom-2-piperonyläthan, C₁₀H₁₁O₂Br (V) = R(CH₂)₂Br; aus IV mit PBr₃; Kp._{7,5} 163—165°; n_D²⁵ = 1,5599; wird an Luft u. Licht schnell dunkel. — 1,4-Dipiperonylbutan, C₂₀H₂₂O₄ (VII) = R(CH₂)₄R; aus V mit Mg + Ä.; Kristalle, aus A., F. 77—78,5°; Kp.₃ 240°; enthält etwas A., der bei 120° u. 7,2 mm vertrieben wird; F. dann 78°. — Aus der Mutterlauge von VII werden durch Dest. bei 2 mm zwei Fraktionen erhalten; die eine, Kp. 65—75°, riecht nach Safrol, die andere, Kp. 150—160°, besteht aus dem fast reinen tert. Alkohol, dem 2-Methyl-4-piperonylbutanol-2, C₁₃H₁₈O₃ (VI) = R(CH₂)₃C(CH₃)₂OH; Kp.₂ 145—148°; sehr viscosc blaßgelbe Fl.; erstarrt zu einem Glas, kristallisiert aber nicht bei -17°. Gibt mit 85%/ig. H₂SO₄ bei 10° oder darunter das 1,1-Dimethyl-6,7-methylendioxytetralin, C₁₃H₁₆O₂ (VIII); Kp.₁₀ 148—149°; riecht nach



Campher. — Gibt beim Schmelzen mit S geringe Mengen 1-Methyl-6,7-methylendioxy-naphthalin (IX); Pikrat, C₁₈H₁₃O₆N₃; F. 134—136°. (J. Amer. chem. Soc. 58. 2055—56. 9/10. 1936. New York, Columbia Univ.)

BUSCH.

Ruby Murray Orcutt und Marston Taylor Bogert, *Synthese von 1,1,2-Trimethyl-5,6-methylendioxyindan aus Safrol*. (Vgl. BOGERT u. a., C. 1934. I. 2750. II. 246.) Es werden mit Safrol (I) u. Isosafrol (VIII) verschiedene Verss. ausgeführt, die zu einer einfachen Synthese von 1,1,2-Trimethyl-5,6-methylendioxyindan (VII) führen. — Einige der erhaltenen Verbb. enthalten asymm. C-Atome; doch wurden stereochem. Fragen



hierbei bisher nicht in Angriff genommen. — 1-Piperonyl-1-bromäthan, C₁₀H₁₁O₂Br (II) = RCH₂CHBrCH₃, aus I + HBr bei -5°; Kp.₉ 145°; Kp.₁₃ 154—157°; n_D²⁵ = 1,5614. Ist viel beständiger als das 2-Piperonyl-1-bromäthan (vgl. vorst. Ref.). — 1-Piperonyläthanol-1 (III) = RCH₂CH(OH)CH₃; aus dem Bromid II über die GRIGNARD-Verb.; Kp.₃ 127—129°; daneben entsteht das Butanderiv. IV u. ein Prod. von safrolähnlichem Geruch. Zeigt im Gegensatz zu seinem primären Isomeren, dem 2-Piperonyläthanol-1 keine Neigung zum Kristallisieren. — Phenylurethan, C₁₇H₁₇O₄N, Nadeln, aus A., F. 93 bis 94° (unkorr.). — Das Bromid II gibt mittels der GRIGNARD-Rk. in Ggw. von Aceton in Luft ein Gemisch (aus 46 g des Bromids) von 16 g Safrol, 10,4 g des sekundären Alkohols III, 3 g des tertiären Alkohols V u. 1 g der Verb. IV. — Der sekundäre Alkohol C₁₀H₁₂O₃ (III) hat Kp.₃ 127—129°. — Bei Ausführung der Rk. in einer N-Atmosphäre entstehen aus 46 g II 17 g Safrol, kein sekundärer Alkohol III, 11 g V u. 1,5 g IV. — 2-Methyl-3-piperonylbutanol-2, C₁₃H₁₈O₃ (V) = RCH₂CH(CH₃)C(OH)(CH₃)₂; sehr viscosc Fl., Kp.₃ 142—144°; erstarrt zu Nadeln, F. 49°, erweicht bei 43°; bildet kein Phenylurethan. — 2,3-Dipiperonylbutan, C₂₀H₂₂O₄ (IV) = (RCH₂·CHCH₃)₂; Nadeln oder Platten, aus CH₃OH u. A., F. 74°. — Das Butanol V wird durch H₂SO₄ (85%/ig.) bei 7° in VI + VII umgewandelt. — 1,1,2-Trimethyl-5,6-methylendioxyindan, C₁₃H₁₆O₂ (VII); farbloses Öl, Kp.₁₁ 137°; durchdringender Camphergeruch. — Gibt beim Schmelzen mit Se bei 266—270° starken Methylmercaptangeruch u. eine kleine Menge einer klaren gelben Fl.; Kp.₇ 140°; wird schnell dunkel. — 2-Methyl-3-piperonylbuten-2 (VI), C₁₃H₁₈O₂ = RCH₂CCH₃=C(CH₃)₂; Kp.₇ 120°; farblos; wird schnell gelb, selbst in dicht

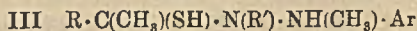
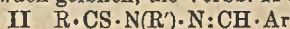
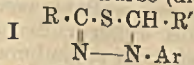
verschlossener Flasche. Gibt mit H_2SO_4 das isomere Indan VII. — Isosafrol gibt mit wss. HBr (69%/ig) bei 0° das α -Äthylpiperonylbromid (IX) = $RCHBrC_6H_5$; wird bei Dest. bei 2 mm zers. — α -Äthylpiperonylalkohol, $C_{10}H_{12}O_3$ (XI) = $RCH(OH)C_6H_5$; aus Piperonal + C_2H_5MgBr ; Kp.₃ 126—127°. Gibt kein Phenylurethan; verliert beim Stehen W. unter Bldg. des Äthers XII. Beim Erwärmen oder Dest. unter vermindertem Druck verliert er leicht W. unter Bldg. von Isosafrol. — Di- α -äthylpiperonyläther (XII), $C_{20}H_{22}O_5$ = $(RCH(OH)C_6H_5)_2O$; Blättchen, aus CH_3OH , F. 85°. (J. Amer. chem. Soc. 58. 2057—59. 9/10. 1936. New York, Columbia Univ.) BUSCH.

Rudolf Criegee, Zwischenprodukte bei Dehydrierungen mit Chinonen. KW-stoffe mit reaktionsfähigen CH_2 -Gruppen, z. B. Tetralin u. Cyclohexen, können sich bei der Autoxydation an das O-Mol. als R—H unter Bldg. von monosubstituierten Hydroperoxyden anlagern. Bei der bekannten Analogie zwischen O u. Chinonen sollte eine Anlagerung jener KW-stoffe auch an diese Verbb. möglich sein. Zwar reicht die Rk.-Fähigkeit des Benzochinons hierfür nicht aus, aber durch Erwärmen des Dichlorchinizarinchinons in Tetralin oder Cyclohexen können die gewünschten Addukte (I u. II) erhalten werden. Dabei findet also eine Addition des KW-stoffs in 1,6-Stellung des Chinons statt. Die Richtigkeit der Formeln wird durch die Ggw. eines freien OH (nach ZEREWITINOFF) u. durch Bldg. von Monoacetylderiv. bewiesen. I u. II zerfallen bei höherer Temp. ganz glatt in Dichlorchinizarin u. die Dehydrierungsprodd. der ursprünglichen KW-stoffe, nämlich Δ^1 -Dihydronaphthalin u. Cyclohexadien-(1,3). Die Acetylderiv. zerfallen analog unter Bldg. des Monoacetyldichlorchinizarins. — Nach DIMROTH kann man gewisse KW-stoffe mit Hilfe von Dichinonen dehydrieren. Zweifellos verlaufen diese Rkk. auf dem Wege über Additionsprodd. nach Art von I u. II. Diese Befunde zeigen, daß Chinone bei Dehydrierungen nicht immer nur H-Acceptoren vorstellen, sondern an der Rk. maßgebend beteiligt sein können, u. zwar unter Bldg. von Hauptvalenz-Additionsprodd.

Versuche. Addukt $C_{21}H_{16}O_5Cl_2$ (I). 5 g Dichinon in 20 ccm Tetralin bei 110° $\frac{1}{2}$ Stde. gerührt, Krystallbrei mit Pae. gewaschen. Aus Bzn. orangefelbe Nadelchen, beim Erhitzen rot, F. 242—244° (F. des Dichlorchinizarins). — Acetylderiv., $C_{26}H_{18}O_6Cl_2$. In Chlf.-Pyridin mit CH_3COCl ; nach 4 Stdn. in verd. H_2SO_4 gegossen, Chlf.-Schicht getrocknet, mit etwas Pae. versetzt, schnell filtriert u. mit mehr Pae. stehen gelassen. Gelbe, kugelig verwachsene Prismen. — Monoacetyldichlorchinizarin, $C_{16}H_{10}O_5Cl_2$.

Durch Erhitzen des vorigen im Vakuum; Zers. ab 150°. Destillat war Δ^1 -Dihydronaphthalin. Rückstand bildete aus Bzn. oder Bzl.-Bzn. gelbe Nadeln oder derbe orangefarbene Prismen, F. (korr.) 209—211°. — Addukt $C_{20}H_{14}O_4Cl_2$ (II). 5 g Dichinon mit 20 g Cyclohexen im Rohr u. Schüttelofen 15 Stdn. auf 125—135° erhitzt, Krystallgemisch mit Bzl. mechan. geschüttelt, Filtrat an Al_2O_3 adsorbiert, wobei das durch Zers. entstandene Dichlorchinizarin als violette Schicht im oberen Teil blieb; untere rote Zone im Soxhlet mit Ä. extrahiert u. mit dem Filtrat vereinigt. Aus Ä. gelbe Nadeln. — Acetylderiv., $C_{22}H_{16}O_5Cl_2$, aus A. braungelbe Spieße, F. (korr.) 130—132° (Zers.). (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 2758—61. 2/12. 1936. Marburg, Univ.) LB.

H. Wuyls und A. Lacourt, Vergleich der Einwirkung des Grignardreagens auf die Thiodiazoline und die thioacylierten Hydrazine. (Vgl. C. 1935. II. 3092.) Der konstitutionelle Unterschied zwischen den Thiodiazolinen (I) u. den thioacylierten Hydrazonen (II) äußert sich nicht nur in den früher beschriebenen Rk.-Verhältnissen, sondern auch in der Farbe (die Verbb. I sind schwach gelblich, die Verbb. II intensiv gelb)

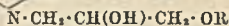
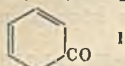


u. im Verh. gegen verschiedene Reagenzien; nur die Verbb. I geben Farbrkk. mit nitrosrer H_2SO_4 u. bilden Pikrate; mit $HgCl_2$ geben nur die Hydrazone Additionsverbb. Am stärksten prägt sich der Unterschied im Verh. gegen $CH_3 \cdot MgJ$ u. $C_2H_5 \cdot MgBr$ aus. Die Verbb. I mit $R' = CH_3$ oder C_6H_5 werden durch $R \cdot MgX$ -Verbb. nicht verändert; nur 2,4-Diphenyl-1,2,4-thiodiazolin (R u. $Ar = C_6H_5$, $R' = H$) enthält 1 akt. H-Atom. Mit dieser Rk.-Fähigkeit geht eine gegenüber den Verbb. mit $R' = CH_3$ u. C_6H_5 verminderte Beständigkeit parallel. Im Gegensatz dazu setzen sich die Verbb. II mit

$\text{CH}_3\text{R}\cdot\text{MgJ}$ um u. gehen in Verbb. III über, die akt. H enthalten u. abweichend von den Verbb. II in äth. Lsg. nicht 2, sondern nur 1 Mol HgCl_2 addieren. Mit $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ erhält man die III entsprechenden Äthylderivv. Die Verbb. III lassen sich nicht acylieren. — Der Befund von BUSCH u. RINCK (Ber. dtsh. chem. Ges. **38** [1905]. 1762), daß $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}\cdot\text{N}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ durch $\text{CH}_3\cdot\text{MgJ}$ nicht verändert wird, wurde bestätigt; auch in sd. Dipropyläther erfolgt keine Einw., während $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}\cdot\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ sich in dieser Lsg. in 1 Stde. zu $\frac{2}{3}$ umsetzt u. bei der nachfolgenden Hydrolyse hauptsächlich Acetophenon u. Anilin liefert.

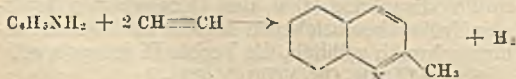
Versuchc. Benzaldehydmethylthiohydraton (II, R u. Ar = C_6H_5 , R' = CH_3), F. 122°, gibt die Additionsverb. $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{S} + 2 \text{HgCl}_2$, F. 108—109° u. liefert mit ca. 5 Mol $\text{CH}_3\cdot\text{MgJ}$ in Ä. bei gewöhnlicher Temp. die entsprechende Verb. $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}$ (III), gelbes, unkrystallisierbares Öl; $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S} + \text{HgCl}_2$, F. 99°. *o*-Toluyaldehydmethylthio-*o*-toluyhydraton, F. 118°. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S} + 2 \text{HgCl}_2$, F. 95°. Verb. $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}$ (Typ III), aus dem vorigen u. $\text{CH}_3\cdot\text{MgJ}$ in Ä. Krystalle aus Ä., F. 94°. $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S} + \text{HgCl}_2$, F. 83°. *p*-Toluyaldehydmethylthio-*p*-toluyhydraton, F. 174°. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S} + \text{HgCl}_2$, F. 95°. Verb. $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{S}$ (Typ. III), aus dem vorigen u. $\text{CH}_3\cdot\text{MgJ}$. Braunes Öl. $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{S} + \text{HgCl}_2$, Krystalle aus Chlf. + Aceton, F. ca. 195°. Verb. $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}$, analog mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgJ}$. Gelbliche Nadeln aus Ä., F. ca. 98°. Enthält 1 akt. H-Atom. $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S} + \text{HgCl}_2$, F. 87°. (Bull. Soc. chim. Belgique **45**. 445—53. Juli 1936. Brüssel, Univ.) OSTERTAG.

J. A. Gautier, Über eine neue Reihe von *N*-oxyalkoxylierten α -Pyridonen. (Vgl. C. 1934. II. 250 u. früher.) In Fortsetzung seiner Unterss. hat Vf. *N*-substituierte α -Pyridone vom Typus I synthetisiert. — Zuerst wurden die Chlorhydrine $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OR}$ nach FOURNEAU u. RIBAS (C. 1927. I. 896) aus Epichlorhydrin u. prim. Alkoholen in Ggw. von H_2SO_4 dargestellt.



Neu ist $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$, Kp.₁₃ 89°. — Diese Chlorhydrine werden mit trockenem Pyridin in *N*-Atmosphäre ca. 20 Stdn. nicht ganz bis zum Sieden erhitzt. Trotzdem tritt Bräunung u. teilweise Verharzung ein. Die äußerst hygroskop. Pyridiniumchloride $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{Cl})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OR}$ sind sehr schwer krystallisiert zu erhalten. Daher werden die Rohprodd. mit der berechneten Menge $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ in W. gelöst u. überschüssige NaOH unter Vermeidung jeder Temp.-Erhöhung zugegeben. Die schwer lösl. Pyridone I scheiden sich teilweise aus; Rest durch Extrahieren mit Chlf. oder Bzl.; Reinigung durch Dest. Ausbeuten ca. 50%, berechnet auf die Chlorhydrine. Die Pyridone sind gelbliche Öle, schwer lösl. in W. (abnehmend mit dem Gewicht des R) u. Ä., sonst lösl., schwach bas. Die Hydrochloride (hygroskop.), Perchlorate u. Pikrate kryst. nicht. Mit der alkoh. Funktion bilden die Pyridone Benzoesäureester u. Phenylcarbamate, welche ebenfalls schwer kryst. Die Pyridone bräunen sich schnell an der Luft u. müssen in zugeschn. Röhren aufbewahrt werden. Sie geben mit FeCl_3 rote Färbung, welche durch H_2O_2 in grün umschlägt. — *N*-[γ -Aloxy- β -oxypropyl]- α -pyridon, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$, Kp.₁₄ 186°; Phenylcarbamate, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$, F. 117°. *N*-[γ -Propoxy- β -oxypropyl]- α -pyridon, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$, Kp.₁₇ 200°; Phenylcarbamate, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$, F. 115°. *N*-[γ -Butoxy- β -oxypropyl]- α -pyridon, $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$, Kp.₁₂ 195—197°; Phenylcarbamate, $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$, F. 98°. *N*-[γ -Isoamoxy- β -oxypropyl]- α -pyridon, $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$, Kp.₁₂ 211 bis 213°; Phenylcarbamate, $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$, F. 126°. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **203**. 794—96. 26/10. 1936.) LINDENBAUM.

N. Koslow und M. Golod, Die katalytische Kondensation des Acetylen mit aromatischen Aminen. III. Kondensation des Acetylen mit Anilin in Gegenwart von Cu_2Cl_2 und Nitrobenzol. (Vgl. C. 1936.



II. 1926.) Bei der nach der nebenstehenden Gleichung vor sich gehenden Bldg. von Chinaldin aus Anilin u. Acetylen in

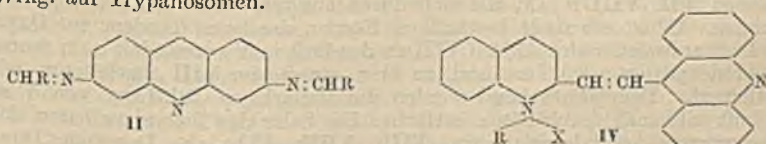
Ggw. von Cu_2Cl_2 entsteht H_2 , welcher hydrierend auf die Zwischen- u. Endprodd. der Rk. einwirkend das Auftreten von sekundären Aminen (Tetrahydrochinaldin u. Äthylanilin) verursacht. Es wurde versucht, durch Zusatz von Nitrobenzol als Oxydationsmittel die Entstehung der sekundären Amine zu verhindern. — Beispielsweise wurde in eine Mischung aus 100 g Anilin, 30 g Cu_2Cl_2 u. 50 g Nitrobenzol bei 25—30° Acetylen bis zur Sättigung eingeleitet (45 g; Dauer 12—15 Stdn.). Die Aufarbeitung ergab neben 35,5 g Chinaldin nur 8 g Tetrahydrochinaldin, während Parallelverss. ohne Nitrobenzol die doppelte Menge lieferten. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.:

Chimitscheski Shurnal. Sscr. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 1089—91. 1936. Minsk, WeiBruss. staatl. Univ.)

E. Moness und W. G. Christiansen, *Verschiedene Derivate des 8-Oxychinolins*. **2-Nitro-p-propylphenol**, C₉H₁₁O₃N. Bldg. aus p-Propylphenol u. halbkonz. HNO₃. Öl. Kp., 110°. Gibt bei der Red. mit alkal. Na₂S₂O₄-Lsg. **2-Amino-p-propylphenol**, C₉H₁₃ON. Krystalle. F. 140—142°. Liefert bei der SKRAUPCHEN Synthese mit Glycerin, As₂O₅ u. konz. H₂SO₄ **5-Propyl-8-oxychinolin (I)**. Graugelbes Pulver. F. 52 bis 52,5°. Explodiert bei höherer Temp. **5-Propyl-7-chlor-8-oxychinolin**, C₁₂H₁₂ONCl. Bldg. beim Kochen von I mit SO₂Cl₂ in Eg., wirkt schwach baktericid, C₁₂H₁₂ONCl₂ + HCl. Gelbes Pulver. F. 242° (Zers.). — **5-Chlor-8-oxychinolinchloromethylat**, C₁₀H₉ONCl₂. Bldg. beim Erhitzen von 5-Chlor-8-oxychinolin mit Dimethylsulfat in Nitrobenzol auf ca. 190°, im Gemisch mit ca. 16% des entsprechenden Sulfats. Ll. in W. Schwach baktericid. **8-Diäthylaminoäthoxychinolinindihydrochlorid**, C₁₅H₂₀ON₂ + 2 HCl. Bldg. beim Kochen von 8-Oxychinolin mit (C₂H₅)₂N·CH₂·CH₂Br + HBr in A. Krystalle. Besitzt schwach trypanocide Wrkg. — **5-(Diäthylaminoäthylamino)-8-oxychinolinindihydrochlorid**, C₁₅H₂₁ON₃ + 2 HCl. Bldg. aus 5-Amino-8-oxychinolin u. Diäthylaminoäthylchlorid in sd. Bzl. u. nachfolgendem Behandeln mit HCl in Ä. Violette Krystalle. Prakt. inakt. gegen Trypanosomen. — **5-Carboxy-8-äthoxychinolin**. Bldg. aus 3-Amino-4-äthoxybenzoesäuremethyl ester, Glycerin, As₂O₅ u. konz. H₂SO₄. **Diäthylaminoäthylester**, C₁₈H₂₁O₃N₂. Grauweiß. F. 86° (nicht ganz rein!). Besitzt sehr schwache lokalanästhet. Wrkg. — **Anhydromercuri-5-chlor-8-oxychinolin**, C₉H₉ONHgCl. Bldg. aus 5-Chlor-8-oxychinolin u. Hg-Acetat in verd. A. Orangefarbene mkr. Krystalle. Fast unl. in verd. Alkali. — **Anhydromercuri-5-nitro-8-oxychinolin**, C₉H₉O₃N₂Hg. Bldg. analog. Orangefarbene, mkr. Krystalle. Swl. in verd. Alkali. (J. Amer. pharmac. Ass. 25. 501—04. Juni 1936. Brooklyn [N. Y.], E. R. Squibb and Sons, Research Lab.)

H. MAYER.

W. L. Glen, M. M. J. Sutherland und F. J. Wilson, *Die Darstellung und therapeutische Prüfung gewisser Acridinderivate*. I. **Anil- und Styryl-derivate von 2,8-Diaminoacridin und von Acridin-5-aldehyd**. Aus chemotherapeut. Erwägungen wird eine Anzahl von Anilen des 2,8-Diaminoacridins (I) vom allgemeinen Typus II durch Erhitzen von I mit dem entsprechenden Aldehyd in einem Lösungsm. unter Zugabe von Piperidin als Katalysator synthetisiert. Diese Anile eignen sich infolge ihrer sehr geringen Wasserlöslichkeit u. ihrer leichten Hydrolysierbarkeit nicht zur biolog. Verwendung. Ähnlich wird durch Kondensation von Acridin-5-aldehyd (III) mit α-Picolin-jodalkylaten oder Chinaldinjodalkylaten mit Piperidin als Katalysator eine weitere Reihe von Anilen gewonnen (IV). Sie stellen orange bis rote, in W. ll., gut krystallisierende Körper dar. — **C. H. Browning u. R. Gulbranson** nahmen die Prüfung der antisept. Eigg. in vitro u. ihrer Wrkg. auf Trypanosomen an Mäusen, die mit T. brucei infiziert waren, vor. Alle Verbb. sind in Verdünnungen um 1: 40 000 in W. deutlich wachstumshemmend auf Staphylococcus; in Serum sind sie weniger wirksam (1: 10 000 bis 1: 20 000); für B. coli scheint die notwendige Konz. zur Wachstumshemmung noch höher sein zu müssen. Die Toxizität für die Maus bei subcutaner Anwendung ist gering (1 cm einer Verdünnung 1: 200—1: 600 pro 20 g Tier). Alle Verbb. sind ohne Wrkg. auf Trypanosomen.

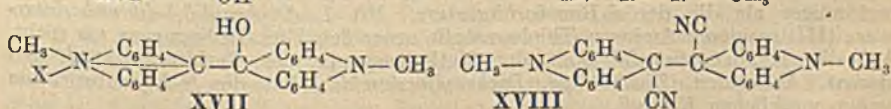
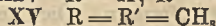
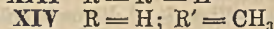
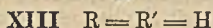
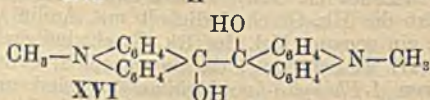
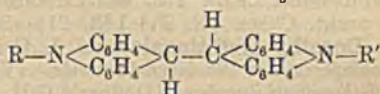
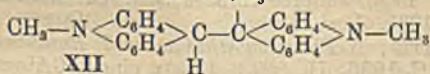
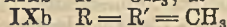
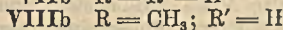
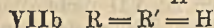
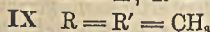
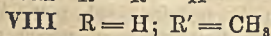
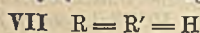
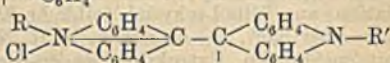
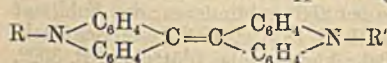
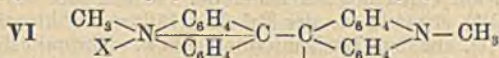
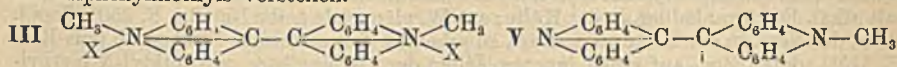


Versuche. Anile des 2,8-Diaminoacridins (II). **2,8-Bisbenzylidenaminoacridin**, C₂₇H₁₉N₃, aus I in absol. A. mit 2,5 Mol Benzaldehyd u. einigen Tropfen Piperidin; 1 Stde. auf dem W.-Bad erhitzen; Lsg. konzentrieren; Nd. aus A., kleine, citronengelbe, nadelförmige Prismen; F. 220°. — **2,8-Biscinnamylidenaminoacridin**, C₃₁H₂₃N₃, ähnlich wie voriges in 1/2 Stde.; krystallisiert aus Pyridin oder Äthylenglykolmonoäthyläther in mkr., goldgelben Nadeln; F. 252°. — **2,8-Bis-p-dimethylaminobenzylidenaminoacridin**, C₃₁H₂₉N₃, die Komponenten 1 Stde. auf dem W.-Bad erwärmen; aus A. orangegelbe, nadelförmige Prismen, F. 230°. Oxydiert sich leicht unter Braunwerden. — **2,8-Bisanisylidenaminoacridin**, C₂₉H₂₃O₂N₃, 1/2 Stde. kochen; aus Äthylenglykolmonoäthyläther in citronengelben Prismen, F. 241—242°. — **2,8-Bissalicylidenaminoacridin**, C₂₇H₁₉O₂N₃, das sich aus den Komponenten rasch

bildende Rk.-Prod. wird mit Ä. u. A. ausgekocht; strohgelbes, mikrokrystallines Pulver; F. 289°. — *Styrylderiv.* des *Acridins*. *s*-(2-*Pyridyljodmethylat*)-5-*acridyläthen*, C₂₁H₁₇N₂J, aus molaren Mengen von α-Picolin u. III in A.; 10 Tropfen Piperidin zufügen u. 1½ Stde. zum Sieden erhitzen; aus wss. A. gelbe Blättchen oder orange Nadeln; färbt sich über 120° dunkel, über 220° Zers. *Chlorhydrat*, aus A. rote, nadelförmige Prismen. — *s*-2-*Pyridyl-5-acridyläthendijodmethylat*, C₂₂H₂₀N₂J₂, aus vorigem in Äthylenglykolmonomethyläther durch Erwärmen mit Methylsulfat auf 30—35° u. Schütteln; 15 Min. auf 100° erhitzen, Nd. nach 24-std. Stehen in der Kälte mit k. A. u. Ä. reinigen (Methylsulfat), in wenig W. lösen, mit Kaliumjodid in der Wärme versetzen; Nd. aus W.. rote Prismen; dunkeln beim Trocknen. — *s*-(*Pyridyljodäthylat*)-5-*acridyläthen*, C₂₂H₁₉N₂J, ähnlich wie voriges; aus W. u. A. orange Plättchen. — *s*-(2-*Pyridyljodäthylat*)-(5-*acridylmethyljodid*)-äthen, C₂₂H₂₂N₂J₂, aus vorigem u. Methylsulfat wie oben. Das ausgefallene Methylsulfatanlagerungsprod. in h. W. lösen u. mit gesätt. Natriumjodidlsg. versetzen; Nd. aus W. u. A., dunkelrote, nadelförmige Prismen. — *s*-(2-*Chinolyjlodmethylat*)-5-*acridyläthen*, C₂₆H₁₉N₂J, aus Chinaldinjodmethylat u. III in A. mit Piperidin; 5 Stdn. kochen; Nd. 1 Stde. mit A. auskochen. Aus 50%ig. wss. Glykolmonomethyläther als dunkelbraunes Pulver; F. ca. 220—225° (Zers.). *Chlorhydrat*, C₂₅H₁₉N₂J, HCl, aus W. rote Prismen. — *s*-2-*Chinolyl-5-acridyläthendimethylsulfat*, C₂₉H₂₈O₈N₂S₂, aus vorigem u. Methylsulfat; Erhitzen auf 140° (10 bis 15 Min.). Nd. mit A. reinigen, aus W. orangefarbene Krystalle, bei 230° Zers. — *s*-2-*Chinolyl-5-acridyläthendichlormethylat*, C₂₆H₂₂N₂J₂, wie oben als orangefarb. Nd., aus W. Prismen; *Dijodmethylat*, C₂₆H₂₂N₂J₂, dunkelrote, nadelförmige Prismen. — *s*-(*Clinolyjlodäthylat*)-(5-*acridyljodmethylat*)-äthen, C₂₇H₂₄N₂J₂, aus Chinaldinjodäthylat, III u. Piperidin in A.; 3 Stdn. kochen, Nd. mit Methylsulfat 10—15 Min. auf 110—120° erhitzen, über Nacht stehen; die *Methylsulfatverb.* wie oben in das *Jodmethylat* verwandeln; aus W. oder A., rote, wasserhaltige Prismen. *Chlormethylat*, gelbe Prismen. *Brommethylat*, orange Prismen. (J. chem. Soc. London. 1936. 1484—87. Okt. Glasgow, the Royal Technical College.) HÄNEL.

Herman Decker und **Werner Petsch**, *Biacridyl und die sich von ihm ableitenden Radikale und Leuchtsalze, die Luzigenine*. GLEU u. PETSCH (C. 1935. I. 2796) haben beobachtet, daß die quaternären *Dimethylbiacridyliumsalze* (III) in alkali. Lsg. mit H₂O₂ eine kräftige Chemilumineszenz entwickeln. Vff. bezeichnen diese Salze als *Luzigenine* u. untersuchen das Verh. von *Biacridyl* (I) u. die sich von ihm ableitenden Radikale u. Leuchtsalze. Das Verh. der Luzigeninsalze gegen NaOH bei gelinder Wärme wird durch Bldg. einer intensiv rotfarbigen benzollösl. u. sehr leicht veränderlichen Verb., die anscheinend infolge der Disproportionierung der Carbinolbase neben anderem entsteht, auf die Bldg. eines Radikals VI hin. Deutlicher sichtbar wird die Bldg. eines violetten Radikals V bei der Red. der *Monomethylbiacridyliumsalze* (II). V entsteht auch bei der Luftoxydation des *Monomethylacridens* (VIII). Obwohl Vff. die Radikale als Carboniumradikale schreiben, so soll hierdurch die Ammoniumformel, ebensowenig wie die Annahme der Tautomerie ausgeschlossen werden. — Die diquartären Luzigeninsalze (III) gehen durch Abspaltung von 2 CH₃J bzw. CH₃Br in I über, das mit Methylsulfat II u. bei weiterer Einw. wiederum III gibt. Red. von I, II u. III führt zu den Biacridenen VII, VIII u. IX, die sich durch ausgesprochene gelbgrüne Fluoreszenz auszeichnen. IX ist ein recht beständiger Körper, der keine Tendenz zur Oxydation an der Luft aufweist, während sich VIII an der Luft in V verwandelt u. in saurer Lsg. bis zu II dehydriert wird, bzw. sich zu II u. einem von VIII abgeleiteten Salz disproportioniert. Dementsprechend werden die tiefenfarbigen Bzl.-Lsgg. von V sowohl durch Luft als auch durch Säure entfärbt. Die Salze der Biacridene leiten sich von der tautomeren Acridylacridanform (VIIb, VIIIb, IXb) ab. Das freie Dimethylbiacriden, das keine H-Atome enthält, kann diese Form nicht annehmen. Dagegen ist VIII als Acridyl-N-methylacridan denkbar u. die Oxydation in dieser Form zu V verständlich. V wird auch bei der Red. der neutralen Lsg. von II beobachtet. Anzeichen für ein Radikal vom Dimethylbiacridanyltypus (XII) wurden beobachtet beim Schütteln mit Luft von *Dimethylbiacridenchlorhydrat* in neutraler wss. Lsg. mit Bzl., das Bzl. färbte sich rosa. Theoret. sollten bei weiterer Red. der Biacridene die Biacridenylverb. XIII, XIV u. XV entstehen, doch scheint keine Tendenz zur Bldg. derartiger Verb. zu bestehen. Möglicherweise ist dies auf die eigentümlichen ster. Verhältnisse in der Biacridanylreihe zurückzuführen (bzgl. der ster. Betrachtungen vgl. Original). Während die Luzigeninsalze u. ihre Ammoniumhydroxyde ster. dem Biacridylmodell entsprechen, müssen aus ihnen durch die intramolekulare Ammoniumcarbinolumlagerung

die Carbinolbasen XVII u. XVI entstehen, von denen XVII dem Acridylacridantypus u. XVI dem Biacridanyltypus angehört. Statt dessen gibt aber die Einw. von Alkali auf die Luzigeninsalze äußerst leicht veränderliche Pseudobasen, die unter Farbänderungen offenbar disproportionieren, gegen Redoxydationsmittel empfindlich sind u. erst mit diesen beständige Rk.-Prodd. geben. Die entstandenen Ndd. geben mit Säuren die Luzigeninsalze nach kurzer Zeit nur zum geringen Teil zurück; auch wird der Leuchteffekt mit H₂O, schon durch so geringe Mengen Alkali ausgel., daß zur Erklärung der Leuchtrk. eher das l. XVII als XVI heranzuziehen wäre. Das beobachtete Oxydationsprod., *N-Methylacridon*, kann aus beiden Verb. entstehen. — Ferner weisen Vff. auf die Bedeutung des mechan. Elements für das Auftreten freier Radikale hin. Ein räumliches, mechan. Modell des Hexaphenyläthans, das in Rotation versetzt oder selbst nur Stößen (wie denen der Wärmebewegung) ausgesetzt wird, muß die größte Zugbeanspruchung (auch auf Reiß, Bruch u. Knick) zwischen den beiden Äthan-C-Atomen erleiden u. schließlich in 2 Teile zerrissen werden, die das Modell des Triphenylmethyls vorstellen.



Versuche. *Dimethylbiacridyliumdibromid* (*Luzigenindibromid*), C₁₈H₂₂N₂Br₂ (III), aus dem Nitrat (vgl. DECKER u. DUNANT, Ber. dtsh. chem. Ges. 39 [1896]. 2720. 42 [1909]. 1177) in h. gesätt. Lsg. mit einem Überschuß konz. KBr-Lsg.; gelbe, goldglänzende, viereckige Blättchen, die sich bei ca. 150° orangerot färben u. bei ca. 280° CH₃Br abspalten unter Bldg. von I. Die Verb. löst sich in W., schwerer in A., mit gelber Farbe u. grüner Fluorescenz. Bzgl. der Einw. von Alkalien auf die Luzigeninsalze, sowie bzgl. der Leuchtrk. vgl. Original bzw. C. 1935. I. 2796. — *ms, ms-Dicyanid* *N,N-dimethylbiacridan*, beim Versetzen einer 1/100-mol. Lsg. von Luzigenindibromid mit überschüssigem KCN; beim Anwärmen fällt ein gelber, flockiger Nd. aus, wahrscheinlich das Dicyanid XVIII. — *Dimethylbiacriden*, C₂₈H₂₂N₂ (IX), beim Versetzen einer wss. Lsg. von Luzigenindibromid mit etwas Zn-Staub u. Ausschütteln mit Bzl. beim Abdampfen des Bzl. hinterbleibt citronengelbes, krystallisiertes IX; aus Tetralin-P Ae., F. 385°, bei 390° (korr.) tritt Zers. unter Gasentw. ein. IX entsteht auch beim Erwärmen einer Lsg. von Luzigenindibromid mit Na₂SO₃ u. NaOH. IX wird von verd. Säuren nicht ohne weiteres aufgenommen u. die Salzlsgg., die man erhalten kann, geben mit Alkalien nicht sofort IX zurück, sondern zuerst die farblosen Carbinole, die nur allmählich H₂O abspalten. Zur Darst. des Hydrochlorids wird IX in thiophen-freiem Bzl. gel. u. trockenes HCl-Gas eingeleitet, wobei die Fluorescenz sofort verschwindet u. gelbes IX b ausfällt. IX b löst sich in W. mit gelber Farbe ohne Fluorescenz, die wss. Lsg. reagiert neutral gegen Lackmus u. beim Schütteln mit Zn-Staub u. Bzl. färbt sich das Bzl. rosa (vermutlich XII). Durch Oxydation gehen die Salze von IX in saurer Lsg. wieder in III über. Wird die Bzl.-Lsg. von IX mit wenig konz. HCl durch-

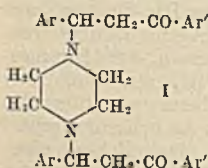
geschüttelt, so färbt sich die HCl-Schicht schwach gelb, das Bzl. entfärbt sich u. fluoresciert nicht mehr; auf Zusatz von NaOH trübt sich die HCl-Schicht (Carbinol!). Beim Ausschütteln kehrt die Fluorescenz in Bzl. erst bei längerem Schütteln wieder; gleichzeitig zeigt die wss. alkal. Lsg. eine schwach violettrosa Färbung (VI), die beim Schütteln mit Luft verschwindet. Aus der Bzl.-Lsg. wird durch Pikrinsäure ein kristallines Pikrat (F. 280° unkorrr., zers. sich bei 295°) gefällt. Beim Versetzen einer konz. Lsg. von IX mit Br₂ (in Bzl.) entsteht sofort Luzigenindibromid. — *Monomethylbiacridylium*salze: *Monomethylsulfat*, aus I beim Kochen mit Dimethylsulfat in Toluol; gelbe Nadeln, die sich bei 290° dunkel färben u. oberhalb 350° schmelzen. *Bromid*, C₂₇H₁₉N₂Br, aus vorigem mit KBr in wss. Lsg.; gelbe Krystalle, die bei 280 bis 290° in ein weißes Pulver übergehen, das oberhalb 350° schm. (offenbar Bldg. von I). *Pikrat*, C₂₇H₁₉N₂·C₆H₂N₂O₇, aus der alkoh. Lsg. des Bromids mit einer alkoh. Lsg. von Na-Pikrat; F. 305° (Zers.). *Jodid*, C₂₇H₁₉N₂J, aus der Methylsulfatlsg. mit KJ; aus A. dunkelrote Krystalle, die sich beim Erhitzen wie das Bromid verhalten. *Ferricyanid* (*Tri-[monomethyldiacridylum]-ferricyanid*), aus der wss. Lsg. des Bromids mit alkal. Ferricyankalilsg. in der Kälte; aus W. glänzende gelbe Nadeln, F. 250° (Zers.). Wird der Vers. in der Hitze ausgeführt, so scheiden sich ziegelrote Flocken ab (aus Bzl., F. 345°), deren Zus. auf einen inneren Äther der Carbinolbase ms-Acridyl-N-methylacridanol, (C₂₇H₁₉N₂)₂O, stimmt; aus der Bzl.-Lsg. fällt mit Pikrinsäure ein Pikrat. — *Biacridyl*, C₂₆H₁₆N₂ (I), aus dem Luzigenindijodid bzw. -dibromid durch therm. Dissoziation; aus Toluol schwach gelbliche Krystalle, die bei 250° sublimieren; das Sublimat schm. bei 382°. — *Biacriden*, C₂₆H₁₆N₂ (VII), aus I in 18°/o_{ig}. HCl beim Schütteln mit Zn-Staub u. Extraktion des Zn-Staubes mit Bzl.; kleine gelbe Blättchen, F. 392°. In verd. Säuren ist VII nicht ohne weiteres l., u. die gelben HCl-Salze oder ZnCl₂-Doppelsalze VIII leiten sich von der umgelagerten Form eines sek.-tert. Amins ab; sie verlieren wahrscheinlich sehr leicht HCl beim Erwärmen u. geben unter Bindungswechsel die Pseudobase zurück. Bzgl. weiterer Einzelheiten vgl. Original. (J. prakt. Chem. [N. F.] 143. 211—35. 1935. Jena, Univ.) CORTE.

Dorothy Nightingale und **L. C. Morris**, *N-Phenylsubstitution und Reaktionsfähigkeit in der Barbitursäurereihe*. (Vgl. C. 1936. II. 983.) Ersatz eines H-Atoms in *Dibrombarbitursäure* (I) durch C₆H₅ setzt die Rk.-Geschwindigkeit mit Anilin u. möglicherweise mit aliph. Aminen herab; ein genauer Vgl. der Rk.-Geschwindigkeit von I u. *1-Phenyl-5,5-dibrombarbitursäure* (II) ist schwierig, da sie verschied. Vers.-Bedingungen erfordern. Die Aminalsalze von *1-Phenyl-5-brombarbitursäure* sind unbeständiger als die der *5-Brombarbitursäure*. Mit *1,3-Diphenyl-5,5-dibrombarbitursäure* (III) reagieren Amine u. Thioharnstoffe unter den Vers.-Bedingungen gar nicht. Auf die Kondensationsfähigkeit der Methylengruppe des Barbitursäuremol. mit arom. Aldehyden (*Zimtaldehyd*, *Diphenylformamidin*) hat die N-Arylsubstitution keinen merkbaren Einfluß.

Versuche. I gibt mit *Butylamin* in heißem A. in 73°/o_{ig}. Ausbeute das stabile *5-brombarbitursäure Butylamin*. II gibt unter den gleichen Bedingungen ein Harz. In Bzl. bei 10° entsteht zwar ein Gemisch von Butylaminhydrobromid u. barbitursäurem Amin, das sich jedoch nicht reinigen ließ. Das erwartete *5-brom-1-phenylbarbitursäure Butylamin*, C₁₃H₁₈O₃N₂Br, wurde aus den Komponenten in Bzl. erhalten; F. 110—120° (Zers.). Unbeständig. Liefert mit kalter Na₂CO₃-Lsg. *5-Brom-1-phenylbarbitursäure*, F. 213°. — *Mono- u. Dibrom-1,3-diphenylbarbitursäure* geben mit Butylalkohol in A., A. oder Bzl. keine kryst. Prodd. — *Dibenzylamin* liefert mit I ein Gemisch von ziemlich leicht lösl. Dibenzylaminhydrobromid u. *5-brombarbitursäurem Dibenzylamin*, während mit III zwar Rk. eintritt, aber nur geringe Mengen *Dibenzylaminhydrobromid* (F. 265°) gebildet werden, während das entsprechende Aminsalz der Monobromdiphenylbarbitursäure nicht isoliert werden konnte. — *Anilin* liefert mit I sofort p-Bromanilin u. Brombarbitursäure, während II nur allmählich p-Bromanilin u. *1-Phenyl-5-brombarbitursäure* (F. 213°) gibt. III liefert mit Anilin ein Harz. — Während *5-Brom- u. 5,5-Dibrom-1,3-diphenylbarbitursäure* nicht mit Thioharnstoffen reagieren, liefern die Mono- u. Dibromderiv. von Barbitursäure u. *1-Phenylbarbitursäure* in alkoh. Lsg. die entsprechenden *8-Thio-9-R-pseudoharnsäuren* bzw. *1-Phenyl-8-thio-9-R-pseudoharnsäuren*. Es wurden so erhalten aus *Phenyl-, Allyl-, o-Tolylthioharnstoff* u. Brombarbitursäure Verb. C₁₁H₁₀O₃N₄S (Zers. bei 240°), C₈H₁₀O₃N₄S (Zers. bei 270°) u. C₁₂H₁₂O₃N₄S (Zers. bei 275°), aus *Thioharnstoff, Phenyl-, Allylthioharnstoff* u. Bromphenylbarbitursäure Verb. C₁₁H₁₀O₃N₄S (Zers. oberhalb 300°), C₁₇H₁₄O₃N₄S (Zers. bei 280°) u. C₁₄H₁₄O₃N₄S (Zers. oberhalb 300°), welche in heißem

W. lösl., in organ. Lösungsmm. unlösl. sind u. unter Zers. schmelzen. — Ferner wurden aus II bzw. III u. α -Naphthylhydrazin in heißer alkoh. Lsg. folgende Ziegelrote, in heißem A. schwer, in anderen Lösungsmm. unlösl. Verb. erhalten: *1-Phenylalloxan- α -naphthylhydraton*, C₂₀H₁₄O₃N₄, F. 292° u. *1,3-Diphenylalloxan- α -naphthylhydraton*, C₂₆H₁₈O₃N₄, F. 303°. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1469—70. 5/8. 1936. Columbia [Miss.], Chem. Univ.-Labor.) H. MAYER.

Vincent E. Stewart und **G. B. Pollard**, *Derivate von Piperazin*. IX. *Addition an konjugierte Systeme*. I. (VIII. vgl. FORSEE jr. u. POLLARD, C. 1936. I. 2944.) Piperazin gibt in sd. Toluollsg. mit 2 Mol Chalkon u. dessen Substitutionsprodd. krystallisierte Verb. der Formel I, die in W., A. u. Ä. unl., in h. Bzl. u. Toluol I., in Chlf. II.



sind. Sie sind beständig gegen sd. W., werden jedoch durch verd. HCl oder sd. C₂H₅J gespalten. — *Piperazin-1,4-bis-chalkon*, C₃₄H₃₄O₂N₂. F. 128,0—128,3° (korr.). — Außerdem wurden folgende Verb. dargestellt (genannt werden jeweils die Substituenten; F. korr.): *3-Nitro*-, C₂₃H₃₂O₆N₃, F. 143,0 bis 144,0° — *2-Chlor*-, C₃₄H₃₂O₂N₂Cl₂. F. 110,9—111,3° — *4'-Chlor*-, C₃₄H₃₂O₂N₂Cl₂. F. 117,7—118,1° — *4-Chlor*-, F. 146,8 bis 147,0° — *4,4'-Dichlor*-, C₃₄H₃₀O₂N₂Cl₄. F. 148,4—158,7° (so im Original). — *4'-Brom*-, C₃₄H₃₂O₂N₂Br₂. F. 116,3—117,3° — *4-Methyl*-, C₃₆H₃₈O₂N₂. F. 145,5—146,0° — *4'-Methyl*-, F. 132,0—132,5° — *4-Methoxy*-, C₃₈H₃₈O₄N₂. F. 109,5—110,1° — *4,4'-Dimethyl*-, C₃₈H₄₂O₂N₂. F. 175,4—175,8° — *4-Methoxy-4'-methyl*-, C₃₈H₄₂O₄N₂. F. 149,8—150,2°. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1980—81. 9/10. 1936. Bainesville [Fla.] Univ. Org.-Chem. Lab.) H. MAYER.

V. Prelog, *Über die 4-N-Piperazybenzolsulfonsäure*. Unter Mitarbeit von **V. Spremo**. (Vgl. C. 1934. II. 1783.) *4-N-Piperazybenzolsulfonsäure*, C₁₀H₁₄O₂N₂S. Darst. durch direkte Sulfonierung von (1 Mol) N-Phenylpiperazin mittels (2 Mol) H₂SO₄ (D. 1,84) bei 180—190° (10 Stdn.). Aus W. nach Reinigung mittels Aktivkohle dünne, glänzende Schuppen, welche sich bei höheren Temp. zers., ohne zu schm. Amphoterer Charakter: *Na-Salz*, C₁₀H₁₃O₃N₂SNa, weiße Blättchen; *Hydrochlorid*, C₁₀H₁₅O₃N₂ClS. — Benzoylierung der Sulfonsäure nach SCHOTTEN-BAUMANN ergibt das *N-Benzoylderiv.* C₁₇H₁₈O₄N₂S. (Coll. Trav. chim. Tchecoslovaquie 8. 288—90. Juni 1936. Agram [Zagreb], Univ.) PANGRITZ.

J. C. Irvine und **G. J. Robertson**, *Die Chemie der Kohlenhydrate und der Glykoxide*. Kurzgefaßte Übersicht über die wichtigsten Arbeiten aus den Jahren 1933 u. 1934. (Annu. Rev. Biochemistry 4. 59—78. 1935. St. Andrews [Scotland], Univ.) ELSNER.

O. L. Sponser und **W. H. Dore**, *Röntgenographische Strukturuntersuchungen von biochemisch interessanten Verbindungen*. Knappe Zusammenfassung der wesentlichsten (ca. 100) Strukturunters. an *Zuckern*, *Cellulose* (unter Einschluß neuerer histolog. Befunde), *Aminosäuren*, *Polypeptiden*, *Proteinen* u. verschiedenen Verb. (*Sterine* u. ähnliche). Eine vollständige Strukturanalyse (Best. aller Atomlagen) ist bisher in keinem Falle möglich gewesen. (Annu. Rev. Biochem. 5. 63—80. 1936. Los Angeles, Univ. California.) HALLE.

Norman Wingate Pirie, *Die Peracetylierung von Aldosen*. Aus den Diäthylmercaptalen oder den acetylierten Diäthylmercaptalen der Zucker lassen sich durch Behandlung mit Acetanhydrid u. Schwefelsäure die peracetylierten Zucker mit 2 Acetylgruppen am reduzierenden C-Atom darstellen. — *Heptaacetyl-d-galaktose*. 2 g Pentaacetyl-d-galaktosediäthylmercaptal werden in einer eiskalten Mischung von 20 cm Acetanhydrid u. 1 cm konz. Schwefelsäure suspendiert u. 24 Stdn. bei 37° aufbewahrt. Alkoholhaltige Krystalle aus A., F. 85—90°. Nadeln aus sd. 25%_{ig}. Methanol, F. 106° (nach Trocknen im Vakuum). [α]_D²⁰ = +4,0° (Chlf.). Bei Hydrolyse entsteht d-Galaktose. — *Heptaacetyl-d-mannose*. Nadeln aus verd. A., F. 122° (nach gründlicher Trocknung). [α]_D²⁰ = +0,4° (Chlf.). — *Pentaacetyl-d-mannosediäthylmercaptal*. Aus d-Mannosediäthylmercaptal, Acetanhydrid u. Pyridin bei Raumtemp. Prismen aus wss. A., F. 51 bis 52°. [α]_D¹⁷ = +31,2° (Chlf.). — *Heptaacetyl-d-glucose*. Krystalle aus Methanol, A. oder W., F. 121—122° (nach dem Trocknen). [α]_D¹⁹ = +7,9° (Chlf.). — *Hexaacetyl-l-arabinose*, C₁₇H₂₄O₁₂. Nadeln aus verd. A., F. 91°. [α]_D¹⁷ = -27,7° (Chlf.). — *Hexaacetyl-l-rhamnose*, C₁₈H₂₆O₁₂. Plättchen aus verd. Methanol, F. 72—73°. [α]_D¹⁷ = -7,5° (Methanol). — *Tetraacetyl-l-rhamnosediäthylmercaptal*. Hexagonale Plättchen aus verd. A., F. 60°. [α]_D¹⁵ = +39,5° (Chlf.). — *Hexaacetyl-d-xylose*, wurde nur als blaßgelbes Gummi erhalten, [α]_D¹⁷ = +4,0° (Chlf.). (Biochemical J. 30. 374—76. März 1936. Cambridge, Biochem. Lab.) ELSNER.

Deodata Krüger und Wadim Roman, *Über die Acetylierung der Kohlenhydrate. Die katalytische Acetylierung von Glucose mit kleinen Mengen Perchlorsäure.* Bei 3-tägiger Acetylierung (0°) von Glucose mit Gemischen aus 4 Teilen Acetanhydrid + 1 Teil Eg. in Ggw. von nur 0,025% Perchlorsäure (I) (auf Glucose berechnet) entsteht α -Glucose-pentaacetat (II), während ohne Katalysator keine merkliche Acetylierung stattfindet. Beim Eingießen in absol. A. von 0° scheidet sich II krystallin. ab, die geringen Mengen I gehen in das alkoh. Filtrat. Vergleichsweise wurde auch Cellulose unter denselben Bedingungen acetyliert; nach 37 Tagen wurden ohne I keine meßbaren Mengen, bei Ggw. von 0,12% I aber 60% Essigsäure aufgenommen. — Für Glucose u. Cellulose sind bei der Acetylierung also größenordnungsmäßig gleich große Katalysatormengen erforderlich; die sich aus dem gleichartigen Verh. ergebenden Folgerungen für den Rk.-Mechanismus werden diskutiert. Acetanhydrid ist das eigentliche acetylierende Agens u. nicht etwa nur wasserbindendes Mittel. Der Eg. spielt die Rolle eines Lösungs- u. Verdünnungsmittels. Die Rk. verläuft nach $\text{ROH} + \text{Ac}_2\text{O} = \text{R}\cdot\text{O}\cdot\text{Ac} + \text{Ac}\cdot\text{OH}$, ohne daß freies W. intermediär auftritt. Es ist anzunehmen, daß bei Glucose — ebenso wie früher für Cellulose vermutet (C. 1934. I. 2578) — ein „krit. Komplex“ aus I, Acetylierungsmittel u. der reaktionsfähigen Gruppe des Glucosemoleküls entsteht. Das Fehlen einer bleibenden Umsetzung der I mit den beiden reagierenden Bestandteilen ist der Grund, daß schon kleinste Mengen I zur vollständigen Acetylierung ausreichend sind. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 1830—34. 5/8. 1936.)

ELSNER.

L. von Vargha, *Über den 5-Methyläther der Glucose.* Die von den Monomethyläthern der Glucose allein noch unbekannt 5-Methylglucose wurde auf folgendem Wege dargestellt: 1,2-Aceton-3-tosyl-6-benzoylglucofuranose (OHLE, DICKHÄUSER. Ber. dtsh. chem. Ges. 58 [1925]. 2593) \rightarrow ($\text{Ag}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{J}$) 1,2-Aceton-3-tosyl-5-methyl-6-benzoylglucofuranose (I) \rightarrow (alkoh. NaOH) 1,2-Aceton-5-methylglucofuranose (II). Die Reinheit der sirupförmigen II wurde durch Überführung in die krystallisierte 1,2-Aceton-3,6-diacetyl-5-methylglucofuranose (III) bewiesen. Daß es sich bei II u. III noch um Deriv. der Glucose handelt (oft tritt bei alkal. Verseifung von Tosylestern WALDENsche Umkehrung ein), ergibt sich aus der Umsetzung von III \rightarrow II u. weiter in die bekannte 1,2-Acetontrimethylglucofuranose. Auch ein Modellvers.: 1,2-Aceton-3-tosylglucose \rightarrow (alkoh. NaOH) Monoacetonglucose bewies, daß hier die Tosylgruppe ohne WALDENsche Umkehrung abgespalten wird. Die Hydrolyse von II mit verd. Essigsäure ergibt 5-Methylglucose (IV) als Sirup, der kein gut definiertes Osazon liefert. Die mangelnde Krystallisationsneigung spricht dafür, daß die Verb. in mehreren tautomeren Formen vorliegt. IV rötet fuchsin-schweiflige Säure, entfärbt Permanganat sofort u. reduziert FEHLINGSche Lsg. in der Kälte fast augenblicklich. Auch das geringe Drehungsvermögen (in W. keine wahrnehmbare Drehung, in A. schwach links) läßt darauf schließen, daß IV hauptsächlich in der freien Aldehydform vorliegt.

Versuche. Für 1,2-Aceton-3-tosylglucofuranose ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -11,6^\circ$ in Chlf.) u. 1,2-Aceton-3-tosyl-6-benzoylglucofuranose ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -11,4^\circ$ in Chlf.) wurde die Darst. vereinfacht. — I. Sirup. Ll. in organ. Lösungsm., wl. in PAc. u. W. ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -27,1^\circ$ (Chlf., $c = 3$)). — II, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6$. Aus I oder III durch Verseifung mit alkoh. NaOH. Wasserklarer Sirup. $\text{Kp.}_{0,3} 145^\circ$. ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -13,1^\circ$ (Chlf., $c = 8$)). — III, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_8$. Aus II, Pyridin u. Acetanhydrid bei Zimmertemp. Nadeln aus Bzn., F. 87° . ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -15,2^\circ$ (Chlf., $c = 2,6$)). — IV, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$. 20 g II werden in 200 cem 10%ig. Essigsäure gel. u. 2 Stdn. auf dem W.-Bad erhitzt, Sirup. ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -10,6^\circ$ (absol. A., $c = 2$)). Red.-Vermögen nach BERTRAND = ca. 82%, bezogen auf Glucose. Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin u. Essigsäure entstehen winzige citronengelbe Nadeln, F. unscharf bei 128° , ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -72,2^\circ$ (30 Min.)) \rightarrow $-64,4^\circ$ (5 Stdn., absol. A., $c = 0,4$), dessen Analyse nicht auf die berechnete Osazonformel stimmt. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 2098—2102. 9/9. 1936. Budapest, Univ., Physiol. Inst.)

ELSNER.

A. W. Stepanow und B. N. Stepanenko, *Zur Frage der aktiven Form der Monosaccharide.* I. Mitt. *Über die Reaktionsfähigkeit der Triphenylmethylglucose.* Vff. prüfen die Annahme, daß Ersatz der Hydroxyle in unmittelbarer Nachbarschaft der am Ring-schluß beteiligten C-Atome einen großen Einfluß auf die Beständigkeit der Oxoform von Zuckern ausübt. Zu diesem Zweck wurde die Geschwindigkeit der Blausäureanlagerung bei 25° in Ggw. von Ammoniak an Glucose (I) u. an 6-Tritylglucose (II) verglichen. Unter gleichen Vers.-Bedingungen (in 88%ig. Methanol) lagert II 29% mehr HCN an als I; diese erhöhte Rk.-Fähigkeit hängt mit der größeren Leichtigkeit der Ringöffnung zusammen. Verss. mit I in 10- u. 88%ig. Methanol zeigen, daß mit steigender Methanolkonz. die Anlagerung sinkt. Kurven vgl. im Original. (Ber. dtsh.

chem. Ges. 69. 2046—49. 9/9. 1936. Moskau, Union-Inst. f. experim. Medizin, Chem.-Sekt.)

ELSNER.

Norman Wingate Pirie, *Die Darstellung von Heptaacetyl-d,l-galaktose durch Acetolyse von Agar*. Unter Einw. eines Gemisches aus 1 Vol. H₂SO₄ u. 6—7 Voll. Acetanhydrid tritt Acetolyse von Agar bei 38° in 2 Tagen u. bei 55° in 2 Stdn. ein. Die Acetolysenprodd. enthalten *Heptaacetyl-d,l-galaktose* (I). Verss., unter gleichen Bedingungen aus Galaktofuranose- u. Galaktopyranosederivv. Heptaacetate zu erhalten, schlugen fehl; nur *aldehydo*-Galaktosederivv. lieferten bei gleicher Behandlung I. Daraus kann geschlossen werden, daß Heptaacetate nur aus Zuckerderivv. der offenen Kettenform entstehen, u. daß letztere auch im Agar — wenigstens teilweise — vorliegt. Es wird noch darauf hingewiesen, daß das von WOLFROM u. CHRISTMAN (C. 1932. I. 48) als Deriv. der *aldehydo*-Galaktose betrachtete Methylphenylhydrazon unter den hier benutzten Vers.-Bedingungen kein Heptaacetat liefert.

Versuche. 10 g bei 100° im Vakuum getrocknetes Agarpulver werden bei 0° mit 40 ccm Acetanhydrid u. 6 ccm konz. Schwefelsäure versetzt u. nach 1—2-std. Schütteln bei Raumtemp. für ca. 44 Stdn. auf 38° erwärmt. Das Filtrat wird in 300 ccm mit Soda versetztes Eiswasser gegeben. Man dampft das Ganze mehrfach im Vakuum zur Trockne ein, versetzt mit je 50 ccm W. u. Chlf. u. erhält aus dem Eindampfungsrückstand der Chlf.-Schicht nach weiterer Reinigung 1—2 g kristallisierte I. F. 132°. Hieraus ergibt sich für Agar ein Geh. von 7,2% d,l-Galaktose. — Bei Hydrolyse von Agar mit n. H₂SO₄, Umsetzung mit Methylphenylhydrazin u. A., Zers. des Hydrazons mit Acetaldehyd, Vergärung der d-Galaktose mit Galaktosehefe wurde nur so viel l-Galaktose erhalten, wie einem Gesamtgeh. von 1,6% d,l-Galaktose im Agar entsprechen. Vielleicht entsteht ein Teil der d,l-Galaktose durch Nebenrkk. während der Acetolyse. — Schwach hydrolysiertes Agar (40 Min. mit 0,1-n. H₂SO₄ gekocht) liefert bei milder Acetylierung (24 Stdn., H₂SO₄: Acetanhydrid=1: 20) keine I; bei Nachacetylierung in der oben beschriebenen Weise wird I jedoch in der üblichen Ausbeute erhalten. — Vollständig hydrolysiertes Agar (1—2 Stdn. mit n. H₂SO₄ gekocht) liefert bei der Acetylierung keine I, sondern *α-Pentaacetyl-d,l-galaktose*, F. 144°, u. *α-Pentaacetyl-d-galaktose*. (Biochemical J. 30. 369—73. März 1936. Cambridge, Biochem. Lab.) ELSN.

E. G. V. Percival und **W. S. Sim**, *Acetylierung von Agar*. Veranlaßt durch eine Publikation von PIRIE (vgl. vorst. Ref.) geben Vff. die vorläufigen Ergebnisse ihrer Unterss. über Agar (I) bekannt. Es gelingt leicht, I mit Hilfe von Acetanhydrid u. Pyridin zu acetylieren; der Acetylgeh. der chloroformlöslichen *Acetate* (II), aus denen sich beim Verseifen die gelbildende Substanz zurückgewinnen läßt, schwankt zwischen 36 u. 43%. Aus der Linksdrehung von II, $[\alpha]_D^{15}$ ca. —30° (Chlf.), kann auf das Vorliegen von β -Bindungen in I geschlossen werden, denn die Hydrolysenprodd. von I zeigen $[\alpha]_D^{15}$ ca. +30°. Die d-Galaktose ergibt zusammen mit der noch unaufgeklärten, reduzierenden Säure noch nicht den ganzen Red.-Wert der Hydrolysenprodd. von I, vielleicht bedingt die von PIRIE isolierte l-Galaktose diese Differenz. Für die Strukturauflklärung von I sind noch weitere Unterss. erforderlich. (Nature, London 137. 997 bis 998. 13/6. 1936. Edinburgh, Univ., Chem. Dept.)

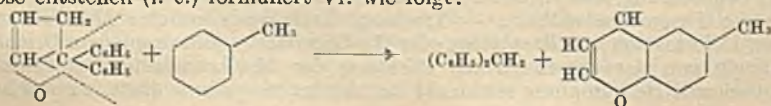
ELSNER.

Wayne A. Sisson, *Röntgenographische Untersuchungen der Krystallorientierung in Cellulosefasern*. II. Mitt. *Synthetische Fasern aus Membranen von Bakterienzellulose*. (I. vgl. C. 1935. I. 2466.) In *Cellulosemembranen* von *Acetobacter xylinum* lassen sich durch Entquellung u. Deformation verschiedene Krystallorientierungen (Texturen) herstellen. Diese Texturen werden in folgende Typen eingeteilt, von denen jeweils die Polfiguren nach WEVER u. die charakterist. Röntgendiagramme für Durchstrahlung nach drei rechtwinkligen Achsen schemat. abgebildet sind: 1. Beliebige Orientierung (n. DEBYE-SCHERRER-Diagramm); 2. uniplanare Orientierung, die Krystallite liegen mit der b-Achse (Richtung der Hauptvalenzketten) parallel einer Ebene, um die Achse beliebig verdreht u. in der Ebene in beliebigen Richtungen; 3. selektive uniplanare Orientierung, wie 2., doch liegen die Krystallite nicht beliebig verdreht, sondern die (1 0 1)-Ebenen (gewöhnlich die großen Oberflächen der Proben) sind gleichfalls der Bezugsebene parallel; 4. einachsige Orientierung, die Krystallite liegen mit der b-Achse parallel der Faserachse, sonst beliebig verdreht (n. Faserdiagramm); 5. selektive einachsige Orientierung, wie 4., außerdem liegen die (1 0 1)-Ebenen parallel einer Ebene, welche die Faserachse enthält. — Trocknen flach ausgebreiteter Membranen ohne mechan. Deformation auf Glasplatten oder Hg-Oberflächen gibt uniplanare Orientierung unabhängig von der ursprünglichen Richtung der Membranebene. Es findet stets eindimensionale Schrumpfung senkrecht zur Ausbreitungsebene statt, zu welcher sich

die (101)-Ebenen parallel stellen. Orientierung u. Schrumpfung hängen voneinander ab. — Durch Dehnen oder Pressen deformierte Bänder u. Fäden geben nach dem Trocknen Röntgenfaserdiagramme der verschiedenen Texturen. Plast. Fließen längs einer Achse bedingt im allgemeinen einachsige Krystallitorientierung, parallel einer Ebene uniplanare, längs einer Achse u. gleichzeitig parallel einer Ebene selektiv einachsige Orientierung. — Mercerisierung ruft im Gegensatz zu der an Cellulosefasern normalerweise beobachteten Quelle eine rapide Schrumpfung der Membranen hervor. Kurze Behandlung mit NaOH ohne Mercerisierung verbessert die Orientierung. Mercerisierte Membranen lassen sich vollkommener orientieren als die nativen, die Orientierungseffekte sind prinzipiell dieselben. — Ob die gefundene Orientierungstendenz der (101)-Ebenen ebenso wie die bekannte stärkere Orientierungstendenz längs *b* durch die Gestalt der Krystallite (bandförmig) oder durch besondere Kohäsionskräfte dieser dicht mit Hydroxylgruppen besetzten Ebenen bedingt ist, wird als offene Frage erörtert. 13 Röntgenfaserdiagramme. (J. phys. Chem. 40. 343—59. März 1936. Illinois, Univ., Dep. Chem.) HALLE.

Wayne A. Sisson, George L. Clark und Edward A. Parker, Absorptionskanten in Röntgenogrammen natürlicher und mercerisierter Cellulose. Die Streuung der allgemeinen (polychromat.) Röntgenstrahlung an den (002)- u. (101)-Ebenen in natürlicher u. den (101)-Ebenen in mercerisierter Cellulose ruft in der photograph. Schicht Ag- u. Br-Absorptionskanten hervor, die mit Interferenzlinien verwechselt werden können u. so irrtümlich zu großen Gitterkonstanten führen. Absorptionskanten werden als solche durch folgende Kriterien erkannt: 1. Ihre Lage auf dem Film bleibt bei Änderung der charakterist. Röntgenstrahlung (durch Wahl anderer Antikathoden) konstant, sie rühren also von der begleitenden allgemeinen Strahlung her. 2. Bei Benutzung einer Verstärkerfolie tritt eine Schleierschwärzung durch die kürzeren Wellenlängen an Stelle scharfer Absorptionskanten auf. 3. Die Absorptionskanten verschwinden, wenn die Scheitelspannung an der Röhre unter 25 kV (Ag-Kante), bzw. unter 13,5 (Br-Kante) sinkt. 4. Die Kanten verschwinden gleichfalls bei Monochromasierung des Strahles. — Nicht reell, sondern durch Absorption vorgetäuscht sind z. B. die Netzebenenabstände von 10,1 u. 13,4 Å in natürlicher u. 14,2 Å in mercerisierter Cellulose nach CLARK u. SISSON (Cellulose Symposium, Amer. chem. Soc., New York 1935). Auch der (100)-Netzebenenabstand von YOSHIDA u. PARK (C. 1935. II. 1718) läßt sich auf irrtümliche Auswertung einer Absorptionskante zurückführen. Al- u. Mg-Strahlung würde durch Absorption große Gitterkonstanten bis über 100 Å vortauschen, wie sie CORRIGAN (Thesis, Illinois 1932) gefunden hat. Dagegen lassen sich die großen Netzebenenabstände bzw. Micelldimensionen von 150—280 Å nach CLARK u. CORRIGAN (C. 1931. II. 1720 u. früher), von 50,0 Å nach MARK (C. 1929. II. 969) u. von 35,3 u. 16,0 Å nach HERZOG u. JANCKE (C. 1928. II. 1525) nicht durch Absorptionseffekte erklären. Vf. konnten jedoch nach der Methode, mit der in Proteinfasern Netzebenenabstände bis über 200 Å sicher festgestellt wurden (vgl. CLARK u. Mitarbeiter, C. 1935. II. 2222) in Cellulose keine großen oder außergewöhnlichen Netzebenenabstände feststellen. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1635—38. Sept. 1936. Illinois, Univ., Chem. Lab.) HALLE.

A. A. Nikolski, Zur Frage der Kondensation von Cellulose mit Benzol. In Ggw. von starker H₂SO₄ verbindet sich Cellulose mit aromat. KW-stoffen zu sog. Desoxinen (C. 1902. I. 1277. II. 576. 1908. I. 820. 1913. I. 19. 1914. I. 2159. 1916. I. 1071). Vf. untersucht die höheren Fraktionen des bei der trockenen Dest. von Phenyl-desoxin, dem Rk.-Prod. aus Bzl. u. Cellulose, unter gewöhnlichem Druck erhaltenen Destillats. Dasselbe wurde mit W.-Dampf gereinigt u. enthielt molekular gebundenen Sauerstoff. — Die Fraktion 200—245° zeigte nach Abscheidung von Naphthalin als Pikrat den Kp. 200 bis 220°; mit Br₂ in Chlf. u. Eg. entstand eine grüne Färbung, KMnO₄-Lsg. wurde entfärbt; das im Molekül gebundene O-Atom konnte nicht in Rk. gebracht werden. Vf. nimmt das Vorliegen von Methylbenzopyran, C₁₀H₁₀O, an. Durch Oxydation mit Dichromat in Eg. wurde daraus eine in W. swl. Säure erhalten; flache Nadeln, F. 148°, Basenäquivalent 163. — Die Bldg. des Methylbenzopyrans neben Diphenylmethan aus Diphenyldihydrofuran u. Toluol, die bei der trockenen Dest. von Phenyl-desoxin-cellulose entstehen (l. c.) formuliert Vf. wie folgt:



Die Fraktion 240—300° ergab eine Hauptfraktion 270—285°, die auf Grund ihrer Farbrkk. mit H_2SO_4 u. Br_2 u. des analyt. Befundes als ein *Diphenyldihydrofuran*, $C_{12}H_{14}O$, zu betrachten ist. — Das Vork. von Diphenylmethan in der Fraktion 240—300° u. von Anthracen in der Fraktion 300—320° wurde bestätigt. — Die Fraktion 340—350°, aus weißen Krystallen, F. 56°, bestehend, gab mit Br_2 in CS_2 Grünfärbung u. stellt wahrscheinlich *Diphenylpyran*, $C_{17}H_{14}O$, dar. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 1151—56. 1936. Moskau, Forschuninst. f. plast. Massen u. Kunstharze.) MAURACH.

M. Wadano, K. Hess und C. Trogus, *Der Einfluß des Reaktionsmediums auf die heterogen verlaufenden Umwandlungen von Cellulosefasern*. II. (I. vgl. C. 1932. I. 3415.) (Russ.-dtsh. Nachr. Wiss. Techn. [russ.: Russko-germanski Westnik Nauki i Techniki] 1935. Nr. 10. 10—17. — C. 1936. I. 1876.) HANNS SCHMIDT.

M. Wadano, C. Trogus und K. Hess, *Katalytische Reaktionen im Faserverband. Zur Kenntnis der heterogenen Katalyse bei festem Substrat und flüssigem Katalysator. Die Chemie der Celluloidbildung*. III. (II. vgl. C. 1936. I. 1876.) (Russ.-dtsh. Nachr. Wiss. Techn. [russ.: Russko-germanski Westnik Nauki i Techniki] 1935. Nr. 11. 3—16. — C. 1936. I. 1877.) HANNS SCHMIDT.

K. Hess, C. Trogus und M. Wadano, *Vercampherung von Nitrocellulose mit l-Campher und d,l-Campher. Zur Chemie der Celluloidbildung*. IV. (III. vgl. C. 1936. I. 1877.) (Russ.-dtsh. Nachr. Wiss. Techn. [russ.: Russko-germanski Westnik Nauki i Techniki] 1935. Nr. 11. 17—18. — C. 1936. I. 1877.) HANNS SCHMIDT.

N. I. Nikitin und I. M. Orlowa, *Über die Aufschließung von Fichtenholz durch Dioxan und die Zusammensetzung des natürlichen Lignins*. I. (Vgl. auch C. 1936. II. 3424.) Die Behandlung von Fichtensägemehl mit Dioxan in Ggw. von 0,12—0,75%ig. HCl als Katalysator im W.-Bad ergab, daß sich in 12—22 Std. 16—23,7% Rohlignin aufschließen u. ausfallen lassen. Das aus Dioxan mit Ä. gefällte Rohlignin stand in seiner Zus. dem WILLSTÄTTERSchen Lignin nahe. 5-std. Kochen mit 5%ig. H_2SO_4 bewirkte einen Gewichtsverlust von 4,5%. Der Geh. an reduzierenden Zuckern im wss. Auszug nach Behandlung des Rohlignins mit h. W., bzw. im Hydrolysat nach der Schwefelsäurebehandlung betrug 6—8%. Je nach den Herst.-Bedingungen löste sich das Rohlignin in SCHWEIZERS Reagens restlos oder nur zu 75—80%. Die Löslichkeit des Dioxanlignins in diesem Lösungsm. ist ganz anderer Art als die der Kohlenhydrate in demselben, da dieses Lignin sich sogar in reinem wss. Ammoniak löst. Bei der Behandlung des Rohlignins mit h. W. gehen CH_3O -haltige Prodd. in Lsg. Das Rohlignin enthielt 16% Pentosane. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 2434—38. 4/11. 1936. Leningrad, Forstchem. Inst.) BREDERECK.

N. I. Nikitin, M. Awidon und I. M. Orlowa, *Beitrag zur Frage nach den Beziehungen zwischen Lignin und den Hemicellulosen*. II. (Vgl. C. 1935. I. 1390 u. vorst. Ref.) Fichtensägemehl wurde in 6 aufeinanderfolgenden, 3-fachen Extraktionen mit Lauge, ammoniakal. Kupferlsg. u. h. Methanol behandelt. In Methanol löste sich stets nur sehr wenig Substanz. Nach 6 Extraktionen mit der Kupferlsg. fiel beim Ansäuern ein Nd. aus, dessen Gewicht 36% der Holzsubstanz betrug. Aus den mit k. Lauge erhaltenen Auszügen fiel beim Ansäuern nur sehr wenig aus. Ein Vergleich der Analysenwerte der ungel. Rückstände mit den Werten des ursprünglichen Holzes bestätigte die Vorstellungen über die Natur des Lignins, das einen weit größeren C-Geh. hat als die Kohlenhydrate oder als das von HILPERT angenommene „methylierte Anhydrid der Glucose“. — Weiter behandelt Vff. Rotbuchenholz mit Dioxan in Ggw. von 0,12% HCl. Das mit Ä. fällbare Rohlignin lag in seiner Zus. zwischen dem WILLSTÄTTERSchen Lignin u. den Kohlenhydraten. Es gab bei 5-std. Kochen mit W. 37,4% seiner l. Prodd. ab, die zum großen Teil Depolymerisationsprodd. der Kohlenhydrate sind, die aus Dioxan mit Ä. gefällt wurden. Im Rückstand des mit Dioxan nicht in Lsg. gegangenen Buchenholzes wurden noch 6,63% Lignin festgestellt. Das durch Dioxan aus Buchenholz erhaltene u. mit W. behandelte Lignin löste sich restlos in ammoniakal. Kupferlsg. Dieses Lignin stellt das in bezug auf das native Lignin am wenigsten veränderte Prod. dar. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 2439—43. 4/11. 1936.) BREDERECK.

A. T. Iwanowa und M. M. Tschilikin, *Untersuchung auf dem Gebiet des Flachs-lignins*. Teil I. Mittels H_2SO_4 nach KÖNIG gewonnenes Lignin (I) ist in sd. W., k. Na-Disulfid u. -Sulfid unl., wl. in verd. NaOH, Soda u. Dicarbonat von 100° u. k. konz. NaOH, noch weniger l. in Na-Silicat u. Na_2S . Beim Behandeln des I mit neutraler oder je 10 g/l akt. Cl u. Soda enthaltenden NaOCl-Lsgg. werden nur ca. 10% des verbranchten akt. Cl zum Chlorieren benutzt; I mit z. B. 8,4% Cl ist in sd. W. bis zu 85%,

in Alkalien u. Soda bis zu 89% l. u. verliert hierbei seinen ganzen Cl-Geh. (Flachs-, Hanf-, Juteind. [russ.: Lno-penkodshutowaja Promyschlennost] 5. Nr. 2. 45—49. 1935.)

HANNS SCHMIDT.

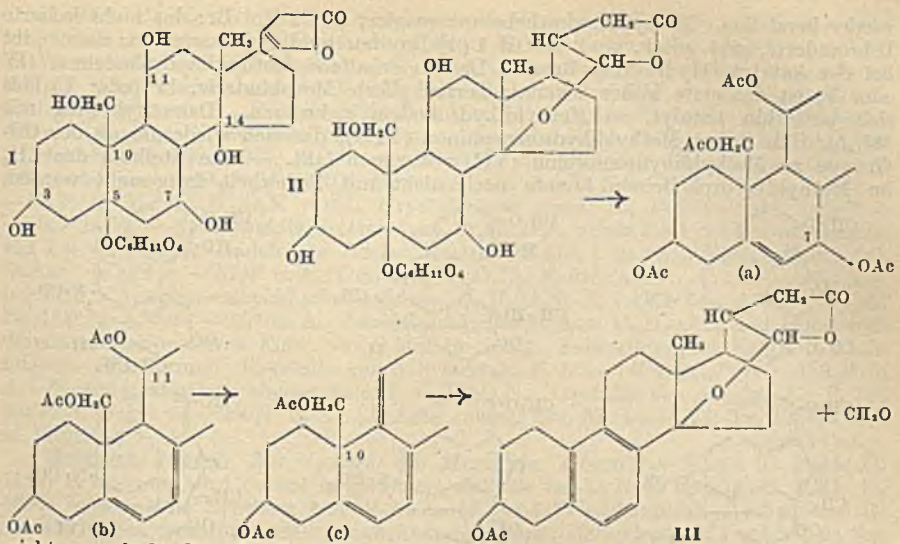
M. M. Tschilikin und A. T. Iwanowa, *Untersuchung auf dem Gebiet des Flachs-lignins*. Teil II. (I. vgl. vorst. Ref.) Die verholzten Teile bzw. das Lignin, sowie die N-Verbb. sind aus der Leinenfaser durch Kochen mit 1%ig. NaOH-, 3%ig. Na-Sulfit- oder -Perboratlgg. nicht oder nicht vollständig entfernen, lösen dagegen Cellulose mit auf. Am geeignetsten ist das Behandeln mit neutraler NaOCl, dann Kochen mit NaOH, die letzte Kochung auch in Ggw. von Soda. (Flachs-, Hanf-, Juteind. [russ.: Lno-penkodshutowaja Promyschlennost] 5. Nr. 3. 43—48. 1935.)

HANNS SCHMIDT.

H. Finmore und Joyce M. Cooper, *Blausäure bildende Glykoside in australischen Pflanzen*. 4. *Zieria laevigata*. (3. vgl. C. 1936. II. 2151.) Alle oberird. Teile des in Sandsteingebirgen von Neusüdwaales, Queensland u. Victoria wachsenden 1—2 Fuß hohen Strauchs *Zieria laevigata* Sm. (Rutaceae), einschließl. Blüten u. Früchte, enthalten Glykosid u. Enzym, u. entwickeln beim Zerreiben HCN in einer Menge von etwa 0,4% auf bei 100° getrocknetes Material berechnet. Das *Zierin* genannte Glykosid wurde am besten gewonnen durch Extraktion von blühenden Wipfeln mit k. Aceton, Lösen des nach Entfernung des Acetons verbliebenen grünen sirupösen Rückstands (nach vorherigem Waschen mit PAe. zur Entfernung von Ölen) in sd. Essigester, Konzentrieren des Essigesterextrakts im Vakuum u. Lösen in über K₂CO₃ getrocknetem Essigester, aus dem *Zierin* dann fast rein auskristallisiert. *Zierin* erwies sich als das *Glucosid des Cyanhydrins von m-Oxybenzaldehyd*, C₁₄H₁₇O₇N = (m-) HO·C₆H₄·CH(CN)·O·C₆H₁₁O₅ (I), Krystalle (aus Essigester + Chlf.), die bei 153° erweichen u. bei 156° vollständig schm.; [α]_D^{20,2} = -29,5°, sll. in W., A. u. Aceton, fast unl. in Chlf., A., PAe. u. Bzl. Hydrolyse mit Emulsin aus Mandeln liefert die der Formel entsprechende Menge HCN (8,6%), *m-Oxybenzaldehyd*, C₇H₆O₂, Platten, F. 103—104°, Phenylhydrazon, F. 138—139°, Semicarbazon, F. 191—192°; u. d-Glucose. Bei 5 Min. langem Erhitzen von I mit ca. 1%ig. HCl auf dem W.-Bad werden weniger als 7% von I hydrolysiert. — 1-std. Kochen von I mit Essigsäureanhydrid u. geschm. Na-Acetat ergibt ein *Acetylderiv.* Krystalle (aus verd. A.), F. 115—118°, dessen Analyse auf ein Tetraacetat, C₁₄H₁₃O₇N(CO·CH₃)₄, wie auch auf ein Pentaacetat stimmt. — Das nach Erschöpfung mit Aceton aus dem Pflanzenmaterial durch mit Chlf. gesätt. W. extrahierte Enzym hydrolysierte rasch I, Prunasin u. Sambunigrin, jedoch langsam Amygdalin. (J. Proc. Roy. Soc. New South Wales 70. 175—82. 1936. Sydney, Univ.)

BEHRLE.

L. F. Fieser und M. S. Newman, *Ouabain*. Nach den Anschauungen von FIESER (vgl. L. F. FIESER, *The chemistry of natural products related to phenanthrene*, 290—295, New York, 1936) u. den Resultaten von ARNAUD u. von JACOBS u. BIGELOW (C. 1932. II. 1634. 1933. II. 3286) wird *Ouabain* (*g-Strophanthin*) befriedigend durch Formel I wiedergegeben. Der Übergang von *Isoouabain* (II) in das *Acetyltrianhydrolacton* (III) durch Acetolyse u. Abspaltung von Formaldehyd wird durch die Formeln II → (a) → (b) → (c) → III wiedergegeben. Die Eigg. des *Acetoxy lactons*, C₂₁H₃₀O₄, aus *Heptaacetyldeoxydihydroouabain* können durch eine ähnliche Formel dargestellt werden. Während jedoch ein arom. Kern gewöhnlich nicht in Ggw. eines Pt-Oxyd katalysators hydriert werden kann, fanden JACOBS u. BIGELOW, daß jedes Abbauprod. 3 Mol H absorbiert; das Prod. aus II bleibt indessen in neutralen Lösungsm. unangegriffen, wird aber in Eg. langsam hydriert. Das Verh. erinnert an das von *Trianhydrostrophanthin*, für das allgemein ein Bzl.-Ring angenommen wird, u. an *Östron*, bei dem der arom. Ring in neutraler Lsg. der Hydrierung widersteht, in Essigsäure oder in A.-HCl aber selbst vor der CO-Gruppe angegriffen wird (vgl. DIRSCHERL, C. 1936. I. 4016). — Die Beobachtungen von JACOBS u. BIGELOW über die Hydrierung schließen also nicht die angenommenen Strukturformeln aus. Sie werden bekräftigt durch den Vergleich der *Absorptionsspektren* von *Acetyltrianhydrolacton aus Isoouabain* in A., *Neoergosterin* in Ä. (vgl. INHOFFEN, C. 1932. II. 3417) u. *Dihydrotrianhydrostrophanthin* in A. (vgl. ELDERFIELD u. ROTHEN, C. 1935. I. 244), aus den Kurven (von W. H. AVERY, vgl. Original) geht die Ähnlichkeit ihrer Form u. der Lage der Maxima hervor; dadurch wird also die Formel III für das *Isoouabain* abbauprod. stark gestützt. Das beobachtete Absorptionsmaximum bei 270 m μ ist charakterist. für einen Benzolring. — *Dehydroergosterin*, das 3 konjugierte Doppelbindungen hat, die in mehr als einem Ring verteilt sind, hat ein Absorptionsmaximum bei 320 m μ (vgl. WINDAUS u. LINSERT, C. 1928. II. 1575). — Verss., weitere Beweise durch Titrieren des *Acetyltrianhydrolactons* mit Perbenzoesäure zu erhalten, waren



nicht ganz befriedigend. Es erfolgt wohl Rk., sie ist aber beträchtlich langsamer u. weniger ausgedehnt, als zu erwarten war, wenn die Verb. drei nichtbenzoide Doppelbindungen enthalten würde. — Das Absorptionsspektrum beweist endgültig, daß die drei Doppelbindungen in einem konjugierten System vorliegen, wahrscheinlich in einem Benzolring. Ihr teilweises u. langsames Verh. bei der Hydrierung u. bei der Einw. von Perbenzoesäure sind schwer mit der Auffassung in Einklang zu bringen, daß sie konjugiert, aber nicht aromatisch sind. Die Ergebnisse stützen die für die Struktur der Prodd. der Acetolyse, die Erklärung der Acetolyse u. für die Formel von Ouabain angenommene Auffassung. (J. biol. Chemistry 114. 705—10. 1936. Cambridge, Harvard Univ.)

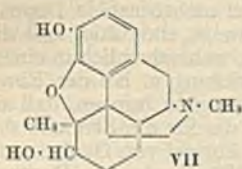
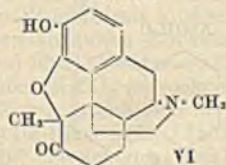
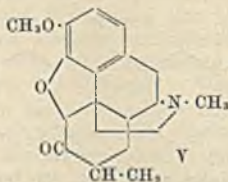
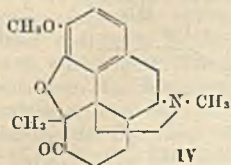
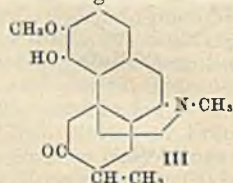
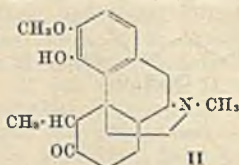
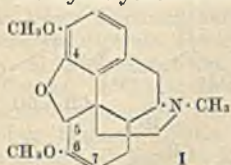
BUSCH.

J. Hadáček und **Z. Rosenberg**, *Beitrag zur Kenntnis einiger Eigenschaften der Saponine, insbesondere des Cyclamins*. Aus Kartoffelknollen bereitetes amorphes *Cyclamin* wurde durch Umlösen aus Chlf. u. CH₃OH in kristalliner Form in feinen faserigen Aggregaten erhalten; $n = 1,510—1,520$. Die Schaumkraft der Legg. von *Digitonin*, *Cyclamin*, *Saponin Merck* u. *Ásculin* nach BUREŠ-BABOR nimmt mäßig zu mit der Konz. Zur Giftigkeit oder hämolyt. Kraft steht die Schaumkraft in keiner direkten Beziehung. Der „Giftschaumkoeff.“ von KÖFLER (Pharmaz. Mh. 3 [1922]. 117) steht hierzu im Widerspruch. Mit NESSLERS Reagens wurden folgende Farbenrkk. erhalten: *Cyclamin* Nd. nach Erhitzen grauschwarz, Fl. farblos; *Ásculin* Nd. graugrün, Fl. grün; *Saponin Merck* Nd. grüngelb, Fl. farblos; *Saligenin* Nd. rot → kaffeebraun → sattgrün, Fe. olivgrün; *Solanin* Nd. weiß, Fl. farblos; *Amygdalin* Nd. ziegelrot, Fl. farblos. Mit Chlf. + H₂SO₄: *Cyclamin*: Zone jodfarben, *Ásculin* hellbraun, *Saponin Merck* rotbraun, *Saligenin* hellrosa, *Solanin* braun, *Amygdalin* rot. Rk. mit Chlf., Acetanhydrid u. H₂SO₄: *Cyclamin* rosa → violett → tiefgrün; *Ásculin* rosa → weinrot → braun mit grüner Fluorescenz; *Saponin Merck* rosa → tee Braun → olivgrün; *Saligenin* keine Rk.; *Solanin* granatrot → olivgrün; *Amygdalin* keine Rk. (Časopis českoslov. Lékárnictva 16. 157—63. 1936.)

SCHÖNFELD.

Lyndon Small, **Howard M. Fitch** und **William E. Smith**, *Die Addition von Organomagnesiumhalogeniden an Pseudokodeintypen. II. Darstellung von kernalkylierten Morphinderivaten*. (I. vgl. C. 1936. II. 1177.) Dihydrothebain (I) reagiert im Gegensatz zu Pseudokodeinon u. Desoxykodein C unter gewöhnlichen Bedingungen nicht merklich mit R·MgX-Verbb. Dies ist wahrscheinlich auf die geringe Löslichkeit in Ä., teilweise auch auf die Ggw. der Enolmethyläthergruppen, zurückzuführen. Setzt man langsam zu sd. CH₂MgBr-Lsg. (Extraktion im SOXHLET-App.) so geht es allmählich in Methyl-dihydrothebain (II oder III) u. ca. 10% einer isomeren Verb. über. Die in I anwesenden OCH₃-Gruppen werden im Laufe der Rk. oder wahrscheinlicher bei der Aufarbeitung (durch Einw. von Säuren) hydrolysiert. — In der Verb. II (oder III) läßt sich die bei der GRIGNARD-Rk. aufgespaltene O-Brücke des Ausgangsmaterials

wieder herstellen. Methylidihydrothebainon reagiert mit 2 Mol Br; das nicht isolierte Dibromderiv. gibt mit k. verd. NaOH 1 (?)-Brommethylidihydrokodeinon; dieses gibt bei der katalyt. Hydrierung Br ab. Das so erhaltene Methylidihydrokodeinon (IV oder V) ist das erste bisher bekannte kernalkylierte Morphinderiv. IV (oder V) läßt sich weiterhin katalyt. zu Methylidihydrokodein reduzieren. Demethylierung mit 48⁰/₁₀ig. HBr liefert Methylidihydromorphinon (VI ?), das sich wiederum an der CO-Gruppe zu Methylidihydromorphin (VII) reduzieren läßt. — Die Stellung des CH₃ im Methylidihydrokodeinon konnte noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden.



Nimmt man an, daß Methyl- u. Isomethylidihydrokodeinon sich durch die räumliche Stellung des Kern-CH₃ unterscheiden, so müssen sie ident. Enolacetate liefern, wenn CH₃ in 7 eingetreten ist, während bei CH₃ in 5 verschiedene Enolacetate entstehen müssen. Die Enolacetate sind verschieden. Auch die Tatsache, daß beide Isomeren mit Äthylloxalat + NaOC₂H₅ reagieren, spricht für die 5-Stellung. Andererseits ist der Unterschied zwischen

Methyl- u. Isomethylidihydrokodeinon größer, als bei Diastereoisomerie anzunehmen wäre; bei der Acetylierung von Methylidihydrokodeinon ändert sich $[\alpha]_D$ kaum ($-147^{\circ} \rightarrow -143^{\circ}$), während sie bei der Isoverb. von -179° auf -250° zunimmt.

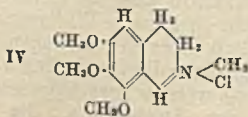
Versuche. Die oberhalb 200° liegenden FF. wurden meist in evakuierten Röhren bestimmt. *Dihydrothebain* (I), durch Hydrierung von Thebain in Ggw. von PdCl₂ in verd. Essigsäure + etwas HCl unter Druck. Ausbeute ca. 36% reines Prod. Krystalle aus A., F. 161—163°. *Methylidihydrothebainon*, C₁₉H₂₅O₃N (II oder III), aus I u. CH₃·MgJ im SOXHLET-App. Kurze Stäbchen aus absol., Tafeln aus 95⁰/₁₀ig. A. F. 192—193°, im Vakuum sublimierbar. $[\alpha]_D^{25} = -20,5^{\circ}$ in A. L. in NaOH, durch CO₂ fällbar. C₁₉H₂₅O₃N + HCl, Krystalle aus W., F. 283—285° (Zers.). $[\alpha]_D^{25} = -6,8^{\circ}$ in W. *Jodmethylat*, C₂₀H₂₈O₃NJ, F. 212—216° (Zers.). $[\alpha]_D^{26} = +3,9^{\circ}$ in W. *Oxim*, C₁₉H₂₆O₃N₂, Nadeln aus verd. A., F. 244° (Zers.), $[\alpha]_D^{24} = 69,4^{\circ}$ in A. HCl-Salz, F. 244° (Zers.) aus W., $[\alpha]_D^{24} = +38,9^{\circ}$ in W. *Acetylmethylidihydrothebainon*, C₂₁H₂₇O₄N, aus Methylidihydrothebainon, Acetanhydrid u. Na-Acetat. Krystalle durch Vakuumsublimation, F. 179—179,5°. $[\alpha]_D^{26} = +13,1^{\circ}$ in A. — *Brommethylidihydrokodeinon*, C₁₉H₂₅O₃NBr, aus Methylidihydrothebainon durch Einw. von 2 Mol Br in Eg. u. Behandlung des öligen Rk.-Prod. mit 10-n. NaOH. Krystalle aus Äthylacetat, F. 143,5—145°. $[\alpha]_D^{24} = -109,4^{\circ}$ in A. Daneben entsteht *Brommethylidihydrothebainon*, C₁₉H₂₄O₃NBr, Krystalle aus Aceton oder Äthylacetat, F. 207—208° (Zers.), $[\alpha]_D^{24} = -33,2^{\circ}$ in A. *Methylidihydrokodeinon*, C₁₉H₂₃O₃N, aus Brommethylidihydrokodeinon mit H₂ u. PdCl₂ in essigsaurer Lsg. Nadeln aus Äthylacetat, F. 144—144,5°, $[\alpha]_D^{23} = -146,9^{\circ}$ in A. *Jodmethylat*, C₂₀H₂₆O₃NJ, Krystalle aus A., F. 246—248°, $[\alpha]_D^{24} = -72^{\circ}$ in W. *Methylidihydrokodeinonoxalylsäure*, aus Methylidihydrokodeinon durch Einw. von Diäthylloxalat u. NaOC₂H₅-Lsg. C₂₁H₂₃O₆N + HCl, Krystalle aus verd. HCl. *Methylidihydrokodeinonenolacetat*, C₂₁H₂₅O₄N, aus Methylidihydrokodeinon, Acetanhydrid u. Na-Acetat. Krystalle aus Äthylacetat, F. 191,5—194,5°, $[\alpha]_D^{23} = -142,9^{\circ}$. — *Methylidihydrokodein*, C₁₉H₂₃O₃N, aus Methylidihydrokodeinon u. H₂ + PtO₂ in A. Krystallisiert aus Aceton, Äthylacetat, Ä. u. 50⁰/₁₀ig. A. mit 1 H₂O, F. 98—102°, $[\alpha]_D^{24} = -84,8^{\circ}$ in A. Durch Sublimation im Hochvakuum erhält man wasserfreie Krystalle,

F. 85—88°. $C_{19}H_{25}O_3N + HCl$, Krystalle aus absol. A., F. 286—287°, $[\alpha]_D^{23} = -64,5^{\circ}$ in W. *Jodmethylat*, $C_{20}H_{23}O_3NJ$, Krystalle aus A., F. 269—271°, $[\alpha]_D^{24} = -47,9^{\circ}$ in W. — *Methylidihydromorphin*, $C_{18}H_{21}O_3N$, aus Methylidihydrokodein mit sd. 48°/ig. HBr. Nadeln aus A., F. 243—245°, $[\alpha]_D^{24} = -140,7^{\circ}$ in A. $C_{16}H_{21}O_2N + HCl$, Krystalle aus A., F. 318—319° (Zers.), $[\alpha]_D^{24} = -104,8^{\circ}$ in W. *Methylidihydromorphin*, $C_{18}H_{23}O_3N$, aus Methylidihydromorphin u. $H_2 + PtO_2$ in A. Krystalle aus Äthylacetat, F. 206—207°, $[\alpha]_D^{24} = -92,9^{\circ}$ in A. Gibt mit Diazomethan Methylidihydrokodein. $C_{18}H_{23}O_3N + HCl$, Krystalle aus A., F. 316—317° (Zers.), $[\alpha]_D^{23} = -65,7^{\circ}$ in W. $C_{18}H_{23}O_3N + HJ$, Krystalle aus absol. A., F. 289—291°, $[\alpha]_D^{23} = -50,5^{\circ}$ in W. — *Isomethylidihydrothebainon*, $C_{19}H_{25}O_3N$, neben Methylidihydrothebainon aus I u. $CH_3 \cdot MgJ$. Nadeln aus Aceton, F. 168—168,5°, l. in verd. NaOH, durch CO_2 fällbar. $[\alpha]_D^{24} = -57,0^{\circ}$ in A. *Oxim*, $C_{19}H_{26}O_3N_2$, Nadeln aus A., F. 191—192°, Zers. bei 210°. *Acetylisomethylidihydrothebainon*, $C_{21}H_{27}O_4N$, Krystalle aus Aceton, F. 157 bis 158°, $[\alpha]_D^{24} = -9,9^{\circ}$ in A. *Isomethylidihydrokodein*, $C_{19}H_{23}O_3N$, aus Isomethylidihydrothebainon durch Einw. von 2 Mol Br in Eg., Behandlung mit NaOH u. nachfolgende Hydrierung. Krystalle aus Äthylacetat, F. 144—145°, $[\alpha]_D^{24} = -179,4^{\circ}$ in A. *Isomethylidihydrokodeinonenolacetat*, $C_{21}H_{25}O_4N$, Krystalle aus 50°/ig. A., F. 123 bis 124°, $[\alpha]_D^{24} = -250,3^{\circ}$ in A. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1457—63. 5/8. 1936. Univ. of Virginia.)

OSTERTAG.

Heinrich Jensch, *Zur Synthese des Mezcalins*. Gegenüber HAHN (C. 1934. II. 1132) u. anderen wird darauf hingewiesen, daß die im D. R. P. 526172 (C. 1931. II. 1924) beschriebene Synthese von *Mezcalin* (β -[3,4,5-Trimethoxyphenyl]-äthylamin) (I) zu den im Laboratorium prakt. brauchbarsten Darst.-Methoden von I gehört, da das Ausgangsmaterial Syringalkohol nach D. R. P. 453277 (C. 1928. I. 2308) einfach u. sehr ergiebig aus *Pyrogalloldimethyläther-1,3* (II) u. CH_2O erhältlich ist. II — zumindest bei Nachfrage — jederzeit aus dem Buchenholzteer gewonnen werden kann u. auch synthet. nicht schwierig zu bereiten ist. Die Rkk. des D. R. P. 526172 zur Darst. von I verlaufen mit vorzüglichen Ausbeuten, nur die Umsetzung von 3,4,5-Trimethoxybenzylchlorid zu 3,4,5-Trimethoxybenzylcyanid (III) konnte nicht über 60% der Theorie gebracht werden. Red. von III in Ggw. von Ni-Katalysator liefert neben I die Verb. (3,4,5) $(CH_3 \cdot O)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$ (3,4,5), die pharmakol. interessante Wrkkg. zeigt. III ließ sich quantitativ zu 3,4,5-Trimethoxyphenylessigsäure verseifen, die dadurch leicht zugänglich wurde.

An Homologen von I wurde auch noch β -[3,5-Dimethoxy-4-n-butyloxyphenyl]-äthylamin, F. des Hydrochlorids 153°, dargestellt. — Von aus I hergestellten Isochinolininderivv. wird das bisher noch nicht beschriebene Analogon des Hydrastinins u. Cotarnins, die Verb. der Konst. IV, interessante Wrkkg. zeigt. III ließ sich quantitativ zu 3,4,5-Trimethoxyphenylessigsäure verseifen, die dadurch leicht zugänglich wurde.



F. der Base 97—98°, erwähnt. (Med. u. Chem. 3. 408—11. 1936. I. G. Farben, Werk Höchst.)

BEHRLE.

Ernst Späth, Alexander Orechhoff und Friedrich Kuffner, *Die Identität von Ungerin mit Tazettin*. Durch direkten Vergleich von *Ungerin* (vgl. NORKINA u. ORECHHOFF, C. 1936. I. 4165) mit *Tazettin* (vgl. SPÄTH u. KAHOVEC, C. 1934. II. 3125) u. mit *Base VIII* (von KONDO u. a., C. 1932. II. 877), deren Identität mit *Tazettin* schon von SPÄTH, KONDO u. KUFFNER (C. 1936. II. 485) nachgewiesen wurde, wird mittels Mischprobe u. Drehung eindeutig gezeigt, daß das Ungerin mit dem *Tazettin* ident. ist; F. 212—214°, $[\alpha]_D^{21} = +174^{\circ}$ ($c = 1,54$; in reinem Chlf.); nach der Sublimation bei 0,01 mm u. 190—200° (Luftbad) war $[\alpha]_D^{22} = +162,3^{\circ}$; es scheint, daß beim *Tazettin* wie auch in anderen Fällen die Reinheit des Chlf. (Entfernung des A.) von Einfluß ist u. daß die Drehung bei der Hochvakuumsublimation etwas zurückgeht. — Danach ist die von NORKINA u. ORECHHOFF angegebene Zus. $C_{39}H_{44}O_{11}N_2$, die schon durch die Sublimierbarkeit des *Ungernins* ausgeschlossen ist, durch die *Tazettin*-Formel von SPÄTH u. KAHOVEC, $C_{18}H_{21}O_5N$ zu ersetzen; für beide

Alkaloide gilt die nebenstehende Partialformel. — Es ist zu empfehlen, den Namen *Ungerin* durch den älteren Namen *Tazettin* zu ersetzen. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 2446—47. 4/11. 1936. Wien, Univ.; Moskau, Staatl. Chem.-pharmazeut. Forsch.-Inst.)

BUSCH.

Ernst Späth und Emil Zajic, *Über neue Tabakalkaloide*. VIII. Mitt. über *Tabakbasen* und *Bemerkungen zur Kenntnis des Rhoeadins, des l-Peganins und des Ammo-*

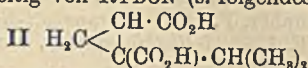
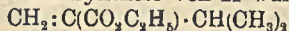
resinols. (VII. vgl. C. 1936. II. 626.) Es wird die Unters. der *Nicotinnebenbasen* fortgesetzt. Im Gegensatz zum Trennungsvorgang der meisten Forscher wurde die Aufarbeitung der Tabaklauge unter möglichst schonenden Bedingungen vorgenommen, um Racemisierungen u. Zers. zu vermeiden. Zur Verwendung gelangte das Material, dessen erste Bearbeitung von SPÄTH u. ZAJIC (C. 1935. II. 3392) beschrieben wurde. Die Reinigung erfolgte zunächst durch Dest. bei 18 bzw. 1 mm, wodurch mehrere Fraktionen erhalten wurden. Die leicht flüchtigen Basen des Vorlaufs wurden zunächst bei 15—20° mit N übergetrieben u. ihre trockenen Chlorhydrate mit Chlf. behandelt. Dadurch blieb das reichlich vorhandene NH₄Cl ungel., während die Chlorhydrate der sek. u. tert. Basen gel. wurden. Die Trennung dieser Basen erfolgte mit p-Toluolsulfochlorid, wobei die Sulfamide der sek. Basen entstanden. Aus den letzteren konnte p-Toluolsulfonsäurepiperidid, Krystalle, F. 96—98°, erhalten werden, das mit einem aus Piperidin u. p-Toluolsulfochlorid dargestellten Prod. ident. war. — Ein Teil der p-Toluolsulfamide krystallisierte nicht u. dürfte andere Basen enthalten. Die durch die Behandlung mit p-Toluolsulfochlorid abgetrennten tert. Basen bestanden z. T. aus Trimethylamin, das als Pikrolonat erkannt wurde. — Der bei 1 mm u. 120—140° sd. Teil der Nebenbasen des Nicotins gab bei der fraktionierten Ausschüttelung mit Säure als Endfraktion eine schwache Base, deren Pikrat F. 167—168° hat u. sich als *Dipikrat des 2,3'-Dipyridyls* erwies; auch die *Trinitro-m-kresolate* der beiden Basen schm. für sich u. im Gemisch bei 190—191°. — Es wurden also in der *Tabaklauge* das *Trimethylamin*, *Piperidin* u. *2,3'-Dipyridyl* als neue Bestandteile aufgefunden. — Während von SPÄTH u. a. (C. 1936. II. 795) durch Best. nach ZEREWITNOFF für das *Rhoeadin* 0,74 u. für das *Rhoegenin* 2,50 akt. H-Atome ermittelt wurden, wurde durch Bestst. nach dem Mikroverf. von ROTH (vgl. PREGL-ROTH, Quant. organ. Mikroanalyse, Berlin 1935, S. 142) gezeigt, daß das *Rhoeadin* weder bei 18° noch bei 85° CH₄ entwickelt u. danach kein akt. H-Atom erhält; nach der Mikrobest. am *Rhoegenin* enthält dieses ein akt. H-Atom. — Die Behauptung von ROSENFELD u. KOLESNIKOW C. 1936. II. 3106, daß es SPÄTH u. a. nicht gelungen sei, akt. *Peganin* aus *Peganum Harmala* L. zu isolieren, wird als irreführend zurückgewiesen, da letztere nie Pflanzenmaterial von *Peganum Harmala* L. in Händen hatten. Hingegen haben sie gezeigt, daß das Peganin, das ind. Chemiker aus *Adhatoda Vasica* Nees stets inakt. erhalten hatten, bei der vorsichtigen Aufarbeitung dieses Pflanzenmaterials als Linksform auftritt. Daß ROSENFELD u. KOLESNIKOW über die Isolierung von *l-Peganin* aus *Peganum Harmala* berichten, steht in keinem Widerspruch zu den Ergebnissen von SPÄTH u. a. u. beweist die Richtigkeit ihrer Vermutungen. — Die Einwendungen von RAUDNITZ u. a. (vgl. C. 1936. II. 2550) gegen die von SPÄTH u. a. (C. 1936. II. 1945) ermittelte Konst.-Formel des *Ammoresinols* werden zurückgewiesen; sie erfordern keine Modifikation der Ammoresinolfomel von SPÄTH u. a., die inzwischen von KUNZ u. HOOPS (C. 1936. II. 3121) bestätigt wurde. (Ber. dtsch. chem. Ges. 69. 2448—52. 4/11. 1936. Wien, Univ.)

BUSCH.

Friedrich W. Freise, *Weiterer Beitrag zur Kenntnis des südamerikanischen Curare*. (Vgl. C. 1936. I. 4296.) Neben den aus Strychnosarten bereiteten kommen auch aus anderen Pflanzengattungen gewonnene Curarearten in den Handel, so aus der Rinde der Apocynacee *Macoubea guyanensis* AUBL. (Inhaltsstoffe: ca. 3% Alkaloid, 0,35% äth. Öl, 9,55% Harze u. Wachse, 34,5% Gerbstoffe.) Die aschefreie u. bei 105° getrocknete Droge enthält 4,85% Alkaloid, C₂₂H₂₈O₂N₂ · 4 H₂O, für das der Name *Macoubein* vorgeschlagen wird, in organ. Lösungsm. ll., in W. mit absinthähnlicher Fluoreszenz l., sehr stark bas., bei 85° 2, bei 105° noch 1 Mol. Krystallwasser abgebende, bei 195° unzers. sublimierbare Nadeln mit $[\alpha]_D = -55,5^\circ$ (in A.), eine einsäurige, eine CH₃O-Gruppe führende Base. Salzbdg. unter W.-Austritt. *Sulfat* u. *Chlorid* wohlkrystallisiert, *Carbonat* Krystallbrei. Erkennungsrkk.: 1 Krystall mit verd. NaOH-Lsg. schütteln, innerhalb 1 Stde. fleischfarben → wein → ponceaurot; äth. Lsg. mit schwefelsaurer K₂Cr₂O₇-Lsg. unterschichten, tiefgrüner Ring. Bzgl. der pharmakol. Wrkg. vgl. Original. (Pharmaz. Ztg. 81. 818—20. 8/8. 1936. Rio de Janeiro.) DEGNER.

E. O. Phillips, G. R. Ramage und **J. L. Simonsen**, *Eine Synthese von cis- und trans-d,l-Isopropylcyclopropan-1,2-dicarbonensäure*. *Umbellularsäure* ist nach SEMMLER (Ber. dtsch. chem. Ges. 41 [1908]. 3988) d-cis-1-Isopropylcyclopropan-1,2-dicarbonensäure (II). Wegen der großen Ähnlichkeit mit Norcaryophyllensäure (EVANS, RAMAGE u. SIMONSEN, C. 1935. I. 1064) stellten Vf. die Säure synthet. dar. Kondensation von I mit Diazoessigester liefert einen Äthylester, bei dessen Verseifung man ein Gemisch von cis- u. trans-d,l-II erhält, worin die trans-Form überwiegt. Die cis-Form krystallisiert

wie Umbellularsäure mit 1 H₂O u. schm. wasserhaltig bei 97—98°, wasserfrei bei 126 bis 127°. Die Synthese von II wurde gleichzeitig von RYDON (s. folgendes Ref.) auf



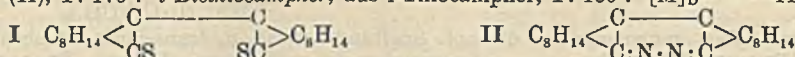
I

anderem Wege vorgenommen; die opt. Spaltung der cis- u. trans-Form ist ebenfalls von RYDON beschrieben. — *α-Isopropylacrylsäureäthylester* (I) von BLAISE u. LUTTRINGER (Bull. Soc. chim. France 33 [1905]. 777) gibt bei der Ozonspaltung *Dimethylbrenztraubensäureäthylester* (Semicarbazon, F. 92°); Aceton ist nicht nachweisbar; der Ester ist also frei von Isomeren. *Dimethylbrenztraubensäure-2,4-dinitrophenylhydrazon*, F. 194—195°. — *1-Isopropylcyclopropan-1,2-dicarbonensäurediäthylester*, C₁₂H₂₀O₄, aus I u. Diazoessigester erst bei 75—80°, dann auf dem W.-Bad. Kp.₂₀ 130 bis 135°. Weitere Mengen dieses Esters werden durch Erhitzen der höhersd., N-haltigen Nebenprodd. mit Cu-Pulver auf 150° gewonnen. *d,l-trans-Isopropylcyclopropan-1,2-dicarbonensäure*, C₈H₁₂O₄ (II), neben der cis-Form durch Erhitzen des Diäthylesters mit methylalkoh. KOH. Prismen aus W., F. 194—195° in Bzl. schwerer l. als die cis-Form. Gegen KMnO₄ beständig. *p-Phenylphenylester*, C₂₆H₃₂O₆, Nadeln aus Äthylacetat oder Aceton, F. 175—176°. *d,l-cis-Isopropylcyclopropan-1,2-dicarbonensäure*, entsteht außer beim Verseifen des obigen Diäthylesters auch beim Erhitzen der trans-Form mit Acetanhydrid auf 220° u. Behandeln des entstandenen *Anhydrids* (Kp.₂₀ 138—140°) mit W., Prismen mit 1 H₂O aus W., F. 97—98° oder Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 117 bis 118°; der F. steigt beim Aufbewahren auf 127—128°. *p-Phenylphenacylester*, C₂₆H₃₂O₆, Nadeln aus Eg., F. 116—117°. (J. chem. Soc. London 1936. 828—29. Juni. Bangor, Univ., College of North Wales.) OSTERTAG.

H. N. Rydon, *Die Synthese der Umbellularsäure; ein synthetischer Beweis für die Gegenwart der Cyclopropanbrücke in den Terpenen der Thujanreihe.* (Vgl. vorst. Ref.) Für die von SEMMLER aufgestellte Konst. der Umbellularsäure u. die daraus gefolgerte Cyclopropanstruktur der Thujane fehlte bisher der synthet. Beweis. Vf. kondensierte Isopropylfumaräurediäthylester mit Diazomethan u. erhielt durch Dest. des entstandenen Pyrazolins Isopropylcyclopropandicarbonsäurediäthylester, der bei der Verseifung die d,l-cis- u. trans-Säure lieferte. Beide Säuren wurden in ihre opt. Antipoden gespalten; die l-cis-Säure ist ident. mit der Umbellularsäure von TUTIN (J. chem. Soc. London 89 [7906]. 3988). Die von SEMMLER angenommene Konst. ist damit bestätigt. — *Isopropylfumaräure*, durch Bromieren von Isopropylacetessigester in Ä., Abdestillieren von HBr u. Ä. auf dem W.-Bad u. Behandeln des Rk.-Prod. mit absol. alkoh. KOH (vgl. WALDEN, Ber. dtsh. chem. Ges. 24 [1891]. 2038). Krystalle aus W., F. 184—186°. *Diäthylester*, durch Erhitzen mit absol. A., Bzl. u. konz. H₂SO₄. Kp.₂₁ 117—118°, Kp._{1.5} 91—92°. *1-Isopropylcyclopropan-1,2-dicarbonäurediäthylester*, C₁₂H₂₀O₄, durch Behandlung des vorigen mit Diazomethan in Ä. in der Kälte u. Dest. des Rk.-Prod. (lebhaftes Zers. bei 160°). Kp.₁₃ 121—122°, Kp._{0.3} 94—96°. *d,l-trans-1-Isopropylcyclopropan-1,2-dicarbonensäure*, C₈H₁₂O₄, neben der cis-Form durch Verseifen des Diäthylesters mit alkoh. KOH. Prismen aus W., F. 197°. *d,l-cis-1-Isopropylcyclopropan-1,2-dicarbonensäure*, C₈H₁₂O₄, entsteht außer bei der Verseifung des obigen Diäthylesters auch beim Erhitzen der d,l-trans-Säure mit Acetylchlorid auf 220° u. Behandeln des Prod. mit W. Prismen mit 1 H₂O aus W., F. 98—99°; kristallisiert nach Trocknen im P₂O₅-Vakuum aus über P₂O₅ getrocknetem Bzl. + PAe. in wasserfreien Nadeln, F. 126—127°; aus gewöhnlichen Lösungsm. erhält man das Hydrat. — Opt. Spaltung der trans- u. cis-Säure mit Hilfe von Bruicin. *l-trans-1-Isopropylcyclopropan-1,2-dicarbonensäure*, Nadeln aus W., F. 155°, [α]₅₄₆₁²¹ = —236,2° in Aceton. *Brucinsalz*, 2 C₂₃H₂₀O₄N₂ + C₈H₁₂O₄ + 6 H₂O, Prismen, F. 149—151°, [α]₅₄₆₁²⁵ = —98,8° in Chlf.; scheidet sich bei der Spaltung zuerst aus. *d-trans-Säure*, Nadeln, F. 155°, [α]₅₄₆₁¹⁷ = +232,1° in Aceton. *Brucinsalz*, Nadeln, [α]₅₄₆²² = —15,39° in Chlf. *d-cis-Säure*, Nadeln mit 1 H₂O aus W., F. 78—79°, oder wasserfreie Prismen aus Bzl. + PAe., F. 119—120°, [α]_D¹⁶ = +86,9° in Chlf. *Brucinsalz*, Tafeln, F. 110 bis 120° (Zers.), [α]₅₄₆₁²⁰ = +6,2° in Aceton, scheidet sich bei der Spaltung zuerst aus. *l-cis-Säure*, *Umbellularsäure*, Nadeln mit 1 H₂O aus W., F. 78—79°, Prismen aus Bzl. + PAe., F. 119—120°, [α]_D¹⁶ = —88,8° in Chlf. *Brucinsalz*, Nadeln, [α]₅₄₆₁¹⁶ = —29,5° in Aceton. (J. chem. Soc. London 1936. 829—32. Juni. London S. W. 7, Imperial College.) OSTERTAG.

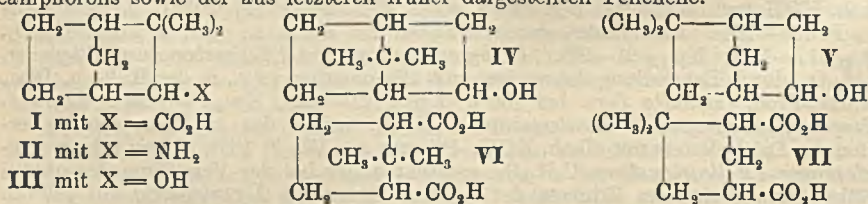
P. C. Rây, *Synthese von zwei isomeren Bisthiocamphern.* (Vgl. SEN, C. 1936. II. 1354.) Bisthiocampher entsteht durch Einw. von J auf das Na-Salz des Thiocamphers.

Durch die Bldg. eines Dioxims u. eines Azins (II) wird die Konst. I bewiesen. Verss., Biscampher nach diesem Verf. darzustellen, waren erfolglos. *d,l*-Bisthiocampher, aus *d,l*-Thiocampher, F. 164°. Daraus *d,l*-Biscampherdioxim, F. 199°, u. *d,l*-Biscampherazin (II), F. 176°. *l*-Bisthiocampher, aus *l*-Thiocampher, F. 180°. $[M]_D^{30} = -1109,5^{\circ}$



in Bzl., gegenüber $-41,3^{\circ}$ für *l*-Thiocampher. *l*-Biscampherazin (II), F. 180°. *d,l*-Bisthioborneol, aus *d,l*-I u. Al-Amalgam in feuchtem Ä. F. 148°, entfärbt Jodlsg. u. gibt ein gelbes Pb-Salz. — *l*-Thiocampher, *d*-Thiofenchon u. Bisthiocampher zeigen infolge Ggw. der stark chromophoren C:S-Gruppe in Bzl. charakterist., stark von der Konz. abhängige Absorption im sichtbaren Gebiet. (Nature [London] 138. 548. 26/9. 1936. Calcutta, Univ., College of Science and Techn.) OSTERTAG.

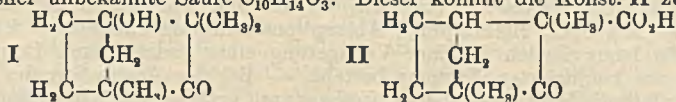
Gust. Komppa und Olavi Komppa, Eine neue Totalsynthese des Camphenilons sowie des α - und β -Fenchocamphorons. Es ist früher (C. 1935. I. 405. 1936. II. 995) gezeigt worden, daß der Abbau der Bicyclo-[1,2,2]-heptancarbonsäure-(2) über das um ein C-Atom ärmere Amin zu einem Alkohol mit gleichem C-Gerüst führt, daß dagegen derselbe Abbau der in Stellung 3 monomethylierten Säure größtenteils unter Umlagerung verläuft. Vff. haben daraufhin das Verh. der entsprechenden dimethylierten Säure (I) untersucht, welche in 2 stereoisomeren Formen, Camphenil- u. *Iso*-camphenilansäure, bekannt ist. Vff. haben nur die letztere benutzt; dieselbe wurde auch synthet. durch Kondensation von Cyclopentadien mit β,β -Dimethylacrylsäure u. nachfolgende Hydrierung erhalten. Das aus ihr wie früher gewonnene Amin war, mindestens überwiegend, mit Camphenilamin (II) ident. Der aus diesem erhaltene Alkohol war dagegen ein Gemisch, dessen Zus. durch Oxydation ermittelt wurde. Die Oxydationsprod. waren Camphenil- u. *cis*-Apocamphersäure (VI) u. *cis*-Apofenchocamphersäure (VII), u. aus ihrem Mengenverhältnis ließ sich schließen, daß das Alkoholgemisch folgende Zus. hatte: 75–80% α -Fenchocamphorol (IV), ca. 10% β -Fenchocamphorol (V) u. 10–15% Camphenilol (III). — Der Rk.-Verlauf bei der Umsetzung des II mit HNO₂ stimmt auffallend überein mit dem Verh. des III gegen PCl₅ (C. 1936. II. 3303). Als Zwischenprod. der letzteren Rk. wurde das Apocyclen angenommen. Dieses kann sich auch im vorliegenden Falle sehr wohl bilden, wenn man annimmt, daß aus II u. HNO₂ zuerst das 2-Diazocamphenilan entsteht. — Die Darst. von III, IV u. V aus Cyclopentadien u. β,β -Dimethylacrylsäure ist zugleich eine Totalsynthese dieser Alkohole u. damit auch des Camphenilons, α - u. β -Fenchocamphorons sowie der aus letzteren früher dargestellten Fenchene.



Versuche. 3,3-Dimethylbicyclo-[1,2,2]-hepten-(5)-carbonsäure-(2), C₁₀H₁₄O₂. Gleiche Mengen β,β -Dimethylacrylsäure u. rohes Dicyclopentadien 12–18 Stdn. gekocht, im Vakuum fraktioniert, Fraktion 120–160° (10,5 mm) mit Sodalsg. ausgezogen, diese angesäuert u. ausgeäthert. Kp.₁₀ 141–141,5°, zu Krystallen erstarrend, aus Acetonitril oder verd. Essigsäure Nadeln, F. 93–94°. — *Iso*-camphenilansäure oder *Iso*-3,3-dimethylbicyclo-[1,2,2]-heptancarbonsäure-(2) (I), C₁₀H₁₄O₂. Vorige in der eben nötigen Menge Soda gelöst, nach Zusatz von PdCl₂-Lsg. u. etwas Gummi arabicum unter 1 at Überdruck hydriert, Filtrat eingeeengt, angesäuert u. ausgeäthert. Aus Pac. u. wss. CH₃OH trübe Tafeln, F. 115–116°. — Chlorid. Mit PCl₅. Kp.₂₄ 117°. — Camphenilaminhydrochlorid (nach II), C₉H₁₃NCl. Voriges in trockenem Xylol mit aktiviertem N₃Na umgesetzt usw. wie früher. Aus wenig heißem absol. A. + Ä., gegen 300° dunkel, kein F. Lieferte mit K-Cyanat Camphenilarnstoff, aus wss. CH₃OH Nadeln, F. 165–166°. — Gemisch von III, IV u. V: II-Hydrochlorid in W. gelöst, konz. NaNO₂-Lsg. u. Essigsäure zugegeben, sofort mit W.-Dampf dest., Dampfdest. unter Zusatz erst von Oxalsäure, dann von NaOH wiederholt. Kp. 198–200°. — Dieses Gemisch in etwas Lg. gelöst, in 2%ig. KOH suspendiert, wss. KMnO₄-Lsg. zugegeben, bis zur Entfärbung auf 60° erwärmt u. mit W.-Dampf destilliert. Aus dem Destillat Camphenilol

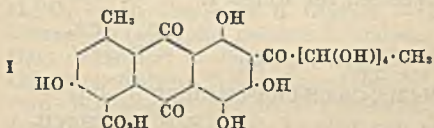
als *Semicarbazon*, C₁₀H₁₁ON₃, F. 222°. Rückstand filtriert u. angesäuert. Nd. war *cis-Apocamphersäure* (VI), Nadeln, F. 203—204°; mit CH₃·COCl das *Anhydrid*, F. 175 bis 176°. Mutterlauge ausgeäthert, Säure mit k. CH₃·COCl behandelt, verdampft, in Ä. gelöst u. mit Dicarbonat ausgezogen. Aus der Ä.-Lsg. VI-Anhydrid. Aus der Dicarbonatlg. *cis-Apofenchocamphersäure* (VII), aus W., F. 142—143°; mit sd. CH₃·COCl das *Anhydrid*, aus Bzl.-Lg. u. Acetanhydrid Prismen, F. 136,5—137°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 2606—10. 2/12. 1936. Helsinki [Finnland], Techn. Hochsch.) Lb.

Fritz Reinartz und Werner Zanke, *Der Abbau des Fenchons im tierischen Organismus*. (Vgl. C. 1935. I. 2558.) RIMINI (Gazz. chim. ital. 39 [1909]. 186) hat festgestellt, daß Fenchon im Tierkörper in das Glucuronsäurederiv. eines Oxyfenchons übergeführt wird, das als 4-Oxyfenchon (I) angesehen werden muß. Nach neueren Erfahrungen bei Campher u. Campherderiv. ist aber zu erwarten, daß die biol. Oxydation beim Fenchon nicht nur in 4, sondern auch anderen Stellen, namentlich in π , eingreift. Tatsächlich konnten Vff. in dem durch Spaltung der Glucuronsäure aus dem Harn eines mit d-Fenchon gefütterten Hundes erhaltenen rohen Oxyfenchon neben I auch 5- u. ein π -Oxyfenchon durch aufeinanderfolgende Oxydation mit CrO₃ u. KMnO₄ nachweisen; man erhält hierbei neben I 5-Oxofenchon (BREDT, J. prakt. Chem. [2] 106 [1923]. 344) u. eine bisher unbekannte Säure C₁₀H₁₄O₃. Dieser kommt die Konst. II zu; sie gibt

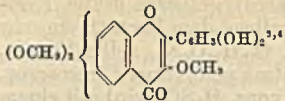


beim Erhitzen über den F. CO₂ ab u. geht in Fenchosantonen (RUZICKA, Ber. dtsh. chem. Ges. 50 [1917]. 1373) über. — 5-Oxofenchon, C₁₀H₁₄O₂, Krystalle, F. 36°. Wird zweckmäßig als *Disemicarbazon*, C₁₂H₂₆O₂N₂, Krystalle aus A., F. 243,5°, isoliert. 4-Oxyfenchon, C₁₀H₁₆O₂ (I), wird zweckmäßig über das 3,5-Dinitrobenzoat, C₁₇H₁₈O₇N₂ (schwach gelbliche Krystalle aus Lg., F. 144—146,5°) isoliert u. bildet nach Sublimation (12 mm, 70°) Krystalle, F. 79—80°. RIMINI gibt 89° an; der Unterschied ist wohl durch verschiedene Aktivität der benutzten Fenchone verursacht. — π -Apofenchon-3-carbonsäure, C₁₀H₁₄O₃ (II), Krystalle aus Lg. + Essigester, F. 120,5—122°. AgC₁₀H₁₃O₃. II gibt beim Erhitzen über den F. *Fenchosantonen*, dessen *Semicarbazon*, C₁₀H₁₇ON₃ (Krystalle aus Methanol), bei 208—209° schm. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 2259—62. 7/10. 1936. Aachen, Techn. Hochschule.) OSTERTAG.

Ichiro Miyagawa, *Über die Konstitution der Carminsäure*. Es wird neues Beweismaterial erbracht für die Richtigkeit der von DIMROTH u. KÄMMERER (Ber. dtsh. chem. Ges. 53 [1920]. 471) angegebenen Konst.-Formel der *Carminsäure*, des Farbstoffs der Cochenille, der getrockneten ungeflügelten Weibchen einer Schildlaus (*Coccus cacti coccinelliferi*). DIMROTH u. KÄMMERER (l. c.) hatten die der Zuckergruppe nicht fernstehende Seitenkette ·C₆H₁₁O₅ nicht aufgel., u. es wird jetzt für sie auf Grund der Ergebnisse der Ozonisierung die Struktur ·CO·CH(OH)·CH(OH)·CH(OH)·CH(OH)·CH₃ wahrscheinlich gemacht, was für Carminsäure zu der wahrscheinlichen Konst. I führt. — Orientierende Verss. an Glucose ergaben, daß diese durch Ozonisierung nur wenig (83—86%) blieben unverändert) angegriffen wird (vgl. HARRIES u. LANG-



HELD, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 51 [1907]. 373), noch weniger das α -Glucosepentaacetat. — Bei der Darst. von I nach DIMROTH (Liebigs Ann. Chem. 399 [1913]. 14) wurde zur Reinigung aus Methylalkohol umkrystallisiert. — Erhitzen von *Octaacetylcarminsäure* (II) (v. MILLER u. RHODE, Ber. dtsh. chem. Ges. 30 [1897]. 1760) mit 0,9494-n. NaOH lieferte in fast 50% Ausbeute *Tetraacetylcarminsäure* (III), gelbbraune amorphe Substanz, die beim Lösen in Eg. zuweilen auf Zugabe von W. in Krystallen ausfiel. Die 4 Acetylgruppen wurden titrimetr. bestimmt. Zers. sich bei 155—170°. — Bei Ozonisierung von II u. III in Chlf. konnten keine zuckerartigen Körper gefaßt werden, während 4—5-std. Ozonisierung von Carminsäure in W. neben anderen Prodd. in einer Menge von 1,814 g auf 8 g Carminsäure eine amorphe Substanz ergab, deren wss. Lsg. starke Red.-Rk. aufwies u. die bei der Oxydation mit 1%, Ba(MnO₄)₂-Lsg. unter Eiskühlung über das Ba-Salz eine Säure C₆H₁₂O₆ (IV) von $[\alpha]_D^{25} = +12,07^\circ$ (0,3766 g in 20 ccm W.) lieferte; Ba-Salz, Ba(C₆H₁₁O₆)₂ + 1 H₂O, amorph, verliert das W. bei 65° im Vakuum, sehr hygroskop., $[\alpha]_D^{25} = +4,73^\circ$ (1,077 g wasserfreies Salz in 10 ccm W.); K-Salz, KC₆H₁₁O₆, $[\alpha]_D^{22} = +5,96^\circ$ (0,8410 g in 10 ccm W.). Red. von



nicht identifiziert werden konnte; es ist aber kein Phloroglucin. I ist in alkal. Lsg. luftbeständig, was auf ein OCH_3 in Stellung 3 schließen läßt. Somit ergibt sich vorläufig die nebenst. Konst.-Formel. Die Entmethylierung des I führte zu einem noch nicht rein erhaltenen

Prod., welches in alkal. Lsg. nicht luftbeständig ist u. also ein Flavonolderiv. sein dürfte. Es ist nicht ident. mit Quercetin oder Morin u. wird *Amarbelitin* genannt.

Versuchc. Die trockenen Samen gaben beim Verbrennen 10,28% Asche. Sie wurden erst mit Bzl., dann mit A. wiederholt extrahiert. Vereinigte alkoh. Extrakte fast verdampft, Sirup mit Bzl. ausgekocht, wieder in A. gel., mit alkoh. Pb-Acetat gefällt, Filtrat verdampft, Rückstand in h. W. gel., mit bas. Pb-Acetat gefällt, Nd. mit W. gewaschen, in alkoh. Suspension mit H_2S zers., Filtrat im Vakuum verdampft, Rückstand mit Ä. u. CS_2 gewaschen. Das so erhaltene *Amarbelin* (I), $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$, H_2O , bildet aus W., dann verd. A. citronengelbe Nadelbüschel, F. 234°, l. in Alkalien u. Soda (hellgelb), durch Säuren unverändert fällbar. Lsg. in konz. H_2SO_4 hellgelb, beim Erwärmen orangegelb, in konz. HNO_3 rot, in konz. HCl hellgelb. Mit alkoh. FeCl_3 grün. Gelbe Eg.-Lsg. wird mit einem Tropfen konz. H_2SO_4 hoch rot, mit FeCl_3 grünlichschwarz, allmählich bräunlich. I bildet mit Mineralsäuren krystalline Oxoniumsalze u. gibt mit alkoh. K-Acetat gelbe Nadeln. In CH_3OH mit Mg u. HCl hellrot. — *Pb-Salz*, $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{O}_{14}\text{Pb}$. Mit alkoh. Pb-Acetat. Hellgelb, amorph. — *Ag-Salz*, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{Ag}$. Aus dem NH_4 -Salz mit AgNO_3 . Schokoladenbraunes Pulver. — *Diacetylderiv.*, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_9$, aus A. farblose Nadelchen, F. 152°. — *Dibenzoylderiv.*, $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_9$, aus A. mkr. farblose Nadeln, bei 124° sinternd, F. 160° (Zers.). — *Amarbelitin*. I mit HJ (D. 1,79) 5 Stdn. auf 130—135° erhitzt, nach Stehen über Nacht rötlichgelbe Flocken des Hydrojodids mit Eg. u. W. gekocht. Aus A. (Kohle) farblose Schuppen, bei 190° sinternd, F. 204 bis 205° (Zers.), swl. in W. In A. mit FeCl_3 olivgrün, später bräunlichrot. Mit alkoh. Pb-Acetat rötlichorangener Nd. Lsg. in NaOH gelb. (J. Indian chem. Soc. 13. 531—36. Aug. 1936. Allahabad, Univ.)

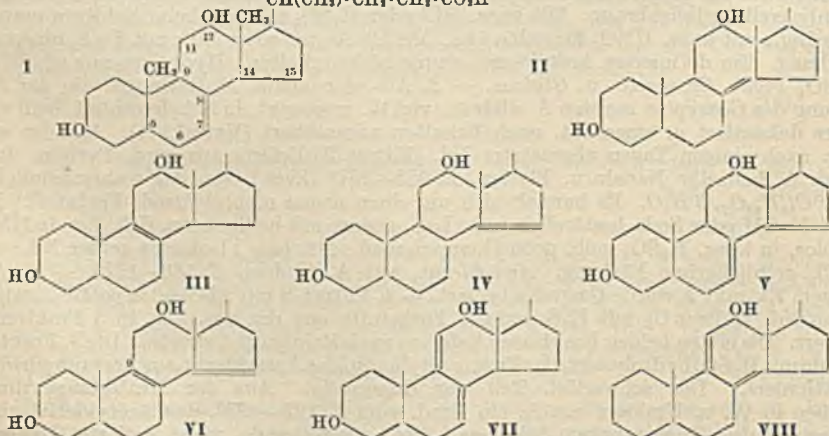
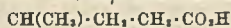
LINDENBAUM.

K. Neelakantam und T. R. Seshadri, *Farbstoffe von Baumwollenblüten*. III. *Karunganni* (*Gossypium indicum*). (II. vgl. C. 1936. I. 3518.) Im Jahre 1932 gesammelte Blütenblätter dieser in Südinrien wachsenden Baumwollenspezies enthielten als Farbstoffe hauptsächlich *Quercimeritrin* u. *Gossypitrin*. Dagegen gaben Blütenblätter des Jahresganges 1933 die folgenden Resultate: 1. Getrocknetes Material mit A. extrahiert, Extrakt eingeengt u. über eine Woche stehen gelassen, Nd. aus W., dann verd. A. umgelöst. Goldgelbe Nadeln, F. 230° (Zers.), von der wahrscheinlichen Zus. $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_{18}$, $4\text{H}_2\text{O}$. Die Substanz ist ein komplexes Glykosid des Gossypetins u. wird *Gossypin* genannt. Mit verd. NaOH tief gelbe, beim Schütteln mit Luft rasch verblassende Lsg. Mit Soda gelb, grünlichgelb, gelblichbraun. Mit konz. HCl oder H_2SO_4 tief rot, beim Erhitzen orangefarbene Lsg.; mit konz. HNO_3 hellgelbe Lsg. Mit Pb-Acetat roter Nd.; mit FeCl_3 olivgrüne Färbung. Ein definiertes Acetylderiv. wurde nicht erhalten. Hydrolyse mit sd. 7%ig. H_2SO_4 ergab *Gossypetin* u. *Glykose*. — 2. Aus der alkoh. Mutterlauge von der Isolierung des Gossypins meisten A. abdest., viel W. zugesetzt, in Schale erhitzt, heiß vom Harz dekantiert u. eingeengt, nach Erkalten ausgeäthert (Extrakt A). Aus der wss. Lsg. nach einigen Tagen abgesetzter Nd. (Filtrat B) lieferte aus verd. Pyridin, dann verd. A. hellgelbe Nadeln u. Platten, F. 255—257° (Zers.), von der wahrscheinlichen Zus. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_7$, $3\text{H}_2\text{O}$. Es handelt sich um einen neuen nichtglykosid. Farbstoff. Mit verd. NaOH oder Soda beständige gelbe Lsg., ebenso mit heißer konz. HCl. Lsg. in HNO_3 farblos, in konz. H_2SO_4 gelb, grün fluoreszierend. Mit bas. Pb-Acetat gelber Nd.; mit FeCl_3 gelblichgrüne Färbung. *Acetylderiv.*, aus A. Nadeln, F. 186—187°. — 3. Aus obigem Extrakt A wurde *Quercetin* isoliert. — 4. Filtrat B mit Pb-Acetat gefällt, orangefarbenen Nd. (Filtrat C) mit H_2S zerlegt, Farbstoffe aus der wss. Lsg. in 3 Fraktionen isoliert. Die ersten beiden Fraktionen lieferten nach Reinigung *Quercetin*. Die 3. Fraktion wurde mit H_2SO_4 hydrolysiert, das Prod. acetyliert u. das Acetylderiv. aus Acetanhydrid-A. fraktioniert. Der schwerlös. Teil war *Gossypetin*. Aus der Mutterlauge durch Gießen in W. u. Umlösen aus A. ein Prod. vom F. 192—193°, das Acetylderiv. eines neuen, *Herbacetin* genannten Aglykons. Das entsprechende, nicht isolierte Glykosid, *Herbacitrin* genannt, ist ident. mit dem in *Gossypium herbaceum* aufgefundenen „neuen Glykosid“ (II. Mitt.). In der Hydrolysenlsg. wurde *Glykose* festgestellt. — 5. Filtrat C lieferte durch Fällen mit bas. Pb-Acetat u. Zerlegen des Nd. mit H_2S noch etwas *Quercetin*. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A 4. 54—58. Juli 1936. Waltair, Andhra Univ.)

LINDENBAUM.

Tuneto Higasi, *Über einen aus Saké-Kasu (Sakékörnern) isolierten gelben Farbstoff*. Vf. hat aus Sakékörnern mit 0,001% Ausbeute einen gelben, dem Lactoflavin sehr ähnlichen Farbstoff isoliert, welchen er *Flazin* nennt. Zus. $C_{18}H_{16}O_5N_2$, gelbe Nadeln, F. 218—220° (Zers.), lösl. in A., Aceton oder Säure gelb mit stark gelbgrüner Fluorescenz, welche beim Neutralisieren mit Alkali verschwindet. Lsg. in konz. H_2SO_4 wird mit einem Tropfen konz. HNO_3 tief grün. Bei Red. der sauren Lsg. verschwindet die Färbung, kehrt aber beim Schütteln mit Luft zurück. Der Farbstoff enthält nach dem Absorptionsspektrum u. der Red.-Kurve den Phenazinring, gleich den Farbstoffen des Schimmels. — Derivv.: *Hydrochlorid*, $C_{18}H_{17}O_5N_2Cl$, H_2O . *Oxydationsprod.*, $C_{17}H_{12}O_5N_2$. *Dehydratisierungsprod.*, $C_{36}H_{30}O_9N_4$. *Nitrierungsprod.*, $C_{17}H_{13}O_5N_2 \cdot NO_2$, H_2O . Diese Verb. haben phenol. Charakter. Das Hydrojodid zers. sich zu einem Polyphenol. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 30. Nr. 651/55; Bull. Inst. phys. chem. Res. [Abstr.], Tokyo 15. 55—56. Sept. 1936. [Nach engl. Ausz. ref.]) LINDENBAUM.

Heinrich Wieland, Emma Dietz und Hermann Ottawa, *Über die Konstitution der Gallensäure*. LVI. Mitt. *Zur Kenntnis der Dioxycholensäuren*. (LV. vgl. C. 1936. II. 1740.) Nach BOEDECKER (Ber. dtsh. chem. Ges. 54 [1921]. 2489) bilden sich aus Cholsäure durch Einw. von $ZnCl_2$ oder verd. H_2SO_4 zwei isomere Säuren $C_{24}H_{38}O_4$, *Apocholsäure* u. *3,12-Dioxycholensäure* u. nach den Unters. von YAMASAKI (C. 1933. II. 2408) entsteht mit konz. HCl eine 3. isomere Säure, *Isodioxycholensäure*, die sich lediglich durch die Lage der $\overline{\text{F}}$ voneinander unterscheiden. Alle 3 Säuren lassen sich reversibel ineinander überführen. Diese Gleichgewichte machen die von WIELAND u. DANE (C. 1933. I. 617) vorgeschlagenen Formeln I für *Dioxycholensäure* (von CALLOW, C. 1936. II. 3116, wird IV bevorzugt) u. III (oder II) für *Apocholsäure* sehr wahrscheinlich. Weder Dioxycholensäure noch Apocholsäure bilden mit Brom Dibromide, sondern es entsteht in beiden Fällen ein Gemisch von zwei *3,12-Dioxycholadiensäuren*, wahrscheinlich V u. VI. — Dieses Gemisch liefert bei der katalyt. Hydrierung β -Apocholsäure (andere α [D] wie Apocholsäure), welche nach CALLOW eine Mischung von zwei stereoisomeren Apocholsäuren darstellt. Bei der Hydrierung von VI durch 1,4-Addition kann sich der Wasserstoff am asymm. C₉ in cis- u. in trans-Stellung anlagern, wobei neben der n. Apocholsäure auch die in bezug auf C₉ epimere β -Apocholsäure entsteht. Vf. halten daher Formulierung II für *Apocholsäure* u. IV für *3,12-Dioxycholensäure* für wahrscheinlich; der *Isodioxycholensäure* kommt demnach Konst. III zu. Auch III bildet mit Brom eine Dioxycholadiensäure, die aber von V oder VI völlig verschieden ist. Diese sehr unbeständige Säure gibt mit 30%ig. HCl eine stark violette Halochromie; die Formelbilder VII u. VIII lassen sich wegen mangelnder Absorption bei ca. 240 m μ ausschließen.

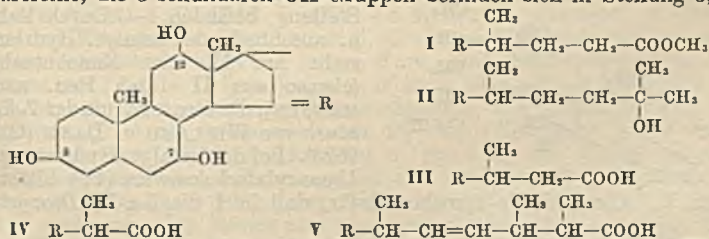


Versuche. *Diäcetylapocholsäuremethylester*, $C_{26}H_{44}O_6$. Aus dem Methylester mit Pyridin-Essigsäureanhydrid. Nadeln, F. 136—137°. — *Diäcetylapocholsäuremethylester* u. *Perbenzoesäure*. a) Aus Obigem (0,5 g) in 2 ccm Chlf. u. Benzoesäure (10% Überschuß) in 6 ccm Chlf. bei 5° durch 40-std. Stehen. Rk.-Prod. (nicht kristallisiert) mit 10 ccm sd. 0,5-n. methylalkoh. KOH verseifen; Umkrystallisation aus Methanol.

Nadeln, F. u. Misch-F. mit *Dioxycholadiensäure* 237—240°. — b) Analog oben; Verseifung mit 20 ccm 0,3-n. methylalkoh. KOH bei ca. 80°. Mit W. verd., mit HCl fällen. *Tetraoxycholensäure*, C₂₄H₄₀O₆. Nadelchen, F. 197—198°. — *Über Isodioxycholensäure*. *Darst. aus Dioxycholensäure*. Je 4 g Säure mit 36 ccm Eg. u. 72 konz. HCl 1/2 Stde. lang schütteln, nach 1 std. Stehen in viel W. einrühren, mit Soda weitgehend neutralisieren u. Nd. mit 150 ccm 5%ig. KOH erhitzen. Ansäuern, scharf trocknen, mit 20 ccm Ä. u. anschließend mit 7 ccm Ä. digerieren. Umkrystallisieren aus Essigester u. verd. A.; F. u. Misch-F. (mit Säure aus Apocholsäure) 196—198°, [α]_D = +6,87°, Ausbeute 20%. — *Darst. der Isodioxycholensäure aus β-Apocholsäure* nach YAMASAKI (l. c.). Ausbeute 0,45 g aus 2 g, F. 190—194°, [α]_D = +15,24°. Das Prod. ist nicht einheitlich, da die als Ausgangsprod. verwendete β-Apocholsäure ca. 65—70% α-Apocholsäure enthielt. — *Isodioxycholensäureoxyd*, C₂₄H₃₈O₅. Aus Obigem mit Benzocpersäure in Chlf.; schwach gelbe, kreuzförmig angeordnete Krystalle, F. 182—184°. — *Einw. von Brom auf Isodioxycholensäure*. Aus 0,5 g Säure u. 0,5 g Na-Acetat in 5 ccm Methanol durch langsame Zugabe von 2,2 ccm einer 1,5-n. Lsg. von Brom in Methanol unter starker Kühlung; mit Eiswasser fällen, aus äth. Lsg. mit Soda ausschütteln u. nach Säurezusatz mit Ä. extrahieren. Umkrystallisation aus Essigester. C₂₄H₃₆O₄·C₄H₈O₂. Prismen, F. 162—163° (Zers.). Wl. in Ä. u. Essigester; in Eg. tritt Zers. ein; mit Mineralsäuren (z. B. 30%ig. HCl) tritt starke Violettfärbung auf, die wohl auf einer sekundären Umwandlung beruht. Die Löslichkeit der Gallensäuren in wss. Mineralsäuren ist verursacht durch die bas. Natur des Hydroxylsauerstoffs. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 244. 194—202. 7/11. 1936. München, Chem. Lab. d. Bayr. Akad. d. Wissensch.)

VETTER.

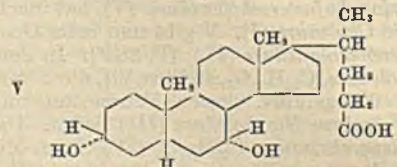
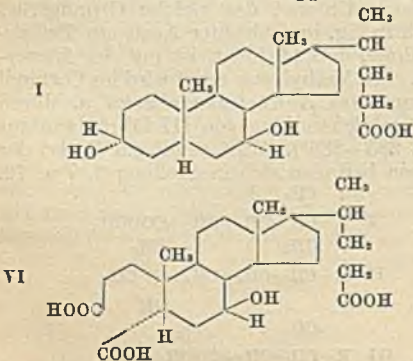
Tayei Shimizu und Taro Kazuno, *Über die Konstitution der Trioxybusterocholensäure und den systematischen Abbau der Cholsäure*. V. (IV. vgl. C. 1936. I. 4167.) *Trioxybusterocholensäure* (V) hat nach früheren Unters. das gleiche Grundgerüst wie *Cholsäure* (I). V gibt nun beim Ozonabbau in Eg. in schlechter Ausbeute *Trioxybisnorcholensäure* (IV) (F. 284°). In der Annahme, daß IV ident. ist mit der *Bisnorcholensäure*, C₂₂H₃₆O₅, stellten Vff. diese Verb. her. Der Methylster von I wird ins Carbinol II übergeführt, dessen Tetraacetat mit Chromsäure *Norcholsäuretriacetat* u. durch Hydrolyse *Norcholsäure* (III) liefert. Die analoge Behandlung von III führt dann zur *Bisnorcholensäure*, C₂₂H₃₆O₅ (IV) (F. u. Misch-F. 285—286°). V ist somit ein Deriv. der Cholsäurereihe, die 3 sekundären OH-Gruppen befinden sich in Stellung 3, 7 u. 12.



Versuche. I. *Bisnorcholensäure*. *Cholsäuredimethylcarbinol*, C₂₆H₄₆O₄ (II). Durch 5-std. Erwärmen von 25 g Cholsäuremethylester in 200 ccm Bzl. u. GRIGNARD-Lsg. von 7,7 g Mg, 66,4 g Jodmethyl u. 200 ccm Ä.; aus verd. H₂SO₄ mit Essigäther extrahieren, mit Bisulfitt waschen u. Rückstand mit 5%ig. alkoh. KOH 2 Stdn. lang erwärmen. Mit W. fällen u. aus Essigäther umkrystallisieren. Prismen, F. 177—177,5°. — *Cholsäuredimethylcarbinoltetraacetat*, C₃₄H₅₄O₈. Durch 24-std. Erwärmen mit Essigsäureanhydrid-Pyridin. Säulenförmige Krystalle, F. 111,5—112°. — *Triacetylnorcholsäure*, C₂₈H₄₄O₄. Aus Obigem (10 g) in 100 ccm Eg. durch tropfenweise Zugabe von 90 ccm 10%ig. CrO₃-Eg. bei 80—90° innerhalb 2 Stdn.; mit W. fällen, aus äth. Lsg. in Sodalsg. aufnehmen u. nach HCl-Zusatz mit Ä. extrahieren. Nadeln, F. 106—108°, Ausbeute 3 g. — *Norcholsäure*, C₂₂H₃₆O₅·2 H₂O (III). Aus dem Triacetat mit 10%ig. alkoh. KOH. Nadeln, F. 160° (wasserfrei 183,5°). *Methylester*, C₂₄H₄₀O₅·1/2 H₂O. Nadeln, F. 155° (sintert bei 80°). *Äthylester*, C₂₅H₄₂O₅. Nadeln, F. 144—145°. — *Dehydronorcholsäure* (3,7,12-Triketonorcholsäure), C₂₂H₃₂O₅. Aus III (1 g) in 10 ccm Eg. durch tropfenweisen Zusatz von 10 ccm 10%ig. CrO₃-Eg.; Fällung mit W.; Säulen, F. 303—306°. — II. *Bisnorcholensäure*. *Norcholsäuredimethylcarbinol*, C₂₅H₄₄O₄. Aus 5 g Methylester von III analog oben. Prismen, F. 236°, Ausbeute 4 g. — *Norcholsäuredimethylcarbinoltetraacetat*, C₃₃H₅₂O₈. Tafeln, F. 138°. — *Bisnorcholensäure*, C₂₂H₃₆O₅ (IV).

Darst. analog oben. Säulen, F. 285—286°, $[\alpha]_D^{15} = +9,50^\circ$. *Äthylester*, C₂₄H₄₀O₅ · 1/2 H₂O. Schuppen, F. 149° (sintert bei 100°). — III. *Ozonabbau der Trioxybifosterocholensäure*. Aus 1 g Methylster in 10 ccm Eg. u. Ozon; Eg. im Vakuum abdampfen, mit W. fällen, aus äth. Lsg. in Soda aufnehmen, nach HCl-Zusatz in Ä. überführen u. aus Essigäther umkrystallisieren. C₂₂H₃₆O₅, Säulen, F. u. Misch-F. mit IV 283°; $[\alpha]_D^{22} = +9,74^\circ$. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **244**. 167—72. 7/11. 1936. Okayama, Physiol.-chem. Inst.) VETTER.

Takeshi Iwasaki, *Über die Konstitution der Ursodesoxycholsäure*. Im Gegensatz zu Befunden von SHODA (C. **1928**. II. 679) ist *Ursodesoxycholsäure* (I) ein Deriv. der *Cholansäure*. Sowohl *Ursocholadiensäure* bei der katalyt. Hydrierung als auch *Urso-dehydrodesoxycholsäure* (II) bei der CLEMMENSEN-Red. liefern *Cholansäure*. *Ursocholadiensäure* entsteht bei der Dest. von I im Vakuum; sie ist verschieden von der *Choladiensäure* aus *Desoxycholsäure*, aus *Hyodesoxycholsäure* u. aus *Chenodesoxycholsäure* V. II stimmt in allen Eigg. mit *Chenodehydrodesoxycholsäure* (III) überein. Die beiden alkoh. OH-Gruppen in I befinden sich somit an C₃ u. C₇, ihre Lage ist räumlich verschieden von der in *Chenodesoxycholsäure*. Partielle Oxydation von I mit CrO₃ liefert *3-Oxy-7-ketocholansäure* (IV), die ident. ist mit *3-Oxy-7-ketocholansäure* aus *Anthropo-(Cheno)-desoxycholsäure*. Die gleiche Säure wird auch durch partielle Hydrierung von II u. III mit Pt-Mohr erhalten. Da IV bei der Red. nach WOLFKISCHNER *α-Lithocholsäure* bildet, hat die OH-Gruppe am C₃ dieselbe ster. Lage wie in *α-Lithocholsäure* (*α-3-Oxycholsäure*); I u. V unterscheiden sich somit durch die verschiedene ster. Anordnung der OH-Gruppe an C₇. Da I bei der Oxydation mit KOBr im Gegensatz zu V eine stabile Oxytricarbonsäure (VI) bildet, welche auch beim Kochen mit Essigsäureanhydrid keine Lactondicarbonsäure liefert, ist anzunehmen, daß sich die beiden OH-Gruppen an C₃ u. C₇ bei V in *cis*-Stellung, bei I aber in *trans*-



schließlich V. Alle Befunde sprechen dafür, daß in I die *3-α-7-β-Dioxycholsäure* vorliegt.

Versuche. *Ursodesoxycholsäure* (I). Darst. nach SHODA (l. c.) u. KAZIRO (C. **1931**. II. 577). F. 203°; $[\alpha]_D^{20} = +57,07^\circ$. — *Ursodiformyl-desoxycholsäure*, C₂₆H₄₀O₆. Durch längeres Erwärmen mit 95%_{ig}. Ameisensäure. Prismen, F. 170°. — *Urso-dehydrodesoxycholsäure*, C₂₄H₃₆O₄ · H₂O (II). F. u. Misch-F. mit *Chenodehydrodesoxycholsäure* (III) 158°; $[\alpha]_D^{13} = -27,36^\circ$. — CLEMMENSEN-Red. von II zur *Cholansäure*. Aus 1 g II mit 10 g amalgamiertem Zn in 30 ccm Eg. u. 10 ccm konz. HCl durch 1-std. Erhitzen. Umkrystallisation aus Eg.; C₂₄H₄₀O₂. Seidige Nadelchen, F. u. Misch-F. mit *Cholansäure* 165°, $[\alpha]_D^{20} = +21,88^\circ$ (Chlf.). *Propylester*, F. 57° (*Allocholansäurepropylester*, F. 101°). — *Ursocholadiensäure*, C₂₄H₃₆O₂. Aus I durch Dest. (Kp., 320—346°). Nadelchen, F. u. Misch-F. mit *Chenocholadiensäure* 150°; $[\alpha]_D^{20} = -43,75^\circ$ (Chlf.). — *Cholansäure aus Ursocholadiensäure*. Aus Obigem (0,2 g) in Eg. (10 ccm) u. 0,5 mg PtO₂ bei Raumtemp.; C₂₄H₄₀O₂, Nadeln, F. u. Misch-F. mit *Cholansäure* 163°. — *Ursooxyketocholansäure* (*3-Oxy-7-ketocholansäure*), C₂₄H₃₆O₄ (IV). 1. Aus II (1 g) in 20 ccm A. u. 0,2 g PtO₂. Blättchen, F. 203°; $[\alpha]_D^{20} = -27,35^\circ$. 2. Aus I (1,15 g) in 10 ccm Eg. u. 0,3 g CrO₃ in 10 ccm 60%_{ig}. Essigsäure. Blättchen, F. 203°. — *3-Acetoxy-7-ketocholansäure*, C₂₆H₄₀O₅. Durch 2-std. Kochen mit Essigsäureanhydrid-Na-Acetat. Tafeln, F. 142°. — *3-Oxy-7-ketocholansäure* aus IV. Analog oben. F. u. Misch-F. 203°. *Acetat*, F. u. Misch-F. 142°. — *7-Keto-3-cholansäure*, C₂₄H₃₆O₃.

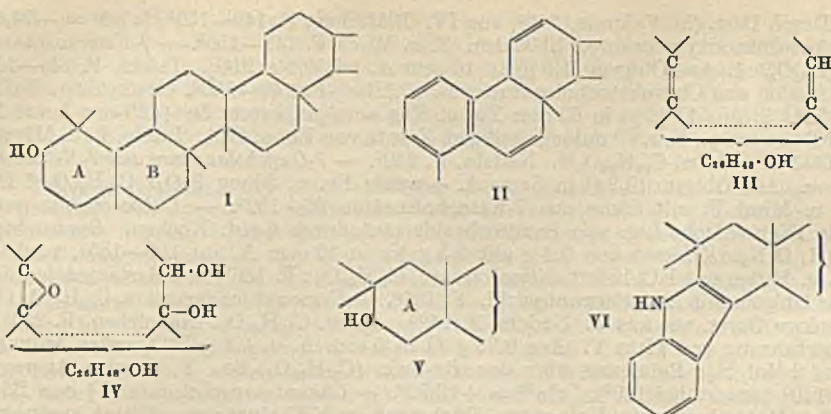
Stellung befinden. — Durch Vakuumdest. u. anschließende katalyt. Hydrierung entsteht aus IV eine *Monoketocholansäure* (ebenso aus II durch Red. nach CLEMMENSEN), die ident. ist mit der *7-Ketocholansäure* von WIELAND u. DANE (C. **1932**. II. 2828). Bei der katalyt. Hydrierung von II u. *Ursooxyketocholansäure* (IV) bildet sich aus-

1. Durch Dest. (im Vakuum, 340°) von IV. Blättchen, F. 149—150°; $[\alpha]_D^{20} = -74,62^\circ$.
 2. Aus Chenoxyketosäure. Blättchen, F. u. Misch-F. 149—150°. — 7-Ketocholansäure, $C_{24}H_{38}O_6$. 1. Aus Obigem (1,5 g) in 10 ccm A. mit 0,2 g PtO₂. Tafeln, F. 149—150°. 2. Analog aus Chenoketocholensäure. F. u. Misch-F. 149—150°. *Methylester*, Tafeln, F. 78°. 3. Aus II (3 g) in 60 ccm Eg. u. 20 g amalgamiertem Zn + 15 ccm konz. HCl bei Raumtemp., bzw. 0° unter jeweiligem Zusatz von Eg. u. HCl. Tafeln, F. u. Misch-F. 149—150°. *Oxim*, $C_{24}H_{39}O_5N$. Nadeln, F. 240°. — 7-Oxycholansäure aus 7-Ketocholansäure. Aus Obigem (0,2 g) in 5 ccm A. + wenig Eg. u. 50 mg PtO₂. $C_{24}H_{40}O_5 \cdot 1 H_2O$. F. u. Misch-F. mit Säure aus 7-Ketocholensäure 96—102°. — *Lithocholsäure* aus I. Aus IV u. alkoh. Lsg. von Semicarbazidacetat durch 6-std. Kochen. *Semicarbazon*, $C_{25}H_{41}O_4N_3$. Erhitzen von 0,4 g mit 0,5 g Na in 10 ccm A. auf 180—185°, verd. mit W. u. Fällen mit HCl liefert *Lithocholsäure*, $C_{24}H_{40}O_5$; F. 186°. α -3-Acetoxycholansäure. Aus Obigem mit Essigsäureanhydrid. F. 169°. — *Ursoxytricarbonsäure*, $C_{24}H_{38}O_7$ (VI). Analoge Darst. wie aus V. Nadeln, F. 242°. *Acetat*, $C_{28}H_{40}O_8$. Nadelchen, F. 253°. — Überführung von II in V. Aus 0,38 g II in 5 ccm A. u. 0,1 g PtO₂ unter Aufnahme von 2 Mol H₂; Reinigung über das *Ba-Salz*, $(C_{24}H_{36}O_4)_2Ba$. V, drusige Aggregate, F. 140° (sintert bei 110°), $[\alpha]_D^{20} = +12,52^\circ$. — *Chenodeoxycholsäure* (V) aus *Bären-galle*. Mutterlauge von I einengen, Rückstand in NH₃ einrühren, Filtrat ansäuern u. mit Ä. extrahieren. Mit NH₃ ausschütteln, mit HCl fällen, aus Essigester mit Ä. niederschlagen u. harzigen Nd. mehrmals mit Essigester digerieren. Von I abtrennen, Filtrat eindampfen u. Rückstand aus NH₃ ins *Ba-Salz* überführen; Umlösen aus verd. A. Freie Säure, F. 130—140°, $[\alpha]_D^{25} = +14,61^\circ$. — *Chenodehydrodesoxycholsäure*, $C_{24}H_{36}O_4 \cdot H_2O$ (III). Aus V (0,8 g) in 5 ccm Eg. mit 0,5 g CrO₃ in 1 ccm W. + 3 ccm Eg. bei Raumtemp.; Umkrystallisation aus verd. A. oder Eg.; Blättchen, F. 153—154°. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 244. 181—93. 7/11. 1936. Okayama, Physiol.-chem. Inst.)

VETTER.

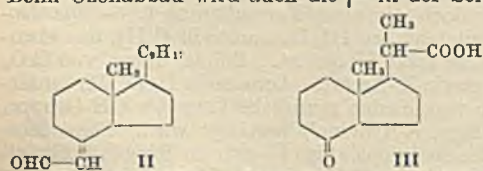
Charles Doré und Vladimir A. Petrow, *Lanosterin*. Teil I. *Lanosterin*, $C_{30}H_{50}O$ (III), der Hauptbestandteil des Isocholesterins aus Wollfett, ist kein Sterin, sondern gehört nach Unters. von WINDAUS u. TSCHESCHE (C. 1930. II. 2656) wahrscheinlich zur Gruppe der *Amyrine*. Zur Stütze dieser Annahme wurde III der Dehydrierung mittels Selen u. Pd-Kohle unterworfen, wobei jedoch Methylcyclopentenophenanthren nicht erhalten werden konnte. Mit Pd entsteht in geringer Menge ein *KW-stoff*, $C_{18}H_{20}$, dem vielleicht, gemäß dem von RUZICKA für Triterpene vorgeschlagenen Skelett I (C. 1936. I. 4304) die Konst. II zukommt. — Entgegen den Befunden von WINDAUS u. TSCHESCHE (l. c.) nimmt III, sowie die Isomeren, *Lanosterin D* u. *Isolanosterin*, auch bei langer Einw. von Benzoesäure im Höchstfall 1,5 O-Atome auf (Tab. s. Original); das 1. O-Atom wird schnell absorbiert. Das Absorptionsspektrum zeigt jedoch, in Übereinstimmung mit Messungen von WINDAUS u. TSCHESCHE (l. c.) die Anwesenheit von 2 F an. Außerdem gibt *Lanosteryloxyd* (aus Lanosterylacetat mit Perbenzoesäure u. Spaltung des Lanosterylacetatoxyds) mit Tetranitromethan eine Gelbfärbung, ist also noch ungesätt. Lanosterin reagiert außerdem mit H₂O₂ unter Bldg. von *Oxylanostantriol*, $C_{30}H_{52}O_4$ (IV), so daß ihm Konst. III zukommt. III besitzt also eine reaktionsfähige u. eine träge F. — Aus dem Absorptionsspektrum (CALLOW) von Lanostenon ist zu ersehen (Tab. s. Original), daß kein α,β -ungesätt. Keton vorliegt. III bildet ein Tetrahydrocannabinolderiv., das nach Oberflächenfilmmessungen anguläre Struktur besitzt. Das früher von RUZICKA (C. 1936. I. 4298) für Triterpene vorgeschlagene Grundgerüst V würde solch eine anguläre Struktur VI erlauben, nicht jedoch die neue Formulierung I. — *Die Isomeren* von III. Durch Einw. von HCl entsteht aus III *Isolanosterin* (VII), das ebenfalls neben einer reaktionsfähigen auch eine träge F besitzt. Bei der Einw. von CrO₃ auf Lanosterylacetat bildet sich Lanosterin-D-Acetat. *Lanosterin D* (VIII) unterscheidet sich von III lediglich durch die verschiedenen räumliche Lage der OH-Gruppe, was durch Oberflächenfilmmessungen (Figg. s. Original) bestätigt wird. Diese Messungen machen es wahrscheinlich, daß die reaktionsfähige F sich im Ring B befindet.

Versuche. Dehydrierung von III mit Pd-Kohle. Durch 55-std. Erhitzen von 10 g III u. 15 g Pd-Kohle auf 330—360°, Extraktion u. fraktionierte Dest. Die Mittelfraktion (Kp₁ 110—170°) enthält II, $C_{18}H_{20}$. Reinigung durch chromatograph. Adsorption u. über die Trinitrobenzolverb., $(C_{18}H_{20} \cdot C_6H_5(NO_2)_3)$; F. 186—187°. — *Einw. von Benzoesäure auf Lanosterylacetat*. Durch 12-std. Stehen bei 0° von 5 g Acetat in Chlf. mit Benzoesäure. *Lanosterylacetatoxyd*, $C_{22}H_{32}O_3$; F. 178°. Verseifung mit alkoh. KOH liefert *Lanosterinoxyd*, $C_{30}H_{50}O_2$; F. 139—140°. — *Oxylanostantriol*, $C_{30}H_{52}O_4$ (IV).



Aus 4 g Lanosterylacetat in 20 ccm Eg. u. 4 ccm 100%ig. H_2O_2 durch 3-std. Erhitzen, mit W. fällen u. mit Na-Methylat hydrolysieren. Seidige Nadeln, F. 120—121°. *Oxylanostendiolmonoacetat*, $C_{32}H_{52}O_4$. Seidige Platten, F. 162—163°. — *Lanostenon*. Aus 1 g III in 200 ccm Eg. u. 0,43 g CrO_3 in 20 ccm Eg. + 1 ccm W. bei Raumtemp.; Fällung mit W., Umkrystallisation aus Methanol. *Tetrahydrocarbazolderiv.*, $C_{36}H_{51}N$. Durch $\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen mit Phenylhydrazin in Eg.; Platten, F. 201—202°, Ausbeute 60%. *Pikrat*, Nadeln, F. 201°. — Achtstd. Kochen der Acetate von III, *Isolanosterin* u. *Lanosterin D* mit Maleinsäureanhydrid liefert keine Additionsprodd. — *Lanosterylacetatmonohydrochlorid*, $C_{32}H_{52}O_2 \cdot HCl$. Aus Chlf.; Nadeln, F. 126—127°. — *Isolanosterin*, $C_{30}H_{50}O$ (VII). Aus dem Hydrochlorid durch 2-std. Kochen mit alkoh. KOH. Nadeln, F. 131—132°. *Acetat*, $C_{32}H_{52}O$. Platten, F. 130—131°. — *Isolanostenon*, $C_{30}H_{48}O$. Analog Lanostenon. Unregelmäßige Platten, F. 138—139°. *Semicarbazon*. Seidige Nadeln, F. 210°. *Tetrahydrocarbazolverb.*, $C_{36}H_{51}N$. Platten, F. 224—225°. — *Isolanosten*, $C_{30}H_{50}$. Aus obigem Semicarbazon durch 20-std. Erhitzen mit Na-Athylat auf 180°. — *Lanosten*, $C_{30}H_{50}$. Analoge Darst. aus Lanostenonsemicarbazon. Platten, F. 76—77°. — *Isolanosterin A*, $C_{30}H_{50}O$. Aus VII durch 1-std. Erhitzen mit Na-Alkoholat. Verfilzte Nadeln, F. 130—131° (F.-Depression mit VII). *Acetat*, $C_{32}H_{52}O_2$. Platten, F. 138°. — *Lanosterin-D-Acetat*, $C_{32}H_{52}O_2$. Aus 2 g Lanosterylacetat in 60 ccm Eg. u. 0,6 g CrO_3 in 10 ccm 66%ig. Essigsäure bei 80°; aus wss. Lsg. mit Ä. extrahieren. Platten, F. 164°. — *Lanosterin D*, $C_{30}H_{50}O$ (VIII). Verfilzte Nadeln, F. 137—138°; wl. in Methanol. Mit CrO_3 bildet sich Lanostenon (F. 115,5—116°; Tetrahydrocarbazolderiv.; F. 202°). (J. chem. Soc. [London] 1936. 1562—67. Okt. London, Chelsea VETTER.)

I. M. Heilbron, R. N. Jones, K. M. Samant und F. S. Spring, *Studien in der Steringruppe*. XXIV. *Die Konstitution des Calciferols*. (XXIII. vgl. C. 1936. II. 3683.) Calciferol (= Vitamin D₂) (I) liefert, mit CrO_3 (vgl. C. 1936. II. 1179) oder $KMnO_4$ oxydiert, den Aldehyd $C_{21}H_{33}O$ (II), dessen Semicarbazon fast das gleiche Absorptionsspektrum hat wie Citralsemicarbazon; Maximum bei 2750 Å; II ist also α,β -ungesätt. Beim Ozonabbau wird auch die \equiv in der Seitenkette gesprengt unter Bldg. der *Ketosäure* $C_{13}H_{20}O_3$ (III). Aus der Methylengruppe an C_{10} in I entsteht hierbei Formaldehyd (IV). Die Richtigkeit der von WINDAUS u. Mitarbeitern (C. 1936. I. 1887. II. 3684.) aufgestellten Formel für I wird bestätigt. — *Semicarbazon*



von II, $C_{22}H_{37}ON_3$, aus I mit CrO_3 in Eg. bei Zimmertemp.; der Neutralteil, der Aldehyd-Eigg. zeigte, wurde ins Semicarbazon verwandelt; nach sehr häufigem Umkrystallisieren F. 242°; das gleiche Prod. entstand beim Schütteln der Bzl.-Lsg. von I mit verd. schwefelsaurer $KMnO_4$ -Lsg. — *Semicarbazon* von III, $C_{14}H_{23}O_3N_3$, Chlf.-Lsg. von I bei 0° ozonisieren, aufspalten, sauren, mit W.-Dampf nicht flüchtigen Anteil mit Semicarbazidacetat in A. behandeln; nach Ausfällen dunkler Beimengungen durch W. fällt mit mehr W. farbloses Prod., aus Methanol Blättchen, F. 219°. — IV wurde aus

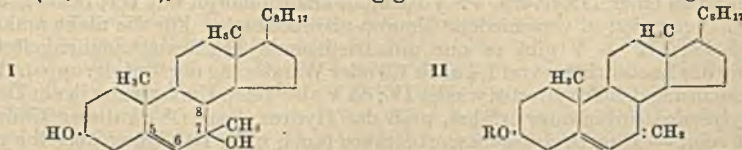
dem flüchtigen Teil mit Dimedon charakterisiert; Ausbeute 7,2%. (J. chem. Soc. London 1936. 905—07. Juli. Manchester, Univ.)

LÜTTRINGHAUS.

J. H. Beynon, I. M. Heilbron und F. S. Spring, *Studien in der Steringruppe. XXV. Untersuchung einiger Reaktionen der isomeren Cholesterinäther*. Cholesterin-p-toluolsulfonat (I) liefert mit sd. Methanol Cholesterinmethyläther (II); wird die Rk. in Ggw. von K-Acetat ausgeführt, so entsteht *epi*-Cholesterinmethyläther (III) (W. STOLL, C. 1932. II. 224). In der Absicht, eine bequeme Darst. für *epi*-Cholesterin zu finden, wurde die Verseifung von I untersucht; mit sd. wss. KOH oder K-Acetat entstand aber eine Mischung von Dicholesteryläther (IV) u. Cholesterin (V), mit K-Acetat in sd. Eg. das Acetat von V, mit Ag₂O in W. bei 150° oder mit 4-n. H₂SO₄ bei 130° IV, mit H₂SO₄ in sd. A. der Äthyläther von V. Mit Halogenwasserstoff in Eg. bei Zimmertemp. wurde in III sowie im entsprechenden Äthyl- u. Benzyläther das Alkoxyll überraschenderweise durch Halogen ersetzt, mit Br entstand 3,5,6-Tribromcholestan. Die Äther von V reagieren unter obigen Bedingungen nicht mit Halogenwasserstoff, u. mit Br entstehen in n. Rk. 5,6-Dibromide, die durch NaJ in A. wieder zum Ausgangsmaterial entbromt werden. Die Beweglichkeit des Alkoxylls in den Äthern des *epi*-Cholesterins läßt erwägen, ob bei ihnen die \bar{F} nach C₄—C₅ verschoben ist wie im *allo*-Cholesterin; das ist jedoch unwahrscheinlich, da sie keine Farbrk. mit SbCl₃ liefern. — *Dicholesteryläther*, C₅₃H₉₀O (IV), F. 197—198°, $[\alpha]_D^{19} = -38,4^{\circ}$ (3,3%). — *Cholesterinäthyläther*, C₂₉H₅₀O, aus I nach STOLL (l. c.), aus A. Blättohen, F. 88,5°, $[\alpha]_D^{21} = -39,0^{\circ}$ (4,2%). — *Cholesterinbenzyläther*, C₃₃H₅₂O, analog, aus Aceton Nadeln, F. 118,5°, $[\alpha]_D^{20} = -25,8^{\circ}$ (3,8%). — *epi-Cholesterinäthyläther*, C₂₉H₅₀O, aus I in sd. A. + K-Acetat, aus Aceton F. 47°, $[\alpha]_D^{20} = +49,8^{\circ}$ (1,6%). — *epi-Cholesterinbenzyläther*, C₃₃H₅₂O, analog in Benzylalkohol bei 100°; nach Absaugen von ausgeschiedenem Cholesterinbenzyläther u. Abtreiben des Benzylalkohols wurde bei Dest. ein Öl vom Kp_{0,001} 170°, $[\alpha]_D^{20} = +15,8^{\circ}$ (18%) erhalten. — *Cholesteryljodid*, C₂₇H₄₅J, aus III mit HJ in Eg. bei Zimmertemp., aus Essigester Nadeln, F. 106,5—107°, $[\alpha]_D^{20} = -12^{\circ}$ (3,6%). — *3,5,6-Tribromcholestan*, C₂₇H₄₅Br₃, aus III in Ä. mit Br in Eg. bei Zimmertemp., aus Ä.-A. farblose Prismen, F. 112—113°, $[\alpha]_D^{19} = -49,3^{\circ}$ (5%), ident. mit einem nach KOLM (Monatsh. 33 [1912]. 447) bereiteten Prod. Mit überschüssigem Br Rk. quantitativ. Liefert mit NaJ in A. Cholesterylbromid. — *Dibromid* von II, C₂₈H₄₈OBr₂, analog aus II, aus Ä.-A. Tafeln, F. 107°, $[\alpha]_D^{20} = -53^{\circ}$ (3,6%). — *Cholesterinäthylätherdibromid*, C₂₉H₅₀OBr₂, analog, F. 80°, $[\alpha]_D^{20} = -50,8^{\circ}$ (4,9%). — *Cholesterinbenzylätherdibromid*, C₃₃H₅₂OBr₂, analog, aus Ä.-A. seidige Nadeln, F. 107°, $[\alpha]_D^{20} = -50,2^{\circ}$ (4,8%). — Alle Drehungen in Chlf. (J. chem. Soc. London 1936. 907—10. Juli. Manchester, Univ.)

LÜTTRINGHAUS.

B. Bann, I. M. Heilbron und F. S. Spring, *Studien in der Steringruppe. XXVI. 7-Methylencholesterin*. (XXV. vgl. vorst. Ref.) Um die Annahme zu prüfen, daß das Vorliegen konjugierter Doppelbindungen C₅—C₆—C₇—C₈ notwendige Vorbedingung dafür ist, daß ein Sterinmolekül bei der Bestrahlung in ein Vitamin D übergeht, versuchen Vff. die Darst. des 7-Methyl-7,8-dehydrocholesterins durch Umsetzen von 7-Ketocholesterinacetat mit CH₃MgJ zur Verb. I, die nach 3 verschiedenen Methoden dehydriert wurde; dabei bildet sich jedoch anstatt der gesuchten Verb. immer 7-Methylencholesterin (II; R = H), das sich erwartungsgemäß nach der Bestrahlung beim Ver-



füttern an Ratten antirachit. inakt. zeigt. — *7-Oxy-7-methylcholesterin*, C₂₈H₄₈O₂ (I). Bldg. aus 7-Ketocholesterinacetat u. CH₃MgJ in Anisol + Ä. bei gewöhnlicher Temp., zum Schluß 2 Stdn. am Rückflußkühler. Tafeln (aus Aceton + Methanol); Nadeln (aus Bzl.) vom F. 165°. $[\alpha]_D^{20} = -30^{\circ}$ (Chlf.; c = 2,7). Gibt mit SbCl₃ eine purpurrote, in Blau übergehende Färbung. *Monoacetat*, C₃₀H₅₀O₃. Bldg. bei kurzem Kochen von I mit Acetanhydrid. Nadeln (aus Aceton). F. 164°. $[\alpha]_D^{20} = -35,1^{\circ}$ (Chlf.; c = 3,6). *Monobenzoat*, C₃₅H₅₂O₃. Bldg. beim Behandeln von I mit Benzoylchlorid in Pyridin. Nadeln (aus Aceton). F. 175°. $[\alpha]_D^{20} = -6,5^{\circ}$ (Chlf.; c = 4,2). Liefert beim Erhitzen im Vakuum auf 180°, beim Behandeln mit Thionylchlorid in Ä. bei Ggw. von Pyridin sowie beim Erhitzen mit p-Toluolsulfonylchlorid in Pyridin 7-Me-

thylencholesterinbenzoat, C₃₅H₅₀O₂ (II; R = C₆H₅·CO). Nadeln (aus Essigester). F. 141°. [α]_D²⁰ = -129° (Chlf.; c = 3,2). *7-Methylencholesterin*, C₂₈H₄₆O (II; R = H). Bldg. Beim Eintropfen von 1%ig. alkoh. KOH in eine Lsg. des Benzoats in Bzl. Kann auch aus den Mutterlaugen von I isoliert werden u. entsteht als einziges Rk.-Prod. bei längerem Kochen von 7-Ketocholesterinacetat mit überschüssigem CH₃MgJ. Nadeln (aus wss. Aceton). F. 85°. [α]_D²⁰ = -191° (Chlf.; c = 2,7). Farbkr. mit SbCl₅ wie bei I. Bei der Ozonisierung in Chlf. entsteht Formaldehyd. *3,5-Dinitrobenzoat*, C₃₅H₄₈O₆N₂. Gelbliche Nadeln (aus Methanol + Aceton). F. 162°. [α]_D²⁰ = -105° (Chlf.; c = 1,3). *Acetat*, C₃₀H₄₈O₄. Prismen (aus Methanol + Ä.). F. 62—64°. [α]_D²⁰ = -178° (Chlf.; c = 3,7). (J. chem. Soc. London 1936. 1274—76. Sept. 1936. Manchester Univ.)

H. MAYER.

L. Ruzicka, *Die männlichen Sexualhormone*. Übersicht (vgl. C. 1936. I. 3151). (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. I. XCIX—CV. 1935.) CORTE.

P. Karrer, *Die neueren Fortschritte in der Kenntnis der Vitamine*. Übersicht (vgl. C. 1936. I. 3151). (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. I. XLIII—LI. 1935.) CORTE.

E. V. McCollum, *Die fettlöslichen Vitamine*. Zusammenfassender Bericht über die im Jahre 1935 an den fettlöslichen Vitaminen (*Vitamin A, Vitamin D, Vitamin E*) gewonnenen Erkenntnisse. (Annu. Rev. Biochem. 5. 379—402. 1936. Baltimore, Maryland, JOHNS HOPKINS Univ., Dep. of Biochem.) VETTER.

Hans von Euler, *Die wasserlöslichen Vitamine*. Übersichtsbericht über die im Jahre 1935 erfolgten Fortschritte in der Erforschung der wasserlöslichen Vitamine [*Vitamin B₁, Vitamin B₂ (Lactoflavin), Vitamin B₃, B₄, B₆ u. Vitamin C*] in bezug auf Chemie, Physiologie u. klin. Verwendung; ausführliche Literaturangabe. (Annu. Rev. Biochem. 5. 355—78. 1936. Stockholm, Biochem. Inst.) VETTER.

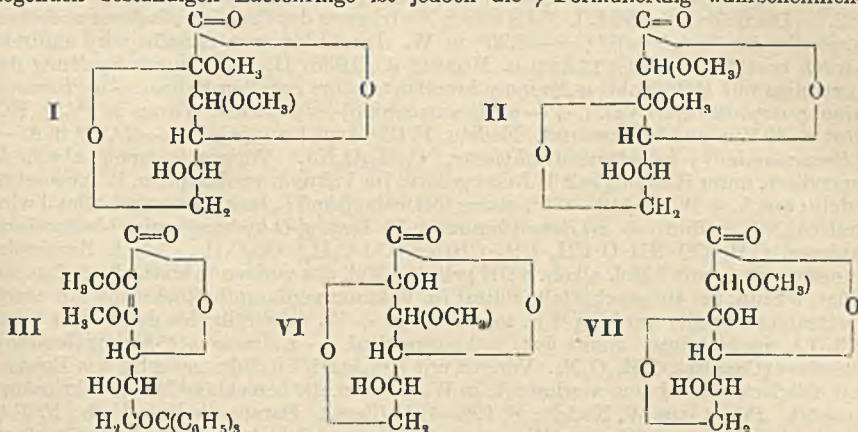
Peter P. T. Sah, *Stärke als ein Ausgangsmaterial für die Synthese von Vitamin C*. Ausgehend von Stärke hat Vf. *Vitamin C* auf dem folgenden Wege synthetisiert: Stärke → d-Zuckersäure → d-Zuckersäure-γ-lacton → l-Gulonsäure → l-Gulonsäure-γ-lacton (F. 180—181°) → l-Gulose → l-Gulosazon (F. 168°) → l-Gulose → 2-Keto-l-gulonsäure → 2-Keto-l-gulonsäuremethylester (F. 156°) → l-Ascorbinsäure. Ferner zeigt Vf., daß wahrscheinlich auch Lactose als Ausgangsmaterial für die Synthese von *Vitamin C* dienen kann; folgender Syntheseweg wird vorgeschlagen: Lactose → Schleimsäure → d,l-Galaktonsäure → l-Galaktonsäure → l-Galaktose → l-Galaktosephenylosazon → l-Galaktose → 2-Keto-l-galaktonsäure → 2-Keto-l-galaktonsäuremethylester → l-Ascorbinsäure. (Sci. Rep. Nat. Tsing Hua Univ. Ser. A. 3. 265—77. Dez. 1935. National Tsing Hua Univ.) CORTE.

F. Micheel und G. Bischoff, *Zur Kenntnis der 2,3-Dimethylascorbinsäure und der 2,3-Dimethylpseudoascorbinsäure*. Über die Konst. der durch Alkaliumlagerung aus 2,3-Dimethylascorbinsäure entstehenden 2,3-Dimethylpseudoascorbinsäure konnte in einer früheren Mitt. (C. 1935. II. 2382) keine endgültige Entscheidung erlangt werden. Neue Verss. machen Formel I (oder weniger gut das Isomere II) am wahrscheinlichsten. — 2,3-Dimethyl-5,6-isopropylidenascorbinsäure erwies sich für Modellverss. als ungeeignet, da sie mit verd. Alkali weitgehend zers. wird. — 2,3-Dimethyl-6-tritylascorbinsäure (III), deren Konst. durch Überführung in die bekannte 2,3-Dimethyl-5,6-di-p-nitrobenzoylascorbinsäure (IV) sichergestellt wurde, isomerisiert sich mit überschüssigem verd. Alkali zu einer Tritylverb. V. V ist nicht enantiomorph mit III; beide geben eine starke F.-Depression u. verschiedene Mono-p-nitrobenzoate. Für die nicht umkehrbare Isomerisation III → V gibt es nur unbefriedigende Erklärungsmöglichkeiten (Verschiebung des Lactonringes von 1,4 nach 1,5 oder Wanderung der Tritylgruppe). V liefert nach Abspaltung des Tritylrestes wieder IV; da V also keine Umlagerung in ein Deriv. der Dimethylpseudoascorbinsäure erfährt, muß das Hydroxyl am C⁶ an dieser Umlagerung beteiligt sein. — Dimethylpseudoascorbinsäure (auch nach Reinigung über ihr p-Nitrobenzoat) spaltet mit 0,1-n. HCl auf dem W.-Bad eine Methoxygruppe ab (nach der früheren Mitt. gelingt dies nicht beim p-Nitrobenzoat). Die entstandene Monomethylpseudoascorbinsäure (VI oder VII) reduziert FEHLING'sche Lsg. u. liefert mit p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin eine Monomethyldi-p-nitrobenzoylpseudoascorbinsäure (VIII). Für Dimethylpseudoascorbinsäure muß deshalb noch ein zweiter lactoartiger, am C² oder C³ angreifender Sauerstoffring angenommen werden. — Der zweite Angriffspunkt der Sauerstoffbrücke ist nach dem Umlagerungsvers. mit III C⁶; dies ergibt sich auch

*) Siehe auch S. 910 ff., 925, 931; Wuchsstoffe siehe S. 910.

***) Siehe auch S. 898, 916 ff., 925, 931, 1044, 1047, 1051.

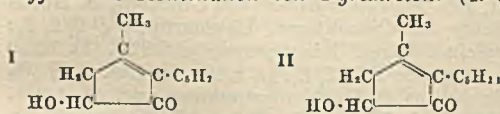
daraus, daß Dimethylpseudoascorbinsäure keine Tritelverb. liefert. Die Umlagerung der Dimethylascorbinsäure besteht also in einer Addition des C⁶-ständigen OH an die Doppelbindung. Formel I ist für Dimethylpseudoascorbinsäure wahrscheinlicher als die Furanosidstruktur II, die eine sehr leichte Abspaltung des glykosid. Methyls fordern würde. Auch wäre in diesem Falle ein Übergang von VII → 2-Methylascorbinsäure zu erwarten, der nicht beobachtet wurde. Neben den Formeln I, II, VI u. VII kommen event. auch noch die entsprechenden mit δ-Lactonringen in Frage; für die hier vorliegenden beständigen Lactonringe ist jedoch die γ-Formulierung wahrscheinlicher.



Versuche. III, C₂₇H₂₆O₆ (vgl. v. VARGHA, C. 1933. I. 2970). Nadeln (aus absol. A.), F. 159°. [α]_D²⁰ = +34,2° (Chlf.). — V, C₂₇H₂₆O₆. Man versetzt 170 mg III in der Kälte langsam mit 0,2-n. alkoh. NaOH. Derbe Krystalle (aus A.), F. 178°. [α]_D²⁰ = +34,6° (Chlf.). — p-Nitrobenzoat von III, C₃₄H₂₀O₉N. Aus III, p-Nitrobenzoylchlorid u. trockenem Pyridin. Krystalle (aus Bzl.-PAe.), F. 154°. [α]_D²⁰ = +24,3° (Chlf.). Die analoge Verb. aus V krystallisierte nicht. — VIII, C₂₁H₁₆O₁₂N₂, konnte nicht krystallin erhalten werden. (Liebigs Ann. Chem. 525. 66—73. 14/9. 1936. Göttingen, Allgem. chem. Univ.-Lab., u. Münster, Univ., Chem. Inst.)

ELSNER.

B. F. La Forge und H. L. Haller, Bestandteile von Pyrethrumblüten. 5. Betreffend die Konstitution von Pyrethron. (4. vgl. C. 1937. I. 166.) Für Pyrethron,

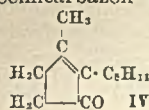
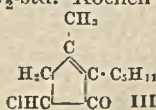
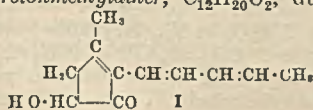


C₁₁H₁₄O₂, bzw. Tetrahydropyrethron, C₁₁H₁₆O₂, werden jetzt die Konst.-Formeln I bzw. II aufgestellt. Ersatz der OH-Gruppe von II durch Cl u. Red. des erhaltenen Cl-Deriv.

liefert äußerst wahrscheinlich das opt.-inakt. Dihydrojasmon, Semicarbazon, F. 176°. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1061. 5/6. 1936.)

BEHRLE.

B. F. La Forge und H. L. Haller, Bestandteile von Pyrethrumblüten. 6. Die Struktur von Pyrethron. (5. vgl. vorst. Ref.) Gegenüber den Angaben von STAUDINGER u. RUZICKA (Helv. chim. Acta 7 [1924]. 214) wird für Pyrethron die neue Zus. C₁₁H₁₄O₂ ermittelt u. die Konst. I vorgeschlagen u. ebenso für Tetrahydropyrethron die Konst. II (des vorst. Ref.). Beide sind besonders empfindliche u. schwer zu analysierende Verb. — Die Reindarst. von I u. II aus den Semicarbazonen mit K-Disulfat wird etwas geändert. — II hat [α]_D²⁰ = +11,9° (A.), während STAUDINGER u. RUZICKA (l. c.) —11,3° angeben. — Behandlung von dest. II mit Semicarbazid ergibt das Semicarbazon von akt. II, F. 196°, sowie das Semicarbazon von racem. II, F. 170°. Bei Spaltung von ersterem (F. 196°) mit K-Disulfatlg. bei 100° entsteht quantitativ racem. II. — Über die Semicarbazone dargestellte Präparate von I sind zweifellos Gemische, die mehr oder weniger inakt. Form enthalten. — Tetrahydropyrethronmethylether, C₁₂H₂₀O₂, durch 2½-std. Kochen von Semicarbazon von II



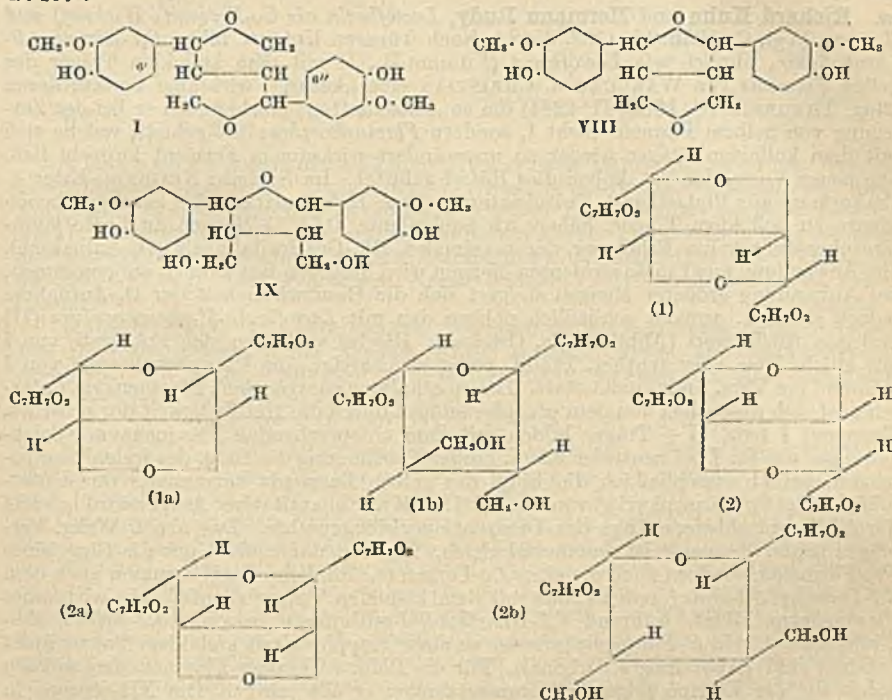
mit CH_3OH + etwas konz. H_2SO_4 , Kp._{0,35} 82°. — 3,5-Dinitrobenzoesäureester des Pyrethrolons, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$, F. 145°. — 5-Chlortetrahydropropyrettron, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{OCl}$ (III), aus akt. oder inakt. II mit SOCl_2 , Kp._{0,6} 97—100°. — Tetrahydropropyrettron (Dihydrojasmon), $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ (IV), aus III mit Zn u. Essigsäure, Semicarbazon, F. 176°; schon dargestellt von TREFF u. WERNER (C. 1933. II. 3571. 1935. I. 3427). (J. Amer. chem. Soc. 58. 1777—80. Sept. 1936. Washington, U. S. Dep. of Agriculture.) BEHRLE.

Matsunosuke Kitagawa, Untersuchungen über eine Diaminosäure, *Canavanin*. V. Synthese des Canalin. (IV. vgl. C. 1936. II. 1183.) Kurzer Bericht vgl. C. 1937. I. 62. — Die früher (C. 1934. I. 3349) durch Hydrierung des Canalin erhaltene α -Amino- γ -oxybuttersäure zeigt $[\alpha]_D^{14} = -8,20^\circ$ in W. Ihre Bldg. aus Canalin wird indirekt dadurch bestätigt, daß GULLAND u. MORRIS (C. 1935. II. 1559) durch Spaltung des Canavanins mit HBr inakt. α -Amino- γ -brombuttersäure erhalten haben. — α -[Benzoylamino]- γ -oxybuttersäure vgl. l. c. — α -[Benzoylamino]-butyrolacton. Vorige in 1°/ig. HCl gelöst u. 30 Min. auf 70° erwärmt. Nadeln, F. 139° (vgl. l. c.), $[\alpha]_D^{17} = -27,99^\circ$ in A. — α -[Benzoylamino]- γ -jodbuttersäureäthylester, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{NJ}$. Voriges in wenig absol. A. suspendiert, unter Kühlung mit HJ-Gas gesätt., im Vakuum verdampft u. W. zugesetzt. Nadeln; aus A. + W., F. 119—120°, etwas lösl. in heißem W., lackmusneutral. Das J wird durch AgNO_3 gefällt. — α -[Benzoylamino]- γ -[N-benzoyl-O-hydroxylamino]-buttersäureäthylester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. 1 Mol. Benzhydroxamsäure in A. mit 1 Mol. alkoh. KOH gelöst, 1 Mol. des vorigen in konz. alkoh. Lsg. zugefügt, 6 Stdn. bei 40° geschüttelt, Filtrat im Vakuum verdampft, Rückstand mit absol. A. extrahiert, wieder verdampft u. so oft aus A. + W. umgefällt, bis das Filtrat keine FeCl_3 -Rk. mehr zeigte. Nicht fest, lackmusneutral. — α -Amino- γ -[O-hydroxylamino]-buttersäure (Canalin), $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$. Vorigen mit 10°/ig. HCl 3 Stdn. gekocht, von Benzoesäure filtriert, im Vakuum verdampft, in W. gelöst u. die berechnete Menge Pikrinsäure zugesetzt. Pikrat, aus W. Nadeln, F. 193—194° (Zers.). Daraus die freie Verb., F. 214° (Zers.), $[\alpha]_D^{19} = -8,03^\circ$ in W. — α -[N-Benzoyl-O-hydroxylamino]-propionsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$. 1 Mol. Benzhydroxamsäure, 2 Moll. KOH u. 1 Mol. α -Brompropionsäureäthylester in A. 1 Tag stehen gelassen, Filtrat im Vakuum verdampft, mit 80°/ig. A. extrahiert, Lsg. mit H_2SO_4 schwach angesäuert, Filtrat wieder verdampft u. Ä. zugefügt. Krystallin. sehr hygroskop., kongosauer. Gibt keine JAFFESCHE Rk. — α -[O-Hydroxylamino]-propionsäurehydrochlorid, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{NCl}$. Vorige mit 5°/ig. HCl 50 Min. auf 100° erhitzt, Filtrat von Benzoesäure im Vakuum verdampft, mit absol. A. extrahiert, Lsg. zum Sirup eingeengt u. Ä. zugefügt. Nadeln, F. 168° (Zers.), kongosauer. Reduziert nicht FEHLINGSsche Lsg.; gibt JAFFESCHE Rk. (J. Biochemistry 24. 107—12. Juli 1936. Fukuoka [Japan], Univ. [Orig.: engl.]) LINDENBAUM.

Dorothy Crowfoot und **H. Jensen**, Das Molekulargewicht von *Cinobufagin*. Durch röntgenograph. Best. des Mol.-Gew. wurde für *Cinobufagin*, Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$; D. 1,261, die Zus. $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_6$; für *Acetylcinobufagin*, Raumgruppe $C 2 2 2_1$, D. 1,229 die Zus. $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_7$ u. für *Cinobufagin*, Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$, D. 1,280, die Zus. $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_6$ ermittelt, während früher für *Cinobufagin* die Zus. $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_6$ angenommen war. (J. Amer. chem. Soc. 58. 2018—19. 9/10. 1936. Oxford [England], Univ.; Baltimore [Md.], JOHNS HOPKINS Univ.) BEHRLE.

Holger Erdtman, Die Konstitution der Harzphenole und ihre biogenetischen Zusammenhänge. 3. u. 4. Mitt. (2. vgl. C. 1935. I. 2994.) 3. Die Konstitution der aromatischen Gruppen im *Pinoresinol*. Mittels Ausbeutebest. an einigen Abbauprod. wurde die Konst. der arom. Gruppen im *Pinoresinol*, dem in der 2. Mitt. als wahrscheinlichste Struktur I zugeschrieben wurde, festgelegt. — *Pinoresinoldiäthyläther*, $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_8$ (II), aus *Pinoresinolkalium* in alkoh. Suspension durch 4-std. Kochen mit Äthyljodid oder bequemer aus I mit Diäthylsulfat u. NaOH, Prismen (aus verd. Essigsäure), F. 122—123°, $[\alpha]_D^{21} = +62,0^\circ$ (Chlf.; 0,2 g zu 2 ccm). — 6',6''-Dibrompinoresinoldiäthyläther, $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{Br}_2$ (III), aus II mit Br in Chlf., Nadeln (aus Eg.), F. 143—144°; $[\alpha]_D^{21} = -59,6^\circ$ (Chlf.; 0,1 g zu 2 ccm). — Oxydation von II mit KMnO_4 in W. liefert 35°/o an *Vanillinsäureäthyläther*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$, F. 195°. — 6-Bromvanillinäthyläther, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Br}$ (IV), aus *Vanillinäthyläther* (2,4-Dinitrophenylhydrazon, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_4$, rotbraune Blättchen aus Eg., F. 213—215°) mit Br in Eg., Nadeln (aus Eg. oder Ä.), F. 111—112°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_4\text{Br}$, rote Nadeln, F. 246—248°. — 6-Bromvanillinsäureäthyläther, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Br}$ (V), aus IV mit KMnO_4 in W., Krystalle (aus Eg.), F. 171—172°. — 5-Brom-4-nitroguajacoläthyläther, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NBr} = (\text{CH}_3 \cdot \text{O}) (1) \cdot (\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}) (2) \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot (\text{NO}_2) (4) \cdot \text{Br} (5)$ (VI), durch wenige Min. langes Erhitzen von IV oder V mit konz. HNO_3 , gelbliche Krystalle (aus Methylalkohol), F. 122—123°; entsteht

in 18% Ausbeute beim Erwärmen von II mit konz. HNO₃ (D. 1,41). — Behandeln von II mit Salpetersäure (D. 1,41) u. Eg. führt zu *Dinitropinoresinoldiäthyläther*, C₂₄H₂₈O₁₀N₂ (VII), gelbe Nadeln (aus Eg.), F. 195—196°, u. 62% der Theorie an *4-Nitroguajakoläthyläther*, C₉H₁₁O₄N, gelbe Krystalle (aus Methylalkohol), F. 85—86°. — Abbau von II oder VII mit konz. HNO₃ nach dem bei Pinoresinoldimethyläther (2. Mitt.) angewandten Verf. liefert in 65 bzw. 75% der Theorie *4,5-Dinitroguajakoläthyläther*, C₉H₁₀O₆N₂, F. 150°.



4. *Über die molekulare Symmetrie des Pinoresinols und des Eudesmins.* Der symm. Bau des Pinoresinols, dem neben Formel I auch VIII entspricht, wurde dadurch bewiesen, daß aus *Pinoresinolmethylätherbenzoat*, C₂₈H₂₈O₇, Prismen (aus Aceton), F. 110 bis 111°, u. *Pinoresinoläthylätherbenzoat*, C₂₉H₃₀O₇, Prismen, F. 121—122°, durch Entbenzoylierung mit NaOH in sd. A. u. Alkylierung mit Dialkylsulfat derselbe *Pinoresinolmethylätheräthyläther*, C₂₃H₂₈O₈, Krystalle (aus Methylalkohol), F. 75—76°; $[\alpha]_D^{25} = +100^\circ$ (Bzl.; 50 mg zu 2 cm), erhalten wurde. Die beiden Benzoate waren gebildet aus (nicht isoliertem) Pinoresinolmonomethyl- bzw. -monoäthyläther u. in mühsamer Fraktionierung aus dem neben ihnen noch Pinoresinoldibenzoat u. Pinoresinoldimethyl- bzw. -diäthyläther enthaltenden Gemischen gewonnen worden, die bei der Alkylierung des Pinoresinols mit zur völligen Alkylierung ungenügenden Mengen Dimethyl- bzw. Diäthylsulfat entstanden u. nach SCHOTTEN-BAUMANN benzoyliert waren. Nitrierung des aus beiden Benzoaten erhaltenen Pinoresinolmethyläthyläthers in Eg. lieferte denselben *Dinitropinoresinolmethylätheräthyläther*, C₂₃H₂₆O₁₀N₂, gelbe Nadeln (aus Eg. + Methylalkohol), sinterten bei langsamem Erhitzen bei 176—179°, wurden dann anscheinend wieder fest, um bei 183—184° wieder scharf zu schm. (vielleicht infolge Dimorphie); $[\alpha]_D^{25} = -122^\circ$ (Chlf.; 50 mg zu 2 cm). — Es werden die für *Pinoresinol* möglichen Konfigurationen der akt. Formen erörtert. Nach Struktur I sind 1 u. 2 möglich, nach Struktur VIII sind es 1a u. 2a. Nach entsprechenden Überlegungen ergibt sich für *Olivil* (IX) entweder die Konfiguration 1b, die mit 1 u. 1a konformativ übereinstimmt, oder 2b, die mit 2 u. 2a stereochem. zusammenhängt. Da *Eudesmin* der opt. Antipode des Pinoresinoldimethyläthers ist, gelten die obigen Darlegungen auch für das Eudesmin. (Svensk kem. Tidskr. 48. 230—35. 236—41. Okt. 1936. Stockholm, Univ.)

BEHRLE.

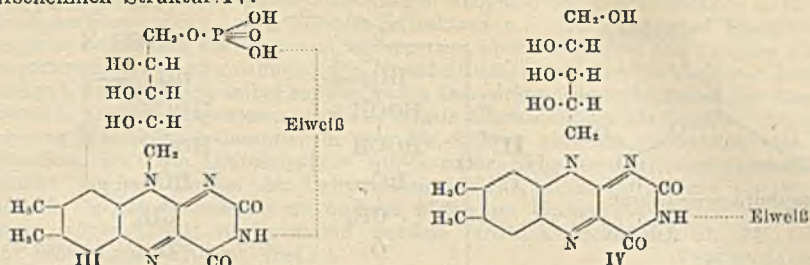
E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₂. Enzymologie. Gärung.

James B. Sumner, *Enzyme*. Übersicht der im Jahre 1934 erschienenen Arbeiten über Enzyme. (Annu. Rev. Biochem. 4. 37—58. 1935. Ithaca, New York, Cornell Univ.) HESSE.

* Richard Kuhn und Hermann Rudy, *Lactoflavin als Co-Ferment; Wirkstoff und Träger*. (Vgl. C. 1936. II. 1182. 2548.) Nach früheren Unterss. bildet 6,7-Dimethyl-9-l-araboflavin, ähnlich wie Lactoflavin (Vitamin B₂, I) mit dem kolloiden Träger des gelben Ferments von WARBURG u. CHRISTIAN eine „katalyt. wirksame Verb.“, deren Bldg. THEORELL (C. 1935. II. 2224) um so „rätselhafter“ erschien, als er bei der Zerlegung von gelbem Ferment nicht I, sondern Flavinphosphorsäure erhielt, welche sich mit dem kolloiden Träger wieder zu unverändert wirksamem Ferment kuppeln ließ. Die neuen Verss. der Vff. haben dies Rätsel gelüftet. Im System: NEUBERG-Ester + Co-Ferment aus Blutzellen + Zwischenferment aus Hefe bewirken, bei einer gegebenen Menge an kolloidem Träger, höhere als äquivalente (0,64%) Mengen an Lactoflavinphosphorsäure keine Erhöhung der maximalen Rk.-Geschwindigkeit (O₂-Aufnahme). Bei Anwendung von I in äquivalenten Mengen wird hingegen fast kein O₂ aufgenommen, bei Anwendung größerer Mengen steigert sich die Geschwindigkeit der O₂-Aufnahme jedoch stetig u. erreicht schließlich nahezu den mit Lactoflavin-5'-phosphorsäure (II) erzielten Höchstwert (Abbildung s. Original). Hierbei verhalten sich Präparate von I aus Milch, Hefe oder synthet. Prodd. völlig gleichartig; eine Phosphorylierung von I während des Verss. findet nicht statt. Das so erhaltene phosphorfreie Flavinenzym unterscheidet sich wesentlich von dem phosphorhaltigen durch die Haftfestigkeit der prothet. Gruppen: I bzw. II + Träger bilden mit dem entsprechenden Flavinenzym Gleichgewichte, das für I bei neutraler Rk. u. großer Verdünnung die Bldg. der freien Komponenten, bei II ausschließlich die Bldg. des gelben Ferments bevorzugt. Der Unterschied in der Co-Fermentwrkg. von I u. II ist somit nur quantitativer Art; er wird bewirkt durch die verschiedene Lage der Dissoziationsgleichgewichte. Das absol. Wrkg.-Vermögen beider Fermente ist annähernd gleich. I besitzt daher nicht nur die Eig. eines Pro-Ferments, sondern auch die eines Co-Ferments. Ähnliche Eig. kommen auch dem 6,7-Dimethyl-9-l-araboflavin zu, das mit dem kolloiden Träger ebenfalls ein wirksames Flavinenzym bildet, während 6,7-Dimethyl-9-d-araboflavin, sowie 3,6,7-Trimethyl-9-d-riboflavin u. sein 5'-Phosphorsäureester zu einer Kupplung mit kolloidem Träger nicht befähigt sind (Abbildung s. Original). Für die Bldg. wirksamer Flavinenzyme müssen daher für die Flavine folgende Voraussetzungen erfüllt sein: 1. Die NH-Gruppe in 3-Stellung muß frei sein. 2. Die OH-Gruppe in 2'-Stellung muß bei der üblichen Schreibweise nach links zu stehen kommen. 3. Es dürfen nicht alle Hydroxyle verestert sein. 4. Die beiden 6,7-ständigen Methylgruppen dürfen nicht gleichzeitig in Wegfall kommen. 5. Die Veresterung mit Phosphorsäure ist für die katalyt. Wrkg. nicht notwendig, für die Haftfestigkeit der Flavine am kolloiden Träger jedoch bedeutungsvoll. (Daneben hat sich gezeigt, daß 6,7-Dimethylflavin-9-d-ribosid, das sich von I nur durch den Mindergeh. von 2 H-Atomen unterscheidet, nicht kupplungsfähig ist.) In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen stehen die Befunde im Tierverss. (Wachstum B₂-frei ernährter Ratten). 1. Flavine mit besetzter 3-Stellung sind ohne Wachstumswrkg. 2. Konst. u. Konfiguration der OH-haltigen Seitenkette haben qualitativ den gleichen Effekt auf das Wachstum wie im Kupplungsverss. [Die von v. EULER, KARRER u. MALMBERG mitgeteilte Wachstumswrkg. von 6,7-Dimethyl-9-d-araboflavin (C. 1936. I. 1630) konnte von Vff. u. von JANSEN (Amsterdam) nie beobachtet werden.] 3. Tetraacetylactoflavin ist im Tierverss. wohl deswegen wirksam, weil es im Organismus leicht Hydrolyse zu I erleidet. (6,7-Dimethylflavin-9-d-ribosid ist sowohl bei peroraler, als auch bei interperitonealer Verabreichung im Tierverss. unwirksam.) 4. Flavine mit unsubstituiertem Bzl.-Kern zeigen keine Wachstumswrkg. 5. Veresterung von I in 5'-Stellung mit Phosphorsäure ist ohne Einfluß auf die Wachstumswrkg.; I, II u. gelbes Ferment erzielen bei täglicher Verabreichung von 7—8 γ Farbstoff (C₁₇H₂₀N₄O₆) eine Gewichtszunahme von 40 g in 30 Tagen. — Die nahe Beziehung zwischen katalyt. Wirksamkeit u. Wachstumswrkg. gibt die Möglichkeit, innerhalb kurzer Zeit über die biol. Wirksamkeit eines synthet. Flavins weitgehend Aufschluß zu erhalten. — Die Strukturformel des gelben Ferments wird nach den vorliegenden Unterss. am besten durch das von KUHN u. BOULANGER (C. 1936. II. 1944) u. von RUDY (C. 1936. II. 2747) vorgeschlagene Formel-

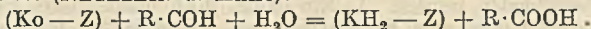
bild III wiedergegeben; das aus I u. kolloidem Träger gebildete Flavinenzym besitzt wahrscheinlich Struktur IV.



Versuche. Darst. des kolloiden Trägers nach THEORELL (l. c.) aus Hefe der Löwenbrauerei München. Darst. der 6,7-Dimethyl-9-d-riboflavinschwefelsäure durch Einw. von Chlorsulfonsäure in Pyridin auf I. Dieser Ester wandert bei $\text{pH} = 7,2$ anod. wie II, u. besitzt ebenfalls eine deutliche Co-Fermentwrkg. (Einzelheiten über die Verss. der Methylenblaufärbung u. Sauerstoffaufnahme s. Original.) (Ber. dtseh. chem. Ges. 69. 2557—67. 4/11. 1936. Heidelberg, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. medizin. Forsch., Inst. f. Chemie.)

VETTER.

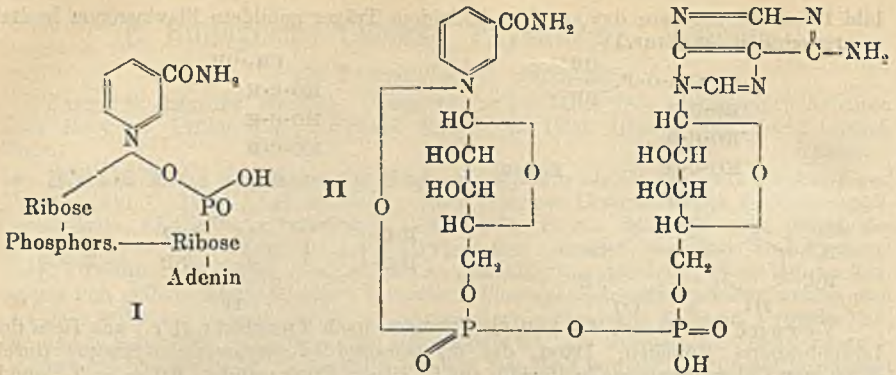
Hugo Theorell, Die physiologische Reoxydation des reduzierten gelben Ferments. Das Dihydro-Co-Ferment der Atmung (KoH_2) entsteht physiol. aus dem Co-Ferment durch Red. nur, wenn es mit dem Zwischenferment (Z) zu einer reversibel dissoziablen Verb. gekuppelt ist (NEGELEIN u. HAAS):



Die Verb. $\text{KoH}_2 - \text{Z}$ ist verhältnismäßig schwer oxydabel — Methylenblau u. mol. O_2 wirken nicht — dagegen ist das gelbe Ferment (F) imstande, das $\text{KH}_2 - \text{Z}$ nach folgender Gleichung zu oxydieren: $\text{F} + (\text{KoH}_2 - \text{Z}) = \text{FH}_2 + (\text{Ko} - \text{Z})$. Auch das Cytochrom c ist unter Vermittlung von F fähig, die Verb. $\text{KH}_2 - \text{Z}$ zu oxydieren. Hierin liegt eine Stütze, daß die physiol. Funktion von F gerade in der Dehydrierung des Dihydro-Co-Ferments bzw. der Dihydro-Cozymase besteht. Zur Prüfung der Frage nach der physiol. Oxydationsweise der Leukoverb. FH_2 wurden die kinet. Beziehungen zwischen mol. O_2 , dem Atmungsfermentsyst. von WARBURG u. CHRISTIAN u. dem Cytochrom c untersucht. Dabei zeigte es sich, daß unter den in den Gewebszellen physiol. herrschenden O_2 -Partialdrucken die Reoxydation des gelben Ferments durch O_2 verhältnismäßig sehr klein sein muß, so daß durch F physiol. fast gar kein H_2O_2 gebildet wird. Im Gegensatz dazu ist der von Cytochrom c oxydierte Anteil des FH_2 bei kleinen O_2 -Partialdrucken groß. Es scheint daher, daß das gelbe Ferment physiol. als ein Zwischenglied zwischen Cytochrom u. Co-Ferment-(Cozymase)-Zwischenfermentkomplex wirken kann. Es zeigte sich ferner, daß man in Hefesuspensionen (Bäckerhefe), die so lebhaft atmen, daß die Cytochrombande $550 \text{ m}\mu$ auch in durchströmendem O_2 nicht zum Verschwinden gebracht werden kann, nach HCN-Vergiftung die aerob u. anaerob verschied. Durchlässigkeit an der Bande des gelben Ferments nachweisen kann. Der Vers. beweist nicht, daß das gelbe Ferment physiol. mit dem Fermenteisensyst. nichts zu tun haben könnte; er beweist aber, daß nur ein Teil der Zellatmung über das gelbe Ferment geht, u. zwar ungefähr soviel, wie nach Blausäurevergiftung übrigbleibt. Nach der HCN-Vergiftung ist die Atmung so klein, daß es nun möglich ist, die Suspension mit O_2 zu sättigen: Danach ist die direkte Reoxydation des F durch O_2 hinreichend, u. die Bande des oxydierten gelben Ferments erscheint. — Weitere Möglichkeiten für die physiol. Funktion des gelben Ferments werden erörtert. (Biochem. Z. 238. 317—28. 12/12. 1936. Stockholm, Karolin. Inst., Chem. Abt.)

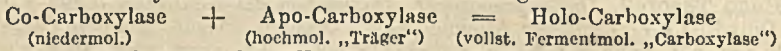
WEIDENHAGEN.

F. Schlenk und H. v. Euler, Cozymase. Die Best. des Basenäquivalents höchst gereinigter Cozymase ($\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_7\text{P}_2\text{O}_{14}$) zeigte in Übereinstimmung mit der elektrometr. Titration, daß das Cozymasemol. einbas. ist. Bei Besprechung der möglichen Formeln wurde von den Vff. zunächst (I) in Betracht gezogen unter Hinweis darauf, daß die freie Hydroxylgruppe noch verestert sein kann. Nur bei solcher Annahme steht Formel I mit den Titrationsergebnissen in Einklang. Weiterhin wird jetzt auch Formulierung II als Arbeitshypothese in Betracht gezogen, obwohl die sehr erhebliche Stabilität der Dihydro-Cozymase gegen Alkali dagegen zu sprechen scheint. Eine ausführliche Be-



gründung der Formel sowie die Beschreibung der Reindarst. der Cozymase wird in Aussicht gestellt. Die Summenformel $C_{21}H_{29}O_{15}N_3P_2$ steht mit obigen Befunden nicht im Einklang. (Naturwiss. 24. 794—95. 11/12. 1936. Stockholm, Biochem. Inst.) WEID.

H. Albers und A. Schneider, *Über die Cofermentsysteme der Carboxylase*. Der Aufbau des Carboxylasomol. wird durch die Gleichung:



beschrieben. Nach Verss. der Vff. müssen zwei Co-Fermentsysteme der carboxylat. Spaltung unterschieden werden. 1. Ein chem. noch unbekanntes Co-Ferment bildet mit der Apocarboxylase eine Holo-carboxylase, deren Wrkg. offenbar von anorgan. Phosphat, nicht aber von Mg-Ionen beeinflusst wird. 2. Die in der Hefe vorkommende t-Adenylsäure vermag ebenfalls als Co-Ferment zu fungieren, jedoch wirkt dieses Holofermentsyst. nur bei Ggw. von anorgan. Phosphat; Mg-Ionen sind von Einfluß. Die Adenylsäure kann durch alkalibehandelte, gärungsink. Cozymase ersetzt werden. Die intakte Cozymase ist unwirksam. Co-Ferment I aktiviert die Brenztraubensäuregärung in wesentlich kleineren Mengen als die t-Adenylsäure. Aus Analogiegründen zu den bekannten Adenylsäure-Co-Fermentsystemen wird die Adenylsäure aber als Co-Ferment u. nicht als Teil eines Substratsyst. angesprochen. — Beide Holofermente werden von dem entstehenden Acetaldehyd gehemmt. Diese Hemmung kann durch Glucosezugabe zum Teil aufgehoben werden, ohne daß Glucose mitvergoren wird. Möglicherweise muß als eigentlich carboxylat. zerfallendes Mol. bei der Aktivierung mit Adenylsäure u. Phosphat ein phosphoryliertes Brenztraubensäurehydrat angenommen werden, das durch die übermäßige Belastung eines C-Atoms mit sauren Gruppen spontan CO_2 abspaltet. (Naturwiss. 24. 794. 11/12. 1936. Hannover, Techn. Hochsch., Inst. f. organ. Chem.) WEIDENHAGEN.

M. Damodaran und K. Ramakrishnan Nair, *Aminosäuredehydrogenasen in keimenden Sämlingen*. Mit Hilfe der THUNBERG-Meth. wurden die Entfärbungszeiten von Methylenblau durch Sämlingsextrakte bei Ggw. einer Reihe von Aminosäuren geprüft. Als solche kamen zur Unters.: *Glycin*, *l(+)-Alanin*, *l(-)-Leucin*, *l(-)-Histidin*, *l(-)-Tyrosin*, *l(-)-Asparaginsäure* u. *l(+)-Glutaminsäure*. Die Pflanzenextrakte wurden durch Zerkleinern u. Ausziehen von 2 Tage alten Sämlingen mit 0,87%ig. Dinatriumphosphat erhalten. Nur Glutaminsäure u. Alanin hatten einen beschleunigenden Einfl. auf die MB-Entfärbung. Die Existenz einer spezif. Dehydrogenase für Alanin ist noch unsicher. Auch die Dehydrogenase für Glutaminsäure wurde nur in einer Reihe von Spezies, z. B. *Phaseolus mungo*, *Ph. radiatus* u. *Pisum sativum* gefunden. Das pH -Optimum liegt bei $pH = 7,8$, unterhalb 5,8 ist die Aktivität verschwunden. Manometr. Verss. zeigten, daß dieses Enzym auch imstande ist, Glutaminsäure in Ggw. von mol. O_2 zu oxydieren. (Current Sci. 5. 134. Sept. 1936. Chepank, Madras, Univ., Biochem. Labor.) WEIDENHAGEN.

Torsten Thunberg, *Über das Vorkommen einer kräftigen Ameisensäuredehydrogenase in Samen von Phaseolusarten*. Durch Extraktion von Samenpulver verschied. Phaseolusarten mit geeigneten Phosphatmischungen kann man eine Lsg. erhalten, die eine Anzahl von Dehydrogenasen, darunter Ameisensäure- oder Formiccodehydrogenase enthält. Gewisse trop. Phaseolusarten liefern unter gleichen Vers.-Bedingungen die stärkste Ameisensäuredehydrogenase. Von den europäischen Arten ist *Ph. multi-*

florus am geeignetsten. Die Samen dieser Art enthalten noch eine Angabe anderer Dehydrogenasen, die gegenüber 1-Äpfelsäure, Äthylalkohol, Glutaminsäure u. Hexosephosphorsäure spezif. sind. Durch Extraktion mit gut gepufferten Phosphatlsgg. von $pH = 6$ läßt sich die Formicodehydrogenase aber weitgehend frei von den übrigen Dehydrierungsenzymen gewinnen. Die Ursache dieses abweichenden Verh. des Ameisensäuresyst. wird erörtert, wobei auf die boiden Dehydrierungsmöglichkeiten des Ameisensäuremol. u. -ions hingewiesen wird. — Wurde Glutaminsäure als Donator eingesetzt, trat eine allmähliche Gasentw. in den Rk.-Röhren auf, die vermutlich eine CO_2 -Abspaltung ist. Die Glutaminsäure würde unter Bldg. von α -Ketoglutarsäure desaminiert werden, die bei der Dehydrierung in CO_2 u. Bernsteinsäure zerfällt. Die Rolle der α -Ketoglutarsäure als äußerst wirksamer Wasserstoffdonator ist vom Vf. bereits früher (1921) nachgewiesen worden. (Skand. Arch. Physiol. 74. 16—26. Juni 1936. Lund, Physiol. Inst.)

WEIDENHAGEN.

T. Thunberg, *Zur Frage des Vorkommens einer Amyloddehydogenase in Gurkensamen*. Phosphateextrakte von Gurkensamen enthalten eine Dehydrogenase mit der Fähigkeit, lösl. Stärke, Glykogen u. Dextrin direkt oder indirekt als Donatorsubstanzen zu verwenden. Die Wrkg. ist bei den Samen von *Cucumis sativus* am stärksten, sie ist aber auch bei einer Reihe anderer Cucurbitaceen vorhanden. Die meisten Sorten ergaben dagegen ein negatives Resultat. Als Prüfmeth. diente die „THUNBERG-technik“. Dabei wurde durch die genannten Stoffe der Polysaccharidgruppen eine wesentliche Verkürzung der Entfärbungszeit von Methylenblau oder eines anderen geeigneten Redoxindicators beobachtet. Die Wrkg. ist nicht auf red. Spaltprodd. der Polysaccharide zurückzuführen, da diese überhaupt keine Donatorwrkg. für Gurkensamenextrakt besitzen. Die Phosphorylierungsprodd. besitzen zwar eine solche Wrkg., es ließ sich aber zeigen, daß die phosphorylierten Zucker gegenüber der Vergiftung durch Halogenfettsäuren empfindlicher sind als die ursprünglichen Polysaccharide. Bei geeigneter Giftkonz. kann man ein enzymat. Syst. erhalten, in dem ein Stoff der Stärkegruppe seine Wrkg. als Donator unverändert beibehält, während die Phosphorylierungsprodd. diese Eig. nicht mehr haben. Die Polysaccharide wirken als direkte H_2 -Donatoren, ohne erst in Hexosephosphorsäuren gespalten zu werden. Der Gurkensamenextrakt enthält also eine *Amyloddehydogenase*. (Skand. Arch. Physiol. 74. 1—15. Juni 1936. Lund, Physiol. Inst.)

WEIDENHAGEN.

Ken Watanabe, *Citricodehydrase aus Wassermelonensamen*. Die geschälten Samen werden einmal mit 0,87%ig. Lsg. von K_2HPO_4 extrahiert. Erhöhung der Temp. beschleunigt die Rk.; bei 60° erfolgt Zerstörung des Enzyms. Indigodisulfonat kann als H_2 -Acceptor dienen. Samen von Wassermelonen, insbesondere der Sorte „Koëti“, zeigen höhere Citricodehydrasewrkg. als Gurkensamen. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 12. 136. Okt. 1936. Taihoku, Kaiserl. Univ. [Nach dtsch. Ausz. ref.] HESSE.

Ludwig Reichel und Werner Reinmuth, *Über Wirkungsbedingungen und Spezifität der Ricinuslipase*. Im Zusammenhang mit Verss. über den Fettstoffwechsel wurde ein Trockenpräparat von *Ricinuslipase* (WITTE) untersucht. pH -Optimum = 4,7—5,0 bei 20° in Luft. Das Optimum der Anfangsgeschwindigkeit der Hydrolyse liegt bei einer *Trioleinkonz.* von $1/315$ -mol. Der Umsatz ist in weiten Grenzen von der Fermentmenge unabhängig. Destruktiontemp. bei $pH = 4,9$ 42,3°. Nicht gespalten werden *Salicylsäurephenylester*, *p-Oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure*, *Cholesterinester der Benzoesäure*. *Ölsäure u. Stearinsäure*. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 244. 78—80. 24/10. 1936. Karlsruhe, Techn. Hochschule.)

BERSIN.

K. H. Bauer und K. Brunner, *Zur Kenntnis der Fermente des Milchsaftes in Lactuca virosa*. II. Mitt. über *Lactucarium*. (I. vgl. C. 1929. II. 2209.) Der durch Anritzen junger Pflanzen vor der Blüte gewonnene Milchsaft, dessen Eigg. beschrieben werden, enthält eine Tyrosinase u. eine Laccase. *Lactucarium* des Handels zeigt verschied. Aussehen. Sofortige Aufnahme in A. würde Pilzwachstum u. Schädigung von Inhaltstoffen durch Oxydasewrkgg. verhindern. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 77. 598—601. 24/9. 1936. Leipzig.)

DEGNER.

F. F. Nord, *Über die Dehydrierungsleistungen von Fusarium lini B.* Vf. hat früher (C. 1936. II. 103/09) nachgewiesen, daß das Enzymsyst. lebender Zellen von *Fusarium lini* Hexosen u. Pentosen zu vergären, bzw. zu phosphorylieren vermag, ohne daß dieser Vorgang durch eine Veresterung von anorgan. Phosphat zwangsläufig eingeleitet werden müßte. Bei Unters. der Leistungen der Dehydrasen dieses Syst. ergab sich, daß sowohl Polyvinylalkohol als auch A. unter Durchlaufen der Essigsäurestufe glatt zu CO_2 oxydiert werden, wobei die CH_3COOH zunächst über die Bernsteinsäure einer-

seits in Milchsäure, andererseits in Weinsäure übergeführt wird. Auch die Bernsteinsäure läßt sich, ohne die n. enzymat. Verknüpfung des Stoffwechsels der lebenden Zelle zu unterbrechen, ohne Unterbrechung der Rk.-Kette oder Einschaltung spezif. Hemmungs- oder Abfangmittel usw. anhäufen u. kann, bei Verwendung von älteren Pilzdecken nach 4, bei neuen Decken noch nach 10 Tagen nachgewiesen werden. Auf diese Tatsache wird bes. deshalb hingewiesen, weil in jüngster Zeit mißverständliche Überzeugungen aufgetaucht sind, nach welchen z. B. jedes Zwischenprod. in der lebenden Zelle ebenso rasch wieder umgesetzt wird, wie es entsteht. Überdies ist dieser Ansicht das Gesetz von BLACKMAN (vgl. NORD, C. 1935. I. 2685) entgegenzuhalten, nach welchem, bes. bei ineinandergreifender Rk.-Folge, der Ablauf biochem. Rkk. von der langsamsten Teilrk. abhängt. (Naturwiss. 24. 763. 27/11. 1936. Berlin, Univ.) HESSE.

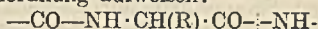
N. Prosskurjakow, Aktivität der Glycerophosphatase aus dem Mycel von *Aspergillus oryzae* verschiedenen Alters. Untersucht wurde die Beziehung zwischen dem Spaltvermögen für Glycerophosphate unter Bldg. mineral. Phosphate u. dem Alter des Mycels von *A. oryzae*. *A. oryzae* wurde in einem Glucose, Pepton u. Mineralsalze enthaltenden Medium kultiviert, das Mycel nach 4—35 Tagen entfernt, gewaschen, bei 35° getrocknet u. mit Glaspulver zerrieben. Das Material wurde mit W. bei 37—38° 1,5 Stdn. behandelt, das klare Filtrat zum Substrat, bestehend aus einer 0,5—1%ig. Lsg. von K- oder Na-Glycerophosphat, gegeben u. auf $p_H = 5,6$ mit Essigsäure + Acetatgemisch nach VALROLE eingestellt. Das Gemisch wurde 21 Stdn. bei 37—38° (unter Toluolzusatz) gehalten. Der mineral. P wurde nach EMBDEN, in der Modifikation des Vf. (C. 1934. II. 3992), bestimmt. In der Vers.-Periode von 21 Tagen nahm die Aktivität der Glycerophosphatase mit zunehmendem Alter des Mycels ab, bis auf $\frac{1}{5}$ der Vollaktivität, welche im 4 Tage alten Mycel vorhanden war. Die relative Aktivität der Glycerophosphatase nahm dagegen zu mit dem Alter des Mycels. Der Spaltvorgang kam zum Stillstand, nachdem der anorgan. P 48% des Gesamt-P betrug. Die klaren Filtrate behalten unter sterilen Bedingungen bei 20° 3—17 Tage ihre Aktivität. (Microbiol. [russ.: Mikrobiologija] 5. Nr. 1. 32—39. 1936.) SCHÖNFELD.

Eugen Bamann und Walter Salzer, Die „Phosphatase“ aus *Aspergillus oryzae*, ein Gemisch isodynamer Phosphoesterasen. 1. Abhandlung zur Kenntnis der pflanzlichen Phosphatasen. Die Unters. wurde ausgeführt mit zwei Proben von „undiluted“ Takadiastase der Chem. Fabr. PARKE, DAVIS & CO., London, u. mit je einer Probe festem u. fl. Luizym der Pharmaz. chem. Fabrik LUITPOLD-WERKE in München. Alle 4 Präpp. verhielten sich in bezug auf die Abhängigkeit ihrer phosphat. Wrkg. von der $[H^+]$ gleich, wenn die Vers.-Ansätze mit Citrat gepuffert waren. Die optimale Wrkg. lag sowohl gegenüber α - als auch gegenüber β -Glycerinphosphorsäure bei $p_H \sim 4,1$. Ohne Citration im Vers.-Ansatz war die Umsatzgeschwindigkeit erheblich herabgesetzt. Durch die Meth. der selektiven Inaktivierung wurde nachgewiesen, daß eine zweite Phosphoesterase mit dem p_H -Optimum 6,2 vorhanden ist, die mengenmäßig gegenüber der bei $p_H \sim 4$ wirksamen wesentlich zurücktritt. Das in der unvorbehandelten Takalsg. hauptsächlich in Erscheinung tretende Enzym ($p_H = 4$) spaltet die β -Glycerinphosphorsäure rascher, die Phosphoesterase ($p_H = 6,2$) dagegen bevorzugt die α -Glycerinphosphorsäure. — In den Takapräpp. existiert ein natürlicher Hemmkörper („X-Stoff“ von K. INOUE), der das phosphat. Wrkg.-Vermögen zu beeinflussen vermag. Citration kann die hemmende Wrkg. dieses Stoffes auf das Gebiet $p_H = 3—4$ beschränken. Außerdem ist noch ein leicht dialysierbarer Antihemmkörper vorhanden, der in seiner Wrkg. mit der des Citrations übereinstimmt u. durch dieses ersetzt werden kann. Die Abnahme der Aktivität gereinigter Lsgg. kommt dann dadurch zustande, daß der citratähnlich wirkende Antihemmkörper im Laufe der Reinigungsoperationen entfernt wird, während der Hemmkörper selbst wenigstens teilweise anwesend bleibt. Dieser ist beispielsweise zum Teil schwer oder undialysabel, da auch noch Elektrodialyse durch den Antihemmkörper Citrat „aktiviert“ werden können. Im antihemmkörper- bzw. citratfreien Milieu zeigen die gereinigten Takalsgg. an Stelle von $p_H = 4,1$ zwei neue p_H -Optima von 3,2—3,7 u. $p_H = 5,0—5,5$. Die Stärke der beiden Maxima unterscheidet sich von Eluat zu Eluat u. von Dialysat zu Dialysat u. zwar in gleichem Sinne gegenüber α - u. β -Glycerinphosphorsäure. Bei der Erklärung der Erscheinung geben die Vff. der Auffassung den Vorzug, daß sie durch Wrkkg. des Hemmkörpers zustande kommt. Für die Annahme von zwei Phosphoesterasen im Gebiet $p_H = 3—5,5$ besteht vorerst keine Notwendigkeit. Die wechselnde Vergesellschaftung des Takaenzym mit Hemmkörper u. Antihemmkörper führt weiterhin zu einer Inkonstanz des Verhältnisses, in dem der Umsatz des α -Isomeren

der Glycerinphosphorsäure zu dem des β -Isomeren steht. Die Bedeutung dieser Spezifität für die Charakterisierung einer Phosphoesterase darf daher nicht überschätzt werden. — Mit Hilfe von Fluoridzusatz ist es möglich, im Gemisch der Enzyme das „saurere“ auszuschließen u. nur die Phosphoesterase mit dem pH -Optimum von 6,2 zur Wrkg. kommen zu lassen. Durch Zusatz von Mg-Ionen wurde weder beim „saureren“ Enzym eine Hemmung, noch beim (6,2)-Enzym unabhängig vom Puffer eine Aktivierung festgestellt. (Biochem. Z. 287. 380—99. 27/10. 1936. Tübingen, Univ., Chem. Labor. Pharmaz. Abt.) WEIDENHAGEN.

Eugen Bamann und Walter Salzer, *Über die aktivierende Wirkung einer Reihe ähnlich konstituierter Verbindungen auf Taka-Phosphoesterase*. 2. Abhandlung zur Kenntnis pflanzlicher Phosphatasen. (1. vgl. vorst. Ref.) Die Antihemmstoffeig. ist kein spezif. Vermögen des Citrations (vgl. vorst. Ref.), sondern Gemeingut ähnlich konstituierter Verbindungen. Stoffe, die in α -Stellung zu einer Carboxylgruppe eine Oxy- oder Oxogruppe besitzen, haben dieselbe Wirkung. Ersatz der Oxygruppe durch H, NH_2 - oder Halogen bzw. β -Stellung der Hydroxylgruppe oder Fehlen der Carboxylgruppe führt zur Unwirksamkeit. In diesem Sinne wirken aktivierend: *Äpfelsäure, Glykolsäure, Milchsäure, Mandelsäure, Glycerinsäure, Gluconsäure, Benzoylameisensäure u. Brenztraubensäure*. Unwirksam zeigten sich: *Tricarballysäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, α -Aminobuttersäure, Chloressigsäure, Jodessigsäure, β -Oxybuttersäure, Tropensäure, Glycerin, Glucose, Mannit, Erythrit, Äthanol u. Phenol*. (Biochem. Z. 288. 299—300. 12/12. 1936.) WEIDENHAGEN.

Max Bergmann, Leonidas Zervas und Joseph S. Fructon, *Über proteolytische Enzyme*. XI. Die Spezifität des Enzyms Papain-Peptidase I. (X. vgl. C. 1936. II. 4132.) Papainpeptidase I greift nur diejenigen Substrate an, welche zwei Peptidbindungen in folgender Anordnung aufweisen:



wobei von den beiden infolge des polaren Charakters der Atomgruppen ungleichen Peptidbindungen nur die mit der gestrichelten Linie gekennzeichnete Peptidbindung gespalten wird. Werden Substrate, welche diese Anordnung von zwei Peptidbindungen mehrfach enthalten, der Einw. von Papainpeptidase I unterworfen, so bevorzugt die Peptidase einige dieser Bindungen. Hierfür kann jedoch keine allgemeine Regel aufgestellt werden. Es wurde eine Reihe von Verbb. untersucht, deren Verh. nachstehend kurz angegeben wird, wobei bzgl. der zur Unters. dieser Verbb. führenden Überlegungen, deren Wiedergabe in einem kurzen Ref. nicht möglich ist, auf das Original verwiesen werden muß. *Gelatine*: gut spaltbar. — *Hippurylamid*: gut spaltbar (isoliertes Spaltprod.: Hippursäure). — *Hippurylmethylamid* weniger spaltbar. — *Hippurylisoamylamid u. Hippurylanilid* kaum spaltbar. — *Hippurylglucinpiperid* besser spaltbar als Hippurylamid (isoliertes Spaltprod.: Hippursäure, 80% der Theorie). — *Carbobenzoxyglycylglycin, -diglycylglycin u. -triglycylglycin* sind spaltbar, wobei Glykokoll, Glycylglycin bzw. Diglycylglycin isoliert wurden. — Bei *Carbobenzoxyglutamyl- α -amid* bzw. - α -methylamid bzw. - α -isoamylamid ergibt sich [im Gegensatz zu den substituierten Hippursäureamiden (s. o.)], daß die Methylgruppe die Spaltung stärker hemmt als die Isoamylgruppe. — *Carbobenzoxy-l-glutamylglycin u. Carbobenzoxy-l-glutamylglycylglycin* werden gespalten, wobei als Spaltprod. *Carbobenzoxyglutaminsäure* (70% der Theorie) bzw. *Carbobenzoxyglutamylglycin* (55% der Theorie nach 24 Stdn.) isoliert wurden. — Für die Spaltungsstelle bei einigen Verbb. wird folgende Tabelle gegeben, wobei der s-nkrechte Strich die Spaltungsstellen angibt; ist in einem Substrat eine der Spaltungsstellen bevorzugt, so wird dies durch Indices 1, 2 angedeutet:

Carbobenzoxyglycyl glycin	Benzoyl-l-leucyl l-leucylglycin
Carbobenzoxyglycyl glycylglycin	Carbobenzoxyglycyl l-glutamylamid
Carbobenzoxyglycyl diglycylglycin	Carbobenzoxyglycyl l-glutamylglycin
Benzoylglycyl l-leucylglycin	Carbobenzoxy-l-glutamyl glycin
Benzoylglycyl glycyl-l-leucylglycin	Carbobenzoxy-l-glutamyl ² glycyl ¹ glycin
Carbobenzoxyglycyl glycylglycyl l-leucylglycin	Benzoyl-l-lysin amid
Carbobenzoxy-l-leucylglycyl glycin	Benzoylglycyl l-lysylglycin
Benzoyl-l-leucylglycyl glycin	Benzoylglycyl ² carbobenzoxy-l-lysyl ¹ glycin

Diglycyl-l-leucylglycin u. Triglycyl-l-leucylglycin werden gespalten, wobei bei dem Pentapeptid mehr als eine Peptidbindung gespalten wird. Die Spaltung dieser Peptide wird durch Phenylhydrazin vollkommen gehemmt. — *l-Benzoylleucinamid* wird in

24 Stdn. zu 79%, in 48 Stdn. zu 84% gespalten, wogegen das d-Amid überhaupt nicht angegriffen wird.

Carbobenzoxyglutamylglycylglycinäthylester, $C_{10}H_{26}O_8N_3$, Nadeln aus Äthylacetat, F. 139—140°. — *Carbobenzoxyglutamylglycylglycin*, $C_{17}H_{21}O_8N_3$, Plättchen aus Äthylacetat, F. 142°. — *Carbobenzoxy-l-leucyl-l-leucylglycin*, $C_{23}H_{35}O_6N_3$, F. 108°. — *Benzoyl-l-leucyl-l-leucylglycin*, $C_{21}H_{31}O_5N_3 + \frac{1}{2} H_2O$, F. 161°. — *Carbobenzoxyglycylpiperid*, $C_{11}H_{20}O_3N_2$, F. 78°, Nadeln. — *Benzoylglycylglycylpiperid*, $C_{10}H_{21}O_3N_3$, F. 134°. — *Hippurylanilid*, $C_{15}H_{19}O_2N_2$, F. 214°. — *Hippurylisoamylamid*, $C_{14}H_{26}O_2N_2$, F. 98°. *Carbobenzoxy-l-glutamylmethyleamid*, $C_{14}H_{18}O_5N_2$, F. 178°. — *Carbobenzoxy-l-glutamylisoamylamid*, $C_{18}H_{26}O_5N_2$, F. 135°. — *Benzoyl-l-leucinamid*, $C_{13}H_{18}O_2N_2$, F. 187°. $[\alpha]_D^{25} = -6,4^\circ$. — *Benzoyl-d-leucinamid*, $C_{13}H_{18}O_2N_2$, F. 187°, $[\alpha]_D^{25} = +6,4^\circ$. (J. biol. Chemistry 115. 593—611. Okt. 1936. New York, Rockefeller Inst. for Medical Research.)

HESSE.

Helen Quincy Woodard, *Der Einfluß von Röntgenstrahlen und Wasserstoffsuperoxyd auf Gwebelipase*. Röntgenstrahlen bewirken teilweise Inaktivierung von verd. Lsgg. von Lipase. — H_2O_2 (in 0,01-mol. Konz.) inaktiviert die Wrkg. der Lipase auf Phenylacetat, während die Wrkg. des Enzyms auf andere Ester weniger beeinflußt wird. (Radiology 27. 463—67. Okt. 1936. New York City, Memorial Hospital.) HESSE.

David Ezra Green, *Die Äpfelsäuredehydrogenase tierischer Gewebe*. (Vgl. C. 1936. II. 3124.) Es wird die Darst. eines hochwirksamen Präp. der Äpfelsäuredehydrogenase aus Herzmuskel von Schweinen beschrieben. — Das Prod. der Oxydation, die *Oxalessigsäure*, hemmt auch in kleinsten Konz. die Oxydationswirkung. In Ggw. von ketonbindenden Mitteln (Cyanid, Hydrazin, Semicarbazid, Hydroxylamin) erhält man linearen Verlauf der Oxydation. — Das katalyt. Syst. umfaßt: Dehydrogenase, Co-Enzym I, Malat u. „Vermittler“; als „Vermittler“ sind bes. wirksam Methylenblau, Pyocyanin, Lactoflavin u. Adrenalin, während Flavoprotein nur schwach, Cytochrom u. Glutathion überhaupt nicht wirksam sind. Das Enzymsyst. oxydiert spezif. l(—)Äpfelsäure zu Oxalessigsäure (die als 2,4-Dinitrophenylhydrazon isolierbar ist). Die sog. *Fumarsäuredehydrogenase* ist lediglich *Äpfelsäuredehydrogenase* im Zusammenwirken mit Fumarase. Die *Maleinsäuredehydrogenase* ist nicht ident. mit *Milchsäuredehydrogenase*. — Fumarsäure dismutiert anaerob unter Bldg. von Bernsteinsäure u. Oxalessigsäure, wobei Ggw. von Bernsteinsäure- u. Maleinsäuredehydrogenase sowie von Co-Enzym I u. einem geeigneten „Vermittler“ erforderlich ist. (Biochemical J. 30. 2095—2110. Nov. 1936. Cambridge, Biochem. Labor.)

HESSE.

Oscar Bodansky, *Der Einfluß von α -Aminosäuren und Magnesium auf die Wirksamkeit von Nieren- und Darmphosphatase*. (Vgl. C. 1936. II. 1745.) Ebenso wie bei Knochenphosphatase beschleunigen α -Aminosäuren die Wrkg. von Nieren- u. Darmphosphatase, indem sie die Inaktivierung während des Rk.-Verlaufes verhindern; Mg erhöht die Geschwindigkeit, mit welcher die Rk. einsetzt. In Ggw. von optimalen Konz. an Glykokoll u. Mg ist die Rk.-Geschwindigkeit der Konz. an Nieren- oder Darmphosphatase direkt proportional. Dies trifft aber nur bei ausreichend dialysierten Präpp. zu. In Gewebeeextrakten ist infolge der Abbauvorgänge bei der Extraktion der Geh. an Aminosäuren größer als optimal, wodurch eine Hemmung eintritt. — Zu weit ausgedehnte Dialyse führt zur Inaktivierung der Phosphatase. (J. biol. Chemistry 115. 101—10. Aug. 1936. New York, Univ., College of Medicine.)

HESSE.

M. Kunitz und John H. Northrop, *Isolierung von kristallisiertem Trypsinogen, Trypsin, einem Trypsinhemmungskörper und einer Hemmungskörper-Trypsinverbindung aus Rinderpankreas*. Ausführliche Beschreibung der in früheren Arbeiten mitgeteilten Methoden zur Herst. von kryst. Trypsinogen u. Trypsin (vgl. C. 1935. II. 705. 1898). Der bei dieser Arbeit beobachtete Hemmungskörper, sowie eine Verb. des Hemmungskörpers mit Trypsin werden jetzt ebenfalls in kryst. Form erhalten. — Der Hemmungskörper hat die allg. Eigg. eines Polypeptids; er gibt schwache Biureterk., wird durch $MgSO_4$ oder $(NH_4)_2SO_4$ gefällt, nicht aber durch Trichloressigsäure; diffundiert langsam durch Kollodiummembranen; Mol.-Gew. etwa 6500 ± 1000 . — Die Hemmungskörper-Trypsinverb. besteht aus je 1 Mol. der beiden Substanzen; Mol.-Gew. etwa 40 000. (J. gen. Physiol. 19. 991—1007. 20/7. 1936. Princeton, ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.)

HESSE.

Adolf Schmitz, *Über die Proteinase des Fibrins*. Die *Fibrinolyse*, d. h. die Auflsg. von Fibrin in Salzlsgg., hat in Boratslg. ein ausgesprochenes Optimum bei $p_H = 7,6—8,3$. Beim Erhitzen auf 60° wird die fibrinolyt. Wrkg. zerstört. Auf Grund der Unters. des in Lsg. gegangenen Eiweißes nach der $(NH_4)_2SO_4$ -Trübungsmeth. von SCHMITZ ergibt

sich zusammen mit der Feststellung des Zuwachses an $\text{NH}_2\text{-N}$ u. an nichtkoagulablem N, daß die *Fibrinolyse* ein echter proteolyt. Prozeß ist. Durch Behandlung des *Fibrins* mit $\frac{1}{10}$ -n. Essigsäure wurde die dem *Fibrin* anhaftende *Proteinase* von trypt. Charakter quantitativ eluiert. Das Enzym ist nicht ultrafiltrierbar. Durch Extraktion mit $\frac{1}{10}$ -n. Na_2CO_3 -Lsg. konnte dem schon mit Eisessig extrahierten *Fibrin* eine hitzelabile, nicht ultrafiltrierbare *Kinase* (Plasmakinase) entzogen werden. Die Aufspaltung des *Fibrins* erfolgt nur durch das Gemisch beider Extrakte. Das *Plasmatrypsin* ist unwirksam gegenüber Tri- u. Dipeptiden. Zur Aufspaltung von Proteinen bedarf es nicht immer der Aktivierung durch die *Plasmakinase*. Die Kinase steigert aber in jedem Falle die Wrkg. des trypt. Enzyms. Die Wrkg. der Kinase wird auf die Ausschaltung von Hemmungskörpern (vgl. KUNITZ u. NORTHROP, vorst. Ref.) zurückgeführt. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 244. 89—98. 24/10. 1936. Berlin-Dahlem, Reichsgesundheitsamt.) BERS.

Eugen Bamann und Charlotte Feichtner, *Autokatalytischer Anstieg der Umsatzgeschwindigkeit bei der Esterspaltung durch Pankreaslipase und seine Ursache*. VII. Mitt. *Zur Kinetik der Esterhydrolyse durch Enzyme*. (VI. Mitt. vgl. C. 1936. II. 107.) Es wurde beobachtet, daß im Falle der Pankreaslipase die Spaltungsgeschwindigkeit einfacher Ester mit einem autokatalyt. Habitus zeitlich zunimmt. Es ist von prinzipieller Bedeutung, ob die Erscheinung ihren Grund hat in Vorgängen, die sich vornehmlich auf das *Substrat*, nämlich Änderung der Konz. u. Entstehung von Spaltprodd., oder nur auf das *Enzym* beziehen. Im vorliegenden Falle handelt es sich um ein Ansteigen der enzymat. Wirksamkeit. Beim Aufbewahren von Pankreaslsgg. geht der Aktivitätsabnahme ein Anwachsen voraus, für deren Erkennung die Temp. bei der Aufbewahrung u. der Verdünnungsgrad der Lsgg. von Einfl. ist. Die Beobachtung verdient im Hinblick auf die Ansichten von H. KRAUT u. W. v. PANTSCHENKO-JUREWICZ (C. 1935. I. 1403) über die künstliche Neubldg. von Esterase Beachtung, da Lsgg. von Pankreaslipase schon allein u. nicht erst beim Zusatz von „Leberpheron“ gegenüber einfachen Estern Aktivitätssteigerungen bis zu 100% aufweisen. Die Ursache (Neubldg. von Trägersubstanz oder Entfernung hemmender Eiweißstoffe) ist unentschieden. (Biochem. Z. 288. 295—98. 12/12. 1936. Tübingen, Univ., Chem. Labor., Pharmaz. Abt.) WEID.

Eugen Bamann und Charlotte Feichtner, *Die Konfigurationsspezifität einer „komponierten“ Esterase*. (Zur Frage nach dem natürlichen Aufbau und der künstlichen Synthese der Enzyme.) X. Mitt. *über asymmetrische Esterhydrolyse durch Enzyme*. (IX. vgl. C. 1934. II. 1143.) Wenn sich gemäß den Ansichten von H. KRAUT u. W. v. PANTSCHENKO-JUREWICZ (C. 1935. I. 1403) „Leberesterase“ u. „Pankreaslipase“ durch das Rk.-Schema:

Leberesterase (Symplex) \rightleftharpoons Leberpheron + Agon

Pankreaslipase (Symplex) \rightleftharpoons Pankreaspheron + Agon

Agon (aus Leber) = Agon (aus Pankreas)

wiedergeben lassen u. die künstliche Voreinigung der isolierten Komponenten sich in der Form Leberpheron + Agon (aus Pankreas) \rightleftharpoons Leberesterase vollzieht, dann sollte die „synthetisierte Leberesterase“ auch die *opt. Spezifität* der natürlichen Leberesterase zeigen. Aus den Verss. der Vff. geht aber hervor, daß der Zusammentritt zum Symplex allein noch nicht das Entscheidende ist, sondern daß die Art der jeweiligen Verankerung der Wirkgruppe am koll. Träger von ausschlaggebender Bedeutung ist. Die Bindung des Agons am Pheron tritt offenbar an verschied. Stellen ein, was die feineren Unterschiede der Spezifität des neugebildeten Enzyms zur Folge hat. Auch die chem. Einheitlichkeit der Träger ist auf Grund der vorliegenden u. früheren Arbeiten der Vff. noch unentschieden. (Biochem. Z. 288. 70—78. 10/11. 1936. Tübingen, Univ., Chem. Labor., Pharmaz. Abtlg.) WEIDENHAGEN.

Eugen Bamann, Charlotte Feichtner und Walter Salzer, *Über einen auffallenden Befund bei der gleichzeitigen Einwirkung von Pankreaslipase und Leberesterase des Menschen auf einen racemischen Ester*. XI. Mitt. *über asymmetrische Esterhydrolyse durch Enzyme*. (X. vgl. vorst. Ref.) Bei gleichzeitiger Einw. von Pankreaslipase u. Leberesterase des Menschen auf rac. Mandelsäureäthylester wurde beobachtet, daß der Spaltungsgrad im Mischvers. stark hinter dem aus den Einzelverss. berechneten zurückbleibt, u. daß weiterhin eine Abweichung von dem erwarteten Wert der spezif. Drehung der isolierten Mandelsäure auftritt. Dabei ist $[\alpha]$ abhängig von dem Spaltungsgrad des Esters, u. zwar werden im Gegensatz zur Erwartung mit *steigendem* Spaltungsgrad höhere Werte beobachtet. Bei gleichem Spaltungsgrad tritt ferner eine Abhängigkeit von der Zeitdauer auf, innerhalb welcher dieser Spaltungsgrad erreicht wird. Auch diese Erscheinungen wurden beim einheitlichen Enzym nie gefunden. Die Ursache kann in

einer gegenseitigen Wechselwrg., in der die *Enzyme selbst* stehen, u. in einer von dem Wechsel der *Zus. des Substrats* u. dem Auftreten der *Spaltprodd.* herrührenden Beeinflussung des Rk.-Verlaufes liegen. Eine genauere Analyse der Vorgänge führt zu dem Schlusse, daß einerseits die im Laufe des Vers. auftretende Zunahme der Wirksamkeit des Pankreasenzymys u. andererseits die Beeinflussung u. Hemmung des Leberenzymys durch den Wechsel in der *Zus. des Substrats* u. das Auftreten des Spaltprod. A. verantwortlich gemacht werden müssen. (Biochem. Z. 288. 310—14. 12/12. 1936. Tübingen. Univ., Chem. Labor., Pharmaz. Abtlg.) WEIDENHAGEN.

Eugen Bamann und Charlotte Feichtner, *Zur Kenntnis der stereochemischen Spezifität der menschlichen Pankreaslipase*. XII. Mitt. über *asymmetrische Esterhydrolyse durch Enzyme*. (XI. vgl. vorst. Ref.) Bei der Mandelsäureäthylesterspaltung ist das opt. Auswählen der menschlichen Pankreaslipase unabhängig von der anfänglichen Racematkonz. (Übereinstimmung mit Befunden von R. AMMON u. E. TABOR. C. 1934. I. 1058). Die Werte für die spezif. Drehung der isolierten Mandelsäure sinken bis zu Spaltungsgraden von etwa 50% kaum. Die Vorgänge bei der Racemathydrolyse sind demnach nicht so verwickelt wie bei Leberesterase des Menschen. Die menschliche Pankreaslipase gehört daher den einfacheren der bisher beschriebenen Typen an. (Biochem. Z. 288. 315—16. 12/12. 1936. Tübingen, Univ., Chem. Labor., Pharmaz. Abt.) WEIDENHAGEN.

Kramadhathi Venkata Giri und Nirode Chandra Datta, *Gehirnphosphatase*. Der Inhalt der Arbeit ist teilweise ident. mit der C. 1936. II. 314 referierten. Es ist nachzutragen, daß das Enzym durch Fällung des inakt. Materials beim isoelekt. Punkt ($p_H = 4,8$) mit Acetattuffer, Dialyse, Ultrafiltration u. Acetonfällung gereinigt werden kann. Die Präparate zeigten vornehmlich die Aktivität der „sauren“ Phosphatase. — Beide Enzymtypen ergeben einen linearen Rk.-Verlauf im Anfang der Spaltung. Die Beziehungen zwischen Substratkonz. u. Rk.-Geschwindigkeit lassen sich gemäß den Vorstellungen von MICHAELIS u. MENTEN verstehen. Na-Hexosediphosphat wird durch beide Enzyme leichter als Na-Glycerophosphat hydrolysiert. (Biochemical J. 30. 1089—96. Juli 1936.) WEIDENHAGEN.

A. J. Kluyver und J. C. Hoogerheide, *Beziehungen zwischen den Stoffwechselvorgängen von Hefen und Milchsäurebakterien und dem Redoxpotential im Medium*. (Vgl. C. 1934. II. 3970.) In einem Medium von $p_H = 5,2$ ist gärende Hefe imstande, einen Potentialwert von etwa -40 mV zu bewirken, falls dem Medium Farbstoffsysteme zugefügt werden, die in die Hefezellen permeieren. Bei weiteren Verss. über das Redoxpotential im Medium bei vollständiger Anaerobie gärender Hefezellen, ergab sich, in Übereinstimmung mit älteren Angaben von AUBEL u. GENEVOIS (1929), daß die untersuchten Mikroorganismen unter der Bedingung akt. alkoh. Gärung eine Reduktionsintensität entfalten, welche durch einen rH -Wert von etwa 9,0 gekennzeichnet ist. Aus der Übersicht über die für verschied. Verhältnisse von Atmung u. Gärung charakterist. Potentiale geht hervor, daß letztere bei steigendem Vorherrschenden der Atmung fortgesetzt wachsen. Aus den mitgeteilten Verss. mit Milchsäurebakterien geht hervor, daß die für diese Gärung charakterist. rH -Werte sich zwischen 5,0 u. 5,8 bewegen. Die in der Literatur vorkommenden Angaben bzgl. Unterschiede der Reduktionsintensität verschied. Milchsäurebakterien bei Kultur in Milch konnten nicht bestätigt werden. (Enzymologia 1. 1—21. 30/6. 1936.) NORD.

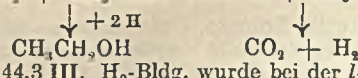
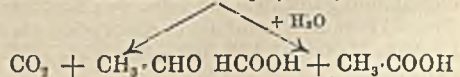
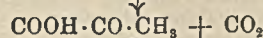
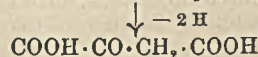
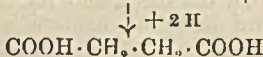
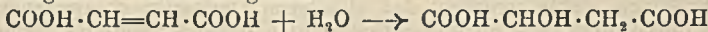
Van Rensselaer Potter und Conrad Arnold Elvehjem, *Der Einfluß von Selen auf den Zellstoffwechsel. Die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme durch lebende Hefe in Gegenwart von Natriumselenit*. Es wurde die O_2 -Aufnahme von lebender Hefe in Ggw. u. Abwesenheit von Na_2SeO_3 bei Verwendung folgender Substrate gemessen: *Glucose, Mannose, Fructose, Milchsäure, Brenztraubensäure, Essigsäure, A. u. Bernsteinsäure*. Na_2SeO_3 hemmte die O_2 -Aufnahme bei den Zuckerverss. um etwa 80%, bei den Ansätzen mit *Lactat* u. *Pyruvinsäure* um weniger als 10%. Die geringste Na_2SeO_3 -Konz., die eine Wrkg. zeigte, betrug $1/300$ Mol. Die Hemmung war am deutlichsten in saurem Milieu u. wurde bei $p_H = 7,0$ u. $7,5$ schnell geringer. — Parallelverss. mit *Natriumarsenit* zeigten, daß *Arsenit* auf die oxydativen Systeme wesentlich giftiger wirkt als *Selenit*. Die geringste *Arsenitkonz.*, bei der eine Wrkg. festgestellt wurde, war $1/1000$ Mol. — Es wird ein möglicher Mechanismus für die Hemmung der Glykolyse durch Selenit diskutiert. (Biochemical J. 30. 189—96. Febr. 1936. Madison, Wis., Univ., Dep. of Agricul. Chem.) KOBEL.

Anton Schöffner und Fritz Krumei, *Über die dephosphorylierenden Enzyme der Hefe*. 6. Mitt. über die *Enzyme der Gärung*. (5. vgl. C. 1936. I. 4024.) Im Hinblick

darauf, daß Arsenat die zellfreie alkoh. Gärung beschleunigt u. bes. den Zerfall von Hexosediphosphat begünstigt, wurde die Arsenatwrkg. an den gereinigten dephosphorylierenden Enzymen der Hefe überprüft. Die α -Glycerophosphatase ist durch $\frac{1}{100}$ Mol. Arsenat sehr stark hemmbar. Ebenso verhält sich Oberhefenphosphatase (H. u. E. ALBERS). Dagegen wird die Pyrophosphatase der Hefe (E. BAUER) durch Arsenat nicht beeinflusst. Die Phosphatase von pH -Optimum = 9 (SCHUCHARDT) wird wieder stark gehemmt. Bzgl. der phosphat. Leistungen von rohem Macerationssaft ergab sich aus den Spaltungsgeschwindigkeiten von α - u. β -Glycerophosphat bei verschied. pH kein Anhaltspunkt für das Vorliegen von isodynamen Enzymen. Vollkommen auszuschließen war eine Phosphatase, deren pH -Optimum im sauren Bereich liegt, während die „alkal.“ Phosphatase nur in geringer Konz. vorliegen kann. Die Dephosphorylierung von Hexosediphosphat durch Macerationssaft ist mäßig, kann aber genau so wie die Gärung durch Arsenat enorm gesteigert werden. Diese Aktivierbarkeit durch Arsenat entfällt aber, wenn man durch Monooxessigsäure die Disproportionierung der prim. gebildeten Spaltprod. des Hexosediphosphats verhindert, d. h. daß Arsenat nicht die eigentliche Dephosphorylierung des Hexosediphosphats oder seines nächsten Umwandlungsprod., der Dioxyacetonphosphorsäure, aktiviert, sondern in ein späteres Stadium der Vergärung eingreift. Die bei Ggw. von Arsenat gesteigerte Dephosphorylierung ist mit Rücksicht auf die bei den Phosphatasen ermittelten Arsenatwrkkgg. „merkwürdig u. ungeklärt“. Andererseits wird die Vergärung u. damit auch die Dephosphorylierung der *Phosphobrenztraubensäure* durch Macerationssaft mit Arsenat aktiviert (MEYERHOF). Gemäß der Gleichung: Phosphobrenztraubensäure + Adenylsäure = Adenosintriphosphorsäure + Brenztraubensäure findet ferner eine starke Beschleunigung der an sich mäßigen Vergärung der Phosphobrenztraubensäure durch Zugabe von Adenylsäure statt. Tatsächlich tritt weiterhin durch Macerationssaft eine durch Arsenat aktivierbare Dephosphorylierung von Adenosintriphosphorsäure ein. Es scheint, daß diese Spaltung durch eine besondere, beim Neutralpunkt optimal wirksame Phosphatase der Hefe hervorgerufen wird, die offenbar nicht ident. mit dem gleichfalls bei $pH = 7$ optimal wirksamen Enzym von H. u. E. ALBERS ist. Diese wird beispielsweise durch Arsenat gehemmt. In welchem Maße jedoch Begleitstoffe an dem Zustandekommen der Unterschiede im Verh. der beiden Enzyme mitwirken, ist noch nicht sichergestellt. Zum Schluß wird von den Vf. noch die Frage der Beteiligung von anorgan. Phosphat bzw. organ. gebundenem Phosphat bei den Gärungsvorgängen erörtert. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 243. 149—65. 29/9. 1936. Prag, Dtsch. Techn. Hochsch. Inst. f. Biochem.)

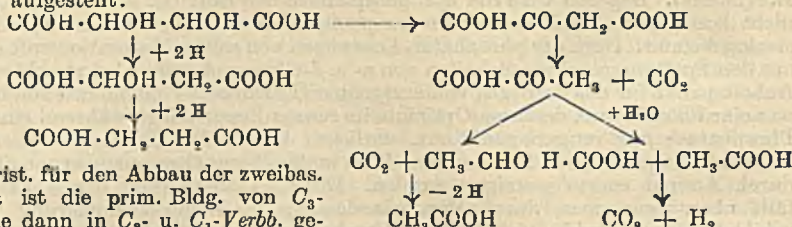
WEIDENHAGEN.

H. Albert Barker, Über die Vergärung einiger zweibasischer C_4 -Säuren durch *Aerobacter aerogenes*. Aus Gartenboden wurde ein Bakterium der Aerobacter-aerogenes-Gruppe isoliert, das nach seinen Eigg. mit NIJDAMS *Aerobacter tartarivorum* ident. zu sein scheint. Es wurde die Einw. dieses neuen Bakteriums auf *d*-Weinsäure, *d*- u. *d,l*-Äpfelsäure, *Fumarsäure*, *Maleinsäure* u. *Bernsteinsäure* in mineral. Medium untersucht. Nur *d*-Weinsäure, *l*-Äpfelsäure u. *Fumarsäure* wurden zersetzt. 1^o/₁₀ig. Lsgg. dieser 3 Substrate wurden bei 30° u. $pH = 7,0-7,5$ in 5—6 Tagen vollständig gespalten. Aus 100 Millimoll. *Fumarsäure* wurden gebildet in Millimoll.: 65,3 CO_2 , 4,7 H_2 , 46,4 *Ameisensäure* (I), 45,6 *Essigsäure* (II), 45,5 *Bernsteinsäure* (III) u. 5,9 *Alkohol*. Der C der *Fumarsäure* wurde durch den Abbau übergeführt zu 16,3% in CO_2 , 11,6% in I, 22,9% in II, 45,5% in III u. 1,5% in *Alkohol*. Die *Oxydred.-Bilanz* entsprach der *C-Bilanz*. Nach diesen analyt. Befunden wurde für den *Fumarsäure*abbau durch *Aerobacter aerogenes* folgendes Schema aufgestellt:



Aus der Annahme, daß Äpfelsäure ein Zwischenprod. beim *Fumarsäure*abbau darstellt, folgt, daß *l*-Äpfelsäure durch das verwendete Bakterium in gleicher Weise abgebaut wird. Der C der *l*-Äpfelsäure ging über zu 14,5% in CO_2 , 10,9% in I, 22,6% in II u. 44,3% in III. Aus 100 Millimoll. *l*-Äpfelsäure wurden gebildet in Millimoll.: 58,3 CO_2 , 43,5 I, 45,3 II u. 44,3 III. H_2 -Bldg. wurde bei der *l*-Äpfel-

säuregärung nicht beobachtet. — Bei der Vergärung von *d*-Weinsäure gingen 31,4% C über in CO_2 , 11,13% in I, 34,6% in II, 16,4% in III u. 0,72% in Alkohol. Aus 100 Millimoll. *d*-Weinsäure entstanden in Millimoll.: 125,5 CO_2 , 4,6 H_2 , 44,8 I, 69,3 II, 16,5 III u. 1,48 Alkohol. Nach diesen Befunden wurde folgendes Schema für die Weinsäurevergärung aufgestellt:



Charakterist. für den Abbau der zweibas. C_2 -Säuren ist die prim. Bldg. von C_3 -Verb., die dann in C_2 - u. C_1 -Verb. gespalten werden. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 39. 674—83. Mai 1936. Delft, Techn. Hoogeschool, Labor. voor Microbiol.) KOBEL.

Håkan Winberg und Knut M. Brandt, Über Zwischenstufen bei der Vergärung der Maltose. Die Phosphorylierung von Glucose (I) u. Maltose (II) wurde studiert an dem Syst. Adenosintri-phosphat-Heterophosphatase-Kohlenhydrat. Verss. bei verschied. pH ergaben, daß I in einem weiteren pH -Bereich verestert wird als II. Zwischen $pH = 8$ u. 9 fällt die Phosphorylierung der II stark ab, während I ebensogut phosphoryliert wird wie zwischen $pH = 6$ u. 8. Große Unterschiede wurden beobachtet bei der Phosphorylierung von I u. II bei wechselnden Zuckerkonzentrationen. Bei Vermehrung der I-Konz. steigt die Phosphorylierung schnell, bis alles umsetzbare Pyrophosphat verbraucht ist u. bleibt dann auf diesem Niveau stehen. Bei Steigerung der II-Konz. erhöht sich die Phosphorylierung nur langsam. Bei niedriger I-Konz. ist I quantitativ verestert, während die II-Konz. keinen wesentlichen Einfl. auf die prozentuale Menge veresteter II hat. Die umgesetzte Menge II liegt bei etwa 20% bei allen Konzentrationen. Ein Überschuß von Pyrophosphat ist also in diesem Falle nicht imstande, die Phosphorylierung zu beschleunigen. Die pH -Kurve für die Veresterung der II führt zu der Vermutung, daß es sich hier um eine Maltasewrk. handelt. — Bei der Isolierung der Rk.-Prodd. konnten einheitliche Verb. nicht gefaßt werden. (Svensk kem. Tidskr. 48. 213—21. Sept. 1936. Stockholm, Univ., Biochem. Inst.) KOBEL.

R. W. Stone und C. H. Werkman, Die Rolle der Phosphoglycerinsäure bei der Spaltung der Glucose durch Propionsäurebakterien. Vff. isolierten Phosphoglycerinsäure (I) bei der Vergärung von Glucose durch Propionsäurebakterien, u. zwar Propionibacterium shermani, P. arabinosum u. P. pentosaceum. Die Gewinnung von I erfolgte nach den Verff. von NEUBERG u. KOBEL (C. 1934. II. 79) u. VERCELLONE u. NEUBERG (C. 1936. I. 1644). Die spezif. Drehung der isolierten I betrug $[\alpha]_D^{23} = -13,0$. (Iowa State Coll. J. Sci. 10. 341—43. April 1936. Dep. of Bacteriol., Iowa State Coll.) KOBEL.

Fritz Lipman, Die Vergärung von Phosphogluconsäure. Die CO_2 -Bldg. bei der Vergärung von Phosphogluconsäure ist in Abwesenheit von O_2 sehr langsam. Die CO_2 -Bldg. in Ggw. von Luft ist von einer Absorption von O_2 begleitet. Pro 1 Atom absorbiertem O erscheinen 1,5—2,0 Mol CO_2 , Bromacetat inakt. in einer Konz., die die alkoh. Gärung völlig sistiert, nur teilweise. Der O_2 -Verbrauch ist kaum beeinflusst. nur die CO_2 -Entw. ist herabgesetzt, so daß pro 1 Atom O jetzt 1 Mol CO_2 gebildet wird. Das könnte dafür sprechen, daß eine prim. Oxydation u. Decarboxylierung erfolgt, die durch Bromacetat nicht beeinflusst wird, u. daß eine zweite Rk. fermentativer Art sich anschließt. In diesem Zusammenhang wird die bei der bakteriellen Oxydation von Gluconsäure gefundene α -Ketogluconsäure (BERNHAEUER u. GÖRLICH) in ihrer phosphorylierten Form als erstes Oxydationsprod. angesprochen, die unter CO_2 -Abspaltung in Arabinosephosphat übergehen würde. Diese Annahme steht in Übereinstimmung mit dem bei Ggw. von Bromacetat gefundenen Quotienten $O/CO_2 = 1$. — Fluorid hemmt sowohl die O-Absorption als auch die CO_2 -Bldg. stärker als Bromacetat. (Nature [London] 138. 588—89. 3/10. 1936. Kopenhagen, Biol. Inst. d. CARLSBERG-Stiftung.) WEIDENHAGEN.

Virgilio Bolcato, Untersuchungen über die Fermente der Milchsäure-Mannitgärung. III. Die Produkte der Vergärung von Glucose. (II. vgl. C. 1936. I. 4745.) Die gleichen Schizomyeeten, die aus Fructose Milchsäure u. Mannit erzeugen, produzieren bei Fütte-

zung mit Glucose Milchsäure, Alkohol u. CO₂. Das Verhältnis Milchsäure zu Alkohol ist jedoch für verschiedene Bakterienkulturen nicht konstant. Die Werte schwankten zwischen 1,07 u. 2,22. Die Ausbeuten an Alkohol entsprechen der Gärungsgleichung. 1 Mol Glucose = 2 Mol Alkohol + 2 CO₂. Die gleiche Zelle kann also verschiedene Zucker nach verschiedenen Rk.-Schemata verarbeiten, die sich im wesentlichen nur durch die Art der Wasserstoffübertragung unterscheiden. Vf. schlägt daher vor, auch die Enzyme in *a b b a u e n d e u. s t a b i l i s i e r e n d e* Enzyme einzuteilen. Die abbauenden Enzyme sind bei beiden Gärungsarten die gleichen, die stabilisierenden, die den aktivierten H dirigieren, dagegen verschieden. (Ann. Chim. applicata 26. 356—61. Aug. 1936. Parma, R. Stazione sperim. per L'Industria delle Conserve Alimentari.) OHLE.

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

B. W. Rawitsch, *Selbsterhitzung (Thermogenese) in Cellulose*. Aerobe Zers. der Cellulose durch Mikroben kann unter gewöhnlichen Bedingungen zu keiner merklichen Selbsterhitzung führen. Dies wird zurückgeführt 1. auf die geringe Entw.-Geschwindigkeit der Mikroorganismen (*Asp. fumigatus* u. *Penicillium* sp.-Substrat: Filtrierpapier) u. die im Vgl. mit Fetten u. Proteinen geringeren Energieverluste bei der Umwandlung des Kohlenhydrats durch die Mikroben. Steigerung der Entw.-Geschwindigkeit der Mikroben (Zusatz von Glucose) führt zu einer merklichen Zunahme der Thermogenese. Zusatz von Pepton führt zu größerer Wärmeentw. (Microbiol. [russ.: Mikrobiologija] 5. Nr. 1. 66—76. 1936.) SCHÖNFELD.

J. N. Mischusstin und **O. P. Podjapolskaja**, *Einfluß der Zusammensetzung des Nährmediums auf die Anaerobiose*. Das Verh. von *Bact. levans* zu O₂ wird durch die organ. Bestandteile des Nährmediums bestimmt. In Ggw. von Zuckern, Mannit u. einigen anderen Verbb. kann sich *Bact. levans* unter anaeroben Bedingungen entwickeln. Auf Albumin, Alanin findet Entw. nur unter Acrobiose statt. Die Tatsachen lassen sich erklären, wenn man ihnen die Hypothese von QUASTEL über Brenztraubensäure als Zwischenprod. der Assimilation organ. Verbb. zugrunde legt; denn gewisse Verbb. lassen sich ohne Oxydation zu Brenztraubensäure abbauen, andere nur unter Oxydation. (Microbiol. [russ.: Mikrobiologija] 5. Nr. 1. 49—58. 1936.) SCHÖNFELD.

K. Akobe, *Darstellung von d- und l-α-Oxy-γ-methiobuttersäure und damit ausgeführte Ernährungsversuche*. Vf. erhält aus l-Methionin durch Einw. von *Oidium lactis* d-(+)-α-Oxy-γ-methiobuttersäure, durch Einw. von *Bacillus subtilis* dagegen l-(—)-α-Oxy-γ-methiobuttersäure. Letztere wurde ebenfalls bei Einw. von salpetriger Säure auf l-Methionin erhalten. Beide Säuren waren imstande, bei Ernährung von Ratten mit einer cystin- u. methioninarmen Diät deren Wachstum zu fördern. — d-(+)-α-Oxy-γ-methiobuttersäure, Zinksalz, (C₅H₉O₃S)₂Zn, [α]_D = +32,35° (in W.). — l-(—)-α-Oxy-γ-methiobuttersäure, Zinksalz, (C₅H₉O₃S)₂Zn, [α]_D = —31,03° (in W.). (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 244. 14—18. 24/10. 1936.) BREDERECK.

E₄. Pflanzenchemie und -physiologie.

A. Goris und **H. Canal**, *Untersuchung über die chemische Zusammensetzung der Knospen von Populus balsamifera*. Kurze Reff. nach C. R. hebd. Séances Acad. Sci. vgl. C. 1936. I. 2113. 4020. Nachzutragen ist: Die Knospen wurden nach Zusatz von CaCO₃ mit sd. A. erschöpfend ausgezogen. Die alkoh. Lsg. schied schon vor dem Einengen Krystalle von l-Asparagin aus. Aus dem Filtrat wurde der A. abdest., Rückstand erst direkt, dann nach Lösen in W. mit Ä. erschöpfend extrahiert. In der wss. Lsg. wurden Rohrzucker u. Salicoid festgestellt. — Der Ä.-Extrakt oder auch der durch direkte Behandlung der Knospen mit Ä. gewonnene Extrakt wurde nacheinander mit NaHCO₃, Soda u. verd. NaOH ausgezogen. Aus diesen alkal. Auszügen wurden isoliert: Buttersäure; Propionsäure; Zimtsäure; p-Oxybenzoesäure; Kaffeesäure [F. (bloc) 217°]; eine nicht identifizierte Phenolsäure von F. (bloc) 224°; 2,3-Dioxybenzoesäure (F. 204°); ein Trioxymethylanthrachinon, C₁₅H₁₀O₅, aus 40-grädigem A. hellgelbe Nadeln, F. (bloc) 218°. — Der mit Alkalien erschöpfte Ä.-Extrakt wurde mit 20%ig. NaOH verseift, dann verd. u. ausgeäthert. Aus dem alkal. u. äth. Lsgg. wurden isoliert: Eine Säure C₂₄H₄₈O₂, aus Bzl.-A., F. 71°; Zimtsäure; β-Phenyläthylalkohol u. Zimtalkohol (beide im ursprünglichen äth. Öl mit der Zimtsäure verestert); 2',6'-Dioxy-4'-methoxy-β-phenylpropionphenon (vgl. die kurzen Reff.); Acetophenon; ein oder mehrere Sesquiterpenalkohole C₁₅H₂₆O (Phenylcarbamal, F. (bloc) 150°) (vgl. NAKAO, C. 1925. I. 974); gesätt. KW-stoffe von FF. 54,5, 59,5 u. 63,5°, wahrscheinlich C₂₅H₅₂, C₂₇H₅₆ u. C₂₉H₆₀. (Bull. Soc. chim. France [5] 3. 1982—2009. Nov. 1936.) LINDENBAUM.

* **Roy H. Lane**, *Wurzelhemmungen durch das Wachstumshormon*. Haferkörner werden nach 3-std. Anquellen in W. u. Ankeimen auf feuchtem Papier für 16—24 Stdn. auf Filtrierpapier, das mit den zu untersuchenden Lsgg. durchtränkt war, zur Entw. gebracht (bei 25° u. in rotem Licht). Die Keimlinge haben 4 n. Würzelchen entwickelt, die Länge der längsten Wurzel wird bestimmt. Es zeigt sich, daß β -Indolylessigsäure bereits in sehr geringen Konz. (5 Einheiten pro cem) eine spezif. Hemmung auf das Längenwachstum der Haferwurzel ausübt. Die Entw. der Koleoptile wird nicht beeinflusst, u. die Würzelchen sind nur wenig verdickt. Stärkere Dosierungen rufen nach 96 Stdn. eine wesentliche Erhöhung der Wurzelzahl pro Keimling hervor. Die Wrkgg. auf die Wurzelentw. sind typ. für β -Indolylessigsäure, sie sind unabhängig vom pH, unterscheiden sich wesentlich in ihrer Größenordnung von anderen tox. wirkenden Substanzen (HCl, AgNO₃, HgCl₂) u. sie sind noch 25-mal stärker als die Wrkgg. der β -Indolylpropionsäure. (Amer. J. Bot. 23. 532—35. Okt. 1936. Harvard Univ., Biol. Labor.) STÖRMER.

Carl D. La Rue, *Anschwellungen bei Pappelblättern*. III. *Die Rolle des pflanzlichen Wachstumshormons für ihre Bildung*. Vers.-Objekte sind Blätter u. Zweige von *Populus grandidentata*. Wucherungen auf den Blättern lassen sich künstlich hervorgerufen durch Auflegen von Blattstücken, bei denen die typ. Anschwellungen bereits vorhanden sind, durch Bestreichen mit zerriebenen Blattwucherungen u. durch Einwv. äther. Extrakte aus befallenen Blättern. Die Extraktzuführung geschieht durch Injektion, durch Einführung in verwundete Blattadern oder durch Behandlung unverwundeter Blattoberflächen. Extrakte aus *Rhizopus* u. β -Indolylessigsäure rufen nach Injektion in n. Blättern ebenfalls die Bldg. zahlreicher Anschwellungen hervor. Vermutlich entstehen die Wucherungen bei den Pappelblättern durch die Wrkg. pflanzlicher Wuchsstoffe. (Amer. J. Bot. 23. 520—24. Okt. 1936. Michigan, Univ., Dep. of Botany.) STÖRMER.

A. R. C. Haas, *Die Zinkwirkung auf die Blattfleckenkrankheit von Citrus*. Günstige Wrkg. von Zn oder Al auf die Gesundheit, Bewurzelung u. das gesamte Wachstum blattfleckenkranker Stecklinge von Valenciaorangen. Giftwrkg. zu hoher Zn-Gaben. (Bot. Gaz. 98. 65—86. Sept. 1936. Univ. of California.) STUMMEYER.

E₄. Tierchemie und -physiologie.

E. Klenk und J. Dittmer, *Über die hochungesättigten Fettsäuren der Glycerinphosphatide verschiedener Organe*. 13. Mitt. *über Phosphatide*. (12. vgl. C. 1935. II. 2969.) Im Gegensatz zu den Angaben von SNIDER u. BLOOR (C. 1933. I. 2832) u. AULT u. BROWN (C. 1935. I. 1573) ließen sich in den Glycerinphosphatiden des Herzmuskels, der Milz u. der Nebennieren des Rindes die hochungesätt. C₂₂-Säuren neben den C₂₀-Säuren nachweisen. Letztere stellen durchweg den Hauptteil der ungesätt., fl. Fettsäuren dar. Der einwandfreie Beweis für das alleinige Vork. der einen Säurereihe ist bis jetzt nicht erbracht worden. Die Verhältnisse liegen also ähnlich wie bei den Glycerinphosphatiden der Fische u. Kaltblütler. — Die ungesätt. Säuren wurden mit der Li-Acetonmeth. abgetrennt, esterifiziert, hydriert u. der fraktionierten Dest. unterworfen. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 244. 203—08. 7/11. 1936. Tübingen, Univ.) GUGGENHEIM.

* **E. C. Dodds**, *Die Chemie der innersekretorischen Drüsen*. Bericht über Chemie, Physiologie u. Medizin des Schilddrüsenhormons, der Sexualhormone u. der Auxine. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. 642—46. 14/8. 1936. London, Middlesex Hospital. COURTAULD Inst. of Biochem.) VETTER.

H. Selye und J. B. Collip, *Grundsätzliche Faktoren bei der Deutung stimulierender Einflüsse auf endokrine Drüsen*. Am n. Tier (Vers. an Gruppen von jeweils 6 erwachsenen Ratten) ruft die Verabreichung großer Mengen Oestron eine Hypertrophie von Nebennierenrinde, Corpora Lutea u. eine volle Entw. der Brustdrüse hervor, während nach der Entfernung der Hypophyse keine dieser Wrkgg. auftritt. Da dieses seinen Grund in der mangelnden Rk.-Fähigkeit der infolge der Hypophysektomie atrophierten Drüsengewebe haben könnte, erhielten hypophysenlose Tiere gleichzeitig Vorderlappenextrakte, die eine solche Atrophie der Drüsen verhinderten; auch jetzt hatte die Verabreichung von Oestron keinerlei Einfluß auf die Nebennierenrinde und Brustdrüse, während eine starke Vergrößerung der Ovarien auftrat im Vergleich zu den hypophysenlosen Tieren, die nur Vorderlappenextrakt erhalten hatten. Hieraus wird geschlossen, daß Oestron neben seinem stimulierenden Effekt an der Hypophyse einen direkten Einfluß auf das Ovar hat, etwa im Sinne eines Synergisten, daß aber auf

Nebenniere oder Brustdrüse keine direkte Wrkg. vorhanden ist. Auch die Wrkg. des Formaldehyds, die in einer Hypertrophie der Nebenniere beim n., nicht aber beim hypophysenlosen Tier besteht, ist eine indirekte, über die Hypophyse verlaufende: wenn die Atrophie der Nebennierenrinde des hypophysenlosen Tieres durch Zuführung von Vorderlappenextrakt verhindert wird, ist Formaldehyd ohne Einfluß. Bei der Unters. der Ursachen für die Ovaratrophie, die bei mangelhafter Ernährung bei Ratten und Mäusen beobachtet wird, ergab sich, daß das Ovarium auf die Wrkg. des gonadotropen Reizes noch anspricht; Verabreichung von Schwangerenhampräparaten führte zu einer Gelbkörperbildung im atroph. Ovar, die ebenso stark war, wie sie am n. Tier bewirkt wurde. Da das wirksame Prinzip aus Schwangerenham selbst nur Thekaluteinisierung hervorruft, zeigen diese Verss., daß die Rk.-Bereitschaft von Ovar u. Hypophyse durch die mangelhafte Ernährung nicht abnimmt. Die unter diesen Bedingungen auftretende Atrophie des Ovars muß einer zu geringen Ausschüttung des Befruchtungshormons zugeschrieben werden. (Endocrinology 20. 667—72. Sept. 1936. Montreal, Mc Gill Univ., Departm. of Biochemistry.) WESTPHAL.

Olive Swezy, *Hormone und Entwicklung*. Verss. an weiblichen Ratten ergaben, daß die Zahl der Eier u. Primordialfollikel nach der Entfernung der Hypophyse auf das 2—3-fache ansteigt. Implantation von Hypophysen reduzierte die Anzahl der Eier u. Primordialfollikel wieder auf den n. Wert. Zur Diskussion der Befunde vgl. Original. (Amer. Naturalist 70. 498—500. Sept./Okt. 1936. Berkeley, Cal.) WESTPHAL.

A. W. Spence, *Östrin bei toxischem Kropf*. Verss., an 6 Frauen eine Beeinflussung von tox. Kropf mit Oestron u. Oestradiol zu erreichen, hatten nur geringe oder keine Besserung der klin. Kondition u. des Absinkens des Grundstoffwechselverhältnisses zur Folge. (Lancet 231. 970—74. 24/10. 1936. London, St. Bartholomews Hosp., Med. Unit.) SCHMIDT-THOMÉ.

Abner I. Weisman und **Rosalind L. Moses**, *Prüfung von Mäuseovarien im Aschheim-Zondektest mit nachfolgender Kastration für die quantitative Bestimmung östrogenen Stoffe*. Beschreibung einer prakt. Methode, bei der in einer einzigen Operation das Resultat im ASCHHEIM-ZONDEK-Test abgelesen wird u. die Tiere für eine weitere Verwendung im ALLEN-DOISY-Test vorbereitet werden. (J. Lab. clin. Med. 22. 86—87. Okt. 1936. New York, N. Y., French Hosp., Dep. of Med. a. Clinical Pathol.) WESTPH.

D. Adlersberg und **E. Klaffen**, *Über die hormonale Steuerung der neuromuskulären Erregbarkeit*. Es wurden Beziehungen zwischen der Hypophyse u. der neuromuskulären Erregbarkeit festgestellt sowie ein Antagonismus in der diesbezüglichen Funktion des Hypophysenvorder- u. -hinterlappens. Der Vorderlappen enthält eine Komponente, welche die Erregbarkeit des Nervmuskels sowohl beim weiblichen wie beim männlichen Tier steigert (*Neuopressin*), demgegenüber enthält der Hinterlappen einen die neuromuskuläre Erregbarkeit herabsetzenden Bestandteil (*Neurodepressin*). Gegenüber der wichtigen Rolle der Hypophyse u. ihrer Hormone in Bezug auf die neuromuskuläre Erregbarkeit kommt den anderen untersuchten innersekretorischen Organen bloß eine untergeordnete Bedeutung zu. (Z. ges. exp. Med. 98. 164—84. 1936. Wien, I. Med. Univ. Klin.) SCHMIDT-THOMÉ.

Dwight E. Clark und **John R. Murlin**, *Die Wirkungen von Glucose, Fructose und Galaktose auf durch Vorderlappenextrakt und durch Pankreasextomie hervorgerufene Ketosis*. Galaktose besitzt eine größere ketolyt. Wrkg. als Glucose bei Ketosis (Hund mit fettreicher Nahrung u. Injektion von Vorderlappenextrakt); Fructose steht in der Mitte. Die N-sparende Wrkg. sinkt in der gleichen Reihenfolge. Nach Pankreasentfernung war die ketolyt. Wrkg. von Glucose u. Galaktose fast gleich groß (keines wurde oxydiert), Fructose zeigte keine Wrkg. (die N-sparende Wrkg. von Fructose u. Glucose war größer als von Galaktose). (J. Nutrit. 12. 469—90. 10/11. 1936. Rochester, Univ., Dep. Vital Econom.) SCHWAIBOLD.

William R. Murlin und **Richard S. Manly**, *Die vergleichswisen Wirkungen von Glucose, Saccharose und Fructose auf die Bildung von Ketonsubstanzen bei phlorrhizinierten Hunden*. (Vgl. vorst. Ref.) Unter genannten Bedingungen ist die ketolyt. Wrkg. von 50 g Glucose größer als von 50 g Saccharose; mit kleinen Zuckerdosen (15 g) ist die Wrkg. von Glucose größer als von Fructose, mit größeren Zuckerdosen (25 g) sind diese Wrkgg. gleich. Die N-sparende Wirksamkeit dieser Stoffe ging mit ihrer ketolyt. Wrkg. nicht parallel. Die ketolyt. Wrkg. eines Zuckers wird gemessen an seiner Wrkg. auf die Bldg. von Ketonsubstanzen (Ketonurie u. Ketonämie), wofür eine Formel angegeben wird. (J. Nutrit. 12. 491—508. 10/11. 1936.) SCHWAIBOLD.

W. T. Salter und J. Lerman, *Die Bildung des Schilddrüsenproteins: klinische Versuche mit künstlichem Schilddrüsenweiß bei menschlichem Myxödem*. Bei der Jodtherapie bei Schilddrüsenhyperplasie wird die Fixierung von Jod in der Drüse von einer gleichzeitig starken Ablagerung von Thyreoglobulin begleitet. Fast das gesamte organgebundene J in der Drüse läßt sich als Thyreoglobin extrahieren. Die gebildete Thyroxinmenge ist zunächst noch gering; der größte Teil des gebundenen Jods wird offenbar zunächst als Dijodtyrosin in Peptidbindung aufgenommen. Daraufhin wird die Thyroxinmenge größer, je mehr Jod in der Drüse abgelagert werden kann. In Hinsicht auf den Calorienhaushalt erscheint jedoch das neu abgelagerte Jod genau so akt. wie das Thyroxinjod, wie sich bei myxödematösen Fällen feststellen läßt. Die Verss. der Vff. wurden durchgeführt, um weitere chem. u. klin. Erfahrungen über die Umwandlung des anorgan. Jods in akt. Hormon zu sammeln. Es wurden myxödematösen Personen künstlich hergestellte jodhaltige Präpp. in bestimmten Mengen zugeführt. Die Präpp. wurden erhalten 1. aus Pferdeserum u. Jod, 2. aus menschlichem Thyreoglobulin aus der thyroxinfreien Fraktion, 3. durch Darst. eines künstlichen Eiweißkörpers aus der letzteren Substanz durch enzymat. Synthese. Sämtliche Präpp. enthielten demnach keine Thyroxinkomponente. Einzelheiten über Darst. der verschiedenen Substrate, sowie die Durchführung der klin. Verss. vgl. im Original. Das „künstliche Eiweißsubstrat“ wurde aus der in Säure lösl. Dijodtyrosin-Peptonfraktion des Thyreoglobulins durch Pepsinbehandlung unter solchen Bedingungen dargestellt, die dem fermentativen Abbauvorgang entsprechen. Es wird dabei ein Präp. in Form eines koll. Albumins mit hohem Mol.-Gew. erhalten, das in verschied. Eigg. dem natürlichen Thyreoglobulin entspricht. Es enthält etwa 0,2% Jod u. 14% N. Über $\frac{2}{3}$ des Jods im Thyreoglobulin aus menschlichen Drüsen aus einem nicht endem. Kropfbezirk ist nicht als Thyroxin gebunden. Diese „inakt.“ Dijodtyrosinfraktion ist jedoch als wirksame Quelle des akt. Hormons anzusehen. Aus diesem Pepton kann ein künstliches Prod. durch Fermentwrkg. erhalten werden. Chem. u. klin. verhält sich das dabei erhaltene Protein wie natürliches Thyreoglobulin. Es wird angenommen, daß das wirksame Hormon aus dem Pepton im Körper durch Fermentwrkg. gebildet wird. (*Endocrinology* 20. 801—08. Nov. 1936. Boston, Harvard Univ., Huntington Memorial Hospital, u. Massachusetts Hospital, Thyroidklinik.) HEYNS.

H. Zain, *Zur antithyreoidalen Wirkung einiger ungesättigter Fettsäuren*. Vorl. Mitt. Bei weiblichen Ratten wird eine Schilddrüsenmenge von 100 mg pro Tag (Präparat MERCK), über 7 Tage gegeben, die sicher die Leber glykogenfrei macht, durch gleichzeitige Verfütterung von 1 ccm Linolsäure pro Tag glatt kompensiert. Die Leber so gefütterter Tiere zeigt n. Glykogenwerte. Die Stearinsäure ist in der gleichen Menge wirkungslos. Die Ölsäure, in einer Menge von 1 ccm pro Tag gegeben, zeigt beim weiblichen Tier bereits eine schwache kompensierende Wrkg. 1 ccm Linolensäure pro Tag wirkt schwächer als Linolsäure. Bei der männlichen Ratte wurde der Antagonismus der vom Vf. untersuchten Fettsäuren gegenüber der Schilddrüse in den obigen Mengen nicht beobachtet bzw. nur vereinzelt. (*Klin. Wschr.* 15. 1722. 21/11. 1936. Köln, Univ., Med. Poliklinik, u. Bonn, Univ., Pharmakol. Inst.) SCHMIDT-THOMÉ.

G. Krockert, *Die Wirkung der Verfütterung von Schilddrüsen- und Zirbeldrüsen-substanz an *Lebistes reticulatus* (Zahnkarpfen)*. (*Z. ges. exp. Med.* 98. 214—20. 1936. Leipzig, Veterinär-anatom. u. Veterinär-physiol. Inst.) SCHMIDT-THOMÉ.

Bengt Hamilton, Laura Dasef, Walter J. Highman jr. und Charles Schwartz, *Nebenschilddrüsenhormon im Blut schwangerer Frauen*. (Vgl. C. 1936. I. 3855.) Von der 15.—35. Schwangerschaftswoche wurde der Geh. an Parathyroidhormon im Blut häufig höher gefunden als n. (*J. clin. Invest.* 15. 323—26. Mai 1936. Chicago, Univ. of Chicago, Departm. of Obstetrics and Gynecology, u. Departm. of Pediatrics.) WESTP.

William Eric Gaunt und Arthur Wormald, *Die Einwirkung von Phenylisocyanat auf Insulin*. II. Weitere Beobachtungen über die Chemie des Insulins und dessen blutphosphatsenkenden Einfluß. (I. vgl. C. 1934. II. 3641.) Insulin vermag den Phosphatgeh. des Blutes zu senken (hypophosphatäm. Wrkg.), verliert aber diese Eig. bei der Behandlung mit Phenylisocyanat; dieser Verlust geht unter wechselnden Rk.-Bedingungen stets parallel mit dem Verlust der Hypoglykämiewrkg. Die Vff. können daher die Anschauungen von DAVIS, LUCK u. MILLER (1933) nicht teilen, die mit saurem Alkohol oder mit X-Strahlung eine Differenzierung beider Funktionen u. ihre Verlegung in verschied. „akt. Gruppen“ des Hormons beweisen wollen; sie glauben vielmehr, daß der Phosphatschwund eine sek. Folge des Glucoseschwundes ist. — Chem. wird gezeigt, daß unter den Bedingungen der Arbeit Phenyl- u. p-Bromphenyl-

isocyanat nicht mit der Oxygruppe des Tyrosins, den Säureamidgruppen des Asparagins u. Glutamins oder der Imidazolgruppe des Histidins reagieren u. auch nicht die —S—S— Bindung angreifen; dagegen werden freie Aminogruppen, die SH-Gruppe, die Pyrrrolidengruppierung (Prolin) u. der Guanidinrest (Arginin) zur Rk. gebracht. Die beiden letzteren Möglichkeiten scheinen bei der Inaktivierung des Insulins durch Phenyl- u. p-Bromphenylisocyanat keine Rolle zu spielen. (Biochemical J. 30. 1915—26. 1936. Leeds, Univ., Dep. of Physiol.)

DANNENBAUM.

Anna Lackenbacher, *Insulin-vaginal*. Zur Vermeidung von Injektionen fürchte Vf. diabet. Patientinnen *Insulin* vielfach mit gutem Erfolge vaginal in besonders präparierten Gelatine kapseln zu. (Wien. med. Wschr. 86. 1365. 5/12. 1936.) FRANK.

P. E. Simola und **Lily Rivas**, *Über das Vorkommen von melanophorenhormonartigen Stoffen im Harn*. Mittels des Tests über das Verh. von Melanophorenzellen in kleinen, losgeschnittenen Stücken der Froschhaut bei genau $pH = 7$ wurde festgestellt, daß in n. Menschenharn beim Mann wie bei der Frau in ca. 6% der Fälle eine positive Rk. erhalten wird. Bei schwangeren Frauen ist sie dagegen im 8.—10. Monat mit ca. 65%, im 4.—7. Monat mit ca. 50% positiv. Ob es sich hierbei tatsächlich um Ausscheidung von Melanophorenhormon der Hypophyse oder um eine veränderte Form des Hormons oder um einen ganz anderen Stoff handelt, ist nicht sicher. Bei n. Hengsten u. Stuten wurde keine positive Rk., bei graviden Stuten in einzelnen Fällen eine positive Rk. festgestellt. Bei n. u. graviden Ratten wurde keine Wrkg. erhalten. (Suomen Kemistilehti 9. B. 24. 25/10. 1936. Helsinki, Univ., Med.-chem. Lab. [Dtsch.]

SCHMIDT-THOMÉ.

Walter Fleischmann und **Helene Goldhammer**, *Nachweis einer östrushemmenden Substanz im Kinderharn*. Es wurde gefunden, daß der Nüchternharn von Kindern bis zu 4 Jahren mit ziemlicher Häufigkeit einen hemmenden Einfluß auf den Cyclusbau der weißen Maus hatte, indem das Oestrus stadium zunächst verlängert u. das folgende Intervall von 4—6 auf 16—20 Tage verlängert wurde. Danach kehrte der Oestrus zur Norm zurück. Mädchenharn war aktiver als der von Knaben. Im Mischharn wurde durch Fällung mit der 4-fachen Menge A. u. Auswaschen des Nd. mit W. die wirksame Substanz angereichert; im Harn älterer Kinder war sie meist nicht oder in Spuren nachweisbar. Im Hinblick auf die Gleichartigkeit der Wrkg. bei Injektion des Kinderharns u. bei Implantation von Zirbeldrüsen infantiler Tiere wird die Vermutung ausgesprochen, daß es sich hier um die Ausscheidung eines aus der Zirbeldrüse stammenden Wirkstoffes handelt. (Klin. Wschr. 15. 1730—31. 21/11. 1936. Wien, Univ., Physiolog. Inst.)

WESTPHAL.

Richard Wasicky, *Die wissenschaftliche Bedeutung des von Prof. Dr. Otto Löwi entdeckten „Vagus-“ und „Acceleransstoffes“*. Hinweis auf die Art u. Bedeutung der Unterss. von Löwi über den Mechanismus der Nervenwrkg. (Pharmaz. Mh. 17. 213—14. Nov. 1936.)

SCHWAIBOLD.

J. F. Reith und **L. W. van Esveld**, *Der „normale“ CO-Gehalt des Blutes und die klinische Bedeutung von kleinen Kohlenoxydgehalten*. Sammelbericht. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 80. 5019—26. 7/11. 1936. Utrecht, Rijks-Instituut voor de Volksgezondheit.)

GROSZFELD.

Pierre-Adolphe Chatagnon und **Camille Chatagnon**, *Über die physiopathologische Rolle des Broms*. Auf Grund einer größeren Anzahl von Blutbrombestimmungen bei psych. Kranken kommen Vf. im Gegensatz zu ZONDEK u. BIER zur Auffassung, daß sich die physiolog. Rolle des Br im Blut nicht von der des Blutchlors unterscheidet. Die Sekretion einer bromhaltigen Substanz durch die Hypophyse ist noch nicht sicher erwiesen. (Presse méd. 44. 1404—06. 5/9. 1936.)

MAHN.

Juanita Thompson, *Der Einfluß der Eingabe von Calcium auf den Jodspiegel im Blut*. Zur Unters. der Frage, ob Calciumzufuhr u. Jodspiegel des Blutes in ein ursächliches Verhältnis zur Entstehung des Kropfes gebracht werden können, wurden Verss. an über 500 Ratten durchgeführt. Die Tiere erhielten eine besondere Nahrungsform mit verschied. Werten des Calcium/Jod-Verhältnisses. Gesamtblutjod u. Serumcalcium wurden in bestimmten Abständen während eines Zeitabschnittes von 7 Monaten bestimmt. Es wurde gefunden, daß der Jodspiegel im Blut durch die zugeführte Ca-Menge verändert wird. Bei Tieren mit einer Diät von gleichem Jodanteil war der Jodspiegel niedriger in solchen Gruppen, die mehr Ca erhielten als die Kontrollen. Bei hohen Joddosen war eine Beziehung zwischen aufgenommenem Jod u. Blutspiegel nicht feststellbar. Im Gegensatz zu den ersten Verss. wurde der mittlere Ca-Geh. des Bluteserums durch Veränderung der zugeführten Jodmenge nicht merklich verändert.

Eine starke Änderung des Ca/J-Verhältnisses in der Nahrung war von der Entw. bestimmter klin. Veränderungen begleitet. In Hinsicht auf das Auftreten von Jodismus wird angenommen, daß das Syndrom nur unter bes. Bedingungen durch Jod ausgelöst wird; jedenfalls ist die J-Konz. im Blut hierfür nicht maßgebend. Die Zufuhr von Ca ist insofern von Bedeutung, als ein Überfluß in der Nahrung prophylakt. wirkt, wohingegen ein Mangel an Ca die Entw. des Jodismus begünstigt. (*Endocrinology* 20. 809 bis 815. Nov. 1936. New York, Univ., Inst. f. experimentelle Neurologie.) HEYNS.

Adolph Sachs, Victor E. Levine und A. Appelsis Fabian, *Kupfer und Eisen im menschlichen Blut. IV. Normale Kinder.* (III. vgl. C. 1935. I. 2390.) Der Fe-Geh. von 71 gesunden Kindern im Alter von 1½ Monaten bis 15 Jahren betrug im Durchschnitt 40,41 mg, der Hb-Geh. 12,09 g u. der Cu-Geh. 0,171 mg in 100 cem Blut. Die entsprechenden Werte für Neugeborene sind 51,79, 15,45 u. 0,083. Der Hb-Geh. beim n. Kind ist etwa gleich dem Fe-Geh. in mg mal 2,5. (*Arch. intern. Med.* 58. 523—30. Sept. 1936. Creighton, Univ. School of Med., Dep. of Med.) ABDERHALDEN.

G. C. Wickwire, W. E. Burge und Ruth Krouse, *Der Einfluß von Kupfer auf den Auflösungsgrad von Säugetiererythrocyten.* Bei anäm. ernährten Ratten ist der Auflösungsgrad der Erythrocyten größer als bei n. Tieren. Bei Verfütterung einer entsprechenden Cu-haltigen Diät ist die Widerstandsfähigkeit gegen Auflösung erhöht. (*Amer. J. Physiol.* 116. 638—40. Aug. 1936. Urbana, Ill., Univ., Dep. Physiol.) MAHN.

W. L. Dulière und M. Adant, *Die Beziehung zwischen dem Volumen der Blutkörperchen und der Konzentration des Eisens. Bedeutung der Hämatokritzahlen.* Es wurden umfangreiche Verss. über das Verhältnis des Vol. von Blutkörperchen zum Eisengeh. des Blutes angestellt. Hierbei wurde gefunden, daß man mit einer Genauigkeit von 5—6% aus dem mittels Hämatokrits festgestellten Vol. der Blutkörperchen aus venösem Blut die Konz. des Fe im Blut, den Hämoglobingeh. u. ferner die Sauerstoffbindungskapazität ableiten kann. Weitere Verss. wurden über das Verhältnis von Hämatokritzahl u. Anzahl der roten Blutkörperchen durchgeführt. (*Bull. Soc. Chim. biol.* 18. 1589—99. Nov. 1936. Brüssel, Fondation Méd. Reine Elisabeth.) HEYNS.

B. Delage, *Beitrag zum Studium der Bindungen Lipoid-Proteine im Blutserum. Untersuchung der physikalisch-chemischen Faktoren der Extrahierbarkeit von Serumlipoiden durch Äther bei Gegenwart verschiedener Substanzen.* In Fortsetzung der Unterss. des Vf. über die Extrahierbarkeit der Lipoide aus den Protein-Lipoidkomplexen des Blutserums unter verschied. Bedingungen (vgl. das vorst. Ref.) wurden Verss. über die Lipoidextrahierbarkeit mit Ä. bei Zusatz von Methanol, Äthanol, Aceton, Propyl- u. Isoamylalkohol u. a. durchgeführt. Es zeigte sich, daß die Ggw. der genannten Verb. von einer bestimmten Konz. an bewirkt, daß 60—80% der im Serum vorhandenen Gesamtlipide ätherlös. werden. Glykol, H⁺- u. OH⁻-Ionen haben keine derartige Wrkg. Es wurde darauf versucht, festzustellen, welche physikal.-chem. Eigg. die oben erwähnten Substanzen zu dieser Wrkg. befähigen. Es wurde gefunden, daß die Einw. auf die Löslichkeit des Äthers in der wss. Phase ohne Bedeutung ist, daß hingegen Löslichkeit in Ä. eine Rolle spielt, u. weiterhin durch den Zusatz der prim. Alkohole (auch Cyclohexanol gehört hierher) vor allem die Oberflächenspannung zwischen der wss. u. der äther. Schicht verringert wird. Einzelne Ergebnisse der Verss. vgl. im Original. (*Bull. Soc. Chim. biol.* 18. 1603—12. Nov. 1936. Pasteur-Inst.) HEYNS.

B. Delage, *Die Extrahierbarkeit von Serumlipoiden mit Äther in Abhängigkeit vom pH.* Die Verss. am Syst. Serum-Äther bei verschied. pH wurden vom Vf. durchgeführt, um festzustellen, ob eine Beziehung zwischen Ionisationszustand der Serum-eiweißkörper u. der Bindungsfestigkeit der Blutlipoide an diese Eiweißkörper nachweisbar ist. Im untersuchten pH-Bereich von 1,7—13,3 waren bemerkenswerte Änderungen der Lipoidwerte im Ä. nicht vorhanden. Die Gesamtmenge betrug in 25 cem Serum 116—119 mg, hiervon waren 0,9—5,9 mg extrahierbar. (*Bull. Soc. Chim. biol.* 18. 1600—1602. Nov. 1936. Pasteur-Inst.) HEYNS.

J. G. Ssawitzki, *Die Schwankungen des Magnesiumgehaltes im Blutserum bei Krebskranken.* Während der n. Geh. an Mg im Blutserum 1,6—3,5 mg-% beträgt, ist er bei Krebskranken herabgesetzt (von 0,02—2,3 mg-%). Eine Mg-Zuführung per os erhöht nicht die Mg-Menge des Blutserums bei schweren Fällen. Dagegen läßt sich durch Röntgenbehandlung u. systemat. Mg-Kuren der Mg-Geh. des Serums bei Kranken mit allgemein befriedigendem Zustand erhöhen. Die Ca-Kurve des Blutserums verläuft parallel der Mg-Kurve. (*Ann. Roentgenol. Radiol.* [russ.: Westnik Rentgenologii i Radiologii] 16. 112—15. 1936. Dagestan, Med. Inst.) KLEVER.

Eric Boyland und Alfred Aaron Levi, *Die Isolierung von Methylmalonsäure aus Rattenharn*. (Vgl. C. 1936. I. 4754.) Durch Extraktion mit Ä. u. entsprechende weitere Reinigung wurde Methylmalonsäure in einer Menge von 0,5% isoliert (Tiere mit Anthracenzufuhr); Harn von n. Tieren enthielt eine kleine Menge, in Harn von Kaninchen u. Mensch konnte Methylmalonsäure nicht nachgewiesen werden. Hinweis auf die Möglichkeiten der Bldg. (aus Methylpyrrol, der Seitenkette von Hämoglobin u. a.). (Biochemical J. 30. 2007—08. Nov. 1936. London, Royal Cancer Hosp.) SCHWAIB.

R. Zeynek und H. Waelsch, *Studien über die Thormähle'sche Reaktion melanotischer Harn*. Über die Substanz, welche die sog. THORMÄHLE'SCHE Rk. — violettrote Färbung des Harnes nach Zusatz von $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] + \text{NaOH}$ u. Umschlag ins Blaue bei Ansäuern mit Essigsäure — gibt, werden folgende Angaben gemacht: Die Substanz findet sich anscheinend nur bei Lebermetastasen im Stadium der Resorption im Harn u. bedingt dessen allmähliche Rotbraunfärbung beim Stehen. Sie ist sehr labil u. vermindert sich auch unter Ausschluß von Licht u. Luft. Die Zers. wird beschleunigt durch H_2S u. verd. Essigsäure. Die zers. Wrkg. von Mineralsäuren nimmt mit der Konz. zu. Gegen Alkalien ist die Substanz relativ beständig. Zn^{++} , Cu^{++} , Cu^{+} u. Sn -Chlorid fällen nicht. Pb -Salze fällen erst bei stärkerer alkal. Rk., jedoch nicht quantitativ, HgCl_2 u. $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ vollständig. An Al_2O_3 , Kaolin, Frankonit u. CaCO_3 findet keine Adsorption statt. Silicagel adsorbiert unvollständig, Kohle ziemlich stark, jedoch nicht cluierbar. $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_3$ wird reduziert. Bei Ggw. von NH_3 , Ammoniumsalzen u. Aminen tritt die Rk. erst bei starkem Alkaliüberschuß ein. $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ bedingt beim Ansäuern einen Farbumschlag ins Grüne statt ins Blaue, Ascorbinsäure in gelbgrün. Zur Darst. dient die Fällung von HgCl_2 oder $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Die Ndd. werden mit K_2S in alkoh. Lsg. zers., das Filtrat verdampft u. mit Ä. gefällt. Die Substanz ist leicht dialysierbar, sie ist deshalb auch im Blut u. in der Ascitesfl. nachweisbar u. wandert an die Anode. Beim trockenen Erhitzen erfolgt Zers., Pyrrolrk. +, Indolrk. —. Über andere Fällungs- u. Farbrkk. der akt. Substanz vgl. Original. Die Substanz kann nicht als rein betrachtet werden. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 244. 159—66. 7/11. 1936. Prag, Dtsch. Univ.) GUGGENBEIM.

A. E. Mirsky, *Proteinkoagulation als Folge der Befruchtung*. Vf. teilt mit, daß durch Befruchtung von Seegeleiern in W. in der Kälte u n l. Proteine in den Zellen entstehen. Eine Lsg. des Proteins zeigte Strömungsdoppelbrechung, Viscositätsanomalie u. hatte eine hohe Viscosität. Einzelheiten im Original. (Science, New York. [N. S.] 84. 333—34. 9/10. 1936. New York, Hosp. of the Rockefeller Inst.; Pasadena, California Inst. of Technol.) HAVEMANN.

Warren M. Cox jr. und Miriam Imboden, *Die Wirkung von Mono-, Di- und Tricalciumphosphaten auf den Fortpflanzungserfolg bei Ratten*. (Vgl. C. 1936. I. 3355.) Beobachtung der Vers.-Tiere während 11 Fortpflanzungsvorgängen bei hoher Ca-Zufuhr. Bei 2,45% Ca in der Nahrung ist das für optimale Fortpflanzung geeignete Verhältnis Ca:P viel enger begrenzt (zwischen 1,7—1,2) als bei niedriger Ca-Zufuhr. Bei 2,45% Ca ist prim. Ca-Phosphat ungeeignet für Fortpflanzung, tert. dem sek. ein wenig überlegen. (J. Nutrit. 12. 509—14. 10/11. 1936. Evansville, Mead Johnson Co.) SCHWAIBOLD.

H. Glatzel, *Aktuelle Fragen der Volksernährung. I. Über den Eiweißbedarf*. Krit. Übersichtsbericht: Aus der Physiologie des Eiweißstoffwechsels, das Eiweiß in der Ernährung. (Med. Welt 10. 1389—95. 1936. Göttingen, Univ., Med. Klinik.) SCHWAIB.

Felix Weiss, *Kastanie als Säuglingsnahrung*. Kastanienbrei (Rösten u. Einkochen getrockneter Früchte) erwies sich bei Kindern im 2. Lebenshalbjahr als gern genommene u. gut verwertete Säuglingsnahrung. Fette, Mineralstoffe u. Eiweiß sind darin genügend, Kohlenhydrate reichlich enthalten. Das Prod. ist daher als milchlose, konz., hochcalor. Kostform anzusehen, deren Indicationen aus diesen Eigg. abzuleiten sind. (Med. Klinik 32. 1332—35. 1936. Prag, Deutsche Univ., II. Kinderklin.) SCHWAIB.

Werner Feichtmayer, *Über das Zusammenspiel des Steinpilzeiweißes und des Caseins im Betriebsstoffwechsel*. (Vgl. C. 1936. I. 4029.) Bei Pilzeiweißernährung (Ratte) zeigt die Harnquotientenlage eine steil ansteigende Bewegung. Durch 50%ig. Ersatz des Steinpilzeiweißes durch Casein tritt Umkehr ein, mit der Zeit immer mehr bis in die Nähe des Wertes von Casein als einzigem Nahrungsprotein, ohne diesen Wert ganz zu erreichen. (Arch. Verdauungskrankh. 60. 195—205. Okt. 1936. Berlin, Univ. Seminarist. Übgg. pathol. Physiol.) SCHWAIBOLD.

Helen S. Mitchell, *Die Empfindlichkeit verschiedener Stämme von Ratten gegenüber ernährungsbedingtem Katarakt*. (Vgl. C. 1935. I. 2036.) Bei einer Nahrung mit

70% Lactose war die Zeitdauer bis zum Auftreten von Katarakt u. dessen Häufigkeit bei den verschied. untersuchten Rattenstämmen sehr verschied.; bei einer Nahrung mit 35% Galaktose waren die Unterschiede wesentlich geringer. Die Entw. von Katarakt war bei jungen Tieren schneller als bei älteren. (J. Nutrit. 12. 447—53. 10/11. 1936. Amherst, State Coll.)

SCHWAIBOLD.

Dorothy R. Campbell, *Neuere Beobachtungen über die Biochemie der Linse*. Übersichtsbericht: Kohlenhydrate u. Katarakt, Wrkgg. von Vitaminmangel, erblicher Katarakt, Wrkg. tox. Substanzen, Stoffwechselveränderungen bei Katarakt, chem. Rkk. in der Linse. (Brit. med. J. 1936. II. 1133—36. 5/12.)

SCHWAIBOLD.

* **E. Risak**, *Über Vitamine und ihre therapeutische Anwendung*. Übersichtsbericht. (Wien. med. Wschr. 86. 1188—93. 24/10. 1936. Wien, Klinik Eppinger.)

SCHWAIB.

T. Gordonoff und **F. Ludwig**, *Über die Bedeutung der Vitamine für die Krebs-therapie*. (Vgl. C. 1935. II. 2230.) Verss. an wachsenden Fibroblastenkulturen (Material aus bebrüteten Eiern von Hühnern mit Vitaminmangel oder Vitaminzulagen unter Verwendung von Plasma des entsprechenden Huhnes) u. Kulturen von Krebsgewebe. Vitamin A u. B₁ (B₂ weniger) im Überschuß verursachten stark gesteigertes Wachstum der Fibroblasten u. des Carcinoms, die übrigen Vitamine zeigten keinen Einfluß. Bei vitamin- oder B₁-freier Ernährung war das Wachstum der Gewebe stark bzw. vollständig gehemmt. Die Aussichten auf diätet. Krebstherapie (B₁-Entzug) dürften jedoch, wie Verss. zeigten, gering sein. (Schweiz. med. Wschr. 66. 1129—30. 14/11. 1936. Bern, Univ., Pharmakolog. Inst.)

SCHWAIBOLD.

K. Hickman, *Identifizierung von Vitaminen durch Molekulardestillation*. Mit Hilfe einer besonderen Vakuumdest. wurden Dest.-Kurven von Vitamin A u. D erhalten, an Hand derer die Ggw. von Vitaminen oder Vitaminkomplexen in verschied. Prodd. durch Unregelmäßigkeiten der Kurven festgestellt werden kann. So wurde festgestellt, daß Vitamin A in Lebertran u. Heilbutterölen fast ganz als Ester vorliegt, während Vitamin D teils frei, teils als Estergemisch vorhanden ist. Verss. zum Nachw. der verschied. Arten von Vitamin D sind im Gange. (Nature [London] 138. 881—82. 21/11. 1936. Rochester, N. Y., Eastman Kodak Co.)

SCHWAIBOLD.

Walter Fleischmann und **Susanne Kann**, *Untersuchungen über die Beziehungen zwischen dem Schilddrüsenhormon und dem Vitamin A*. Durch Vitamin A wird die REID-HUNTSche Rk. (Erhöhung der Resistenz der Maus gegen Vergiftung mit Acetonitril) im Sinne einer Hemmung beeinflußt. Bei der durch Thyroxin an Axolotl u. Salamanderlarve hervorgerufenen Metamorphose wirkt Vitamin A ebenfalls antagonistisch. Die durch Carotin bewirkte Beschleunigung der Autoxydation ungesätt. Fettsäuren wird durch Thyroxin aufgehoben (antagonist. Wrkg. in chem. Rk.). (Wien. klin. Wschr. 49. 1488—89. 4/12. 1936. Wien, Univ., Physiol. Inst.)

SCHWAIBOLD.

K. Fellingner und **O. Hochstädt**, *Über die antithyreoidale Wirkung des Vitamins A*. (Vgl. C. 1935. II. 3790.) Die histolog. Unters. der Schilddrüse von Meerschweinchen nach Injektion von thyreotropem Hormon mit u. ohne Zufuhr von Vitamin A ergaben, daß das Vitamin A auch direkt an dem Komplex thyreotropes Hormon-Schilddrüse angreift u. demnach offenbar auf zweifachem Wege schützend wirkt. (Wien. klin. Wschr. 49. 1339—40. 30/10. 1936. Wien, Univ., II. Medizin. Klinik.)

SCHWAIBOLD.

M. van Eekelen und **L. K. Wolff**, *Über den Vitamin-A-Gehalt neugeborener Hunde und Katzen*. Der A-Geh. der Leber derartiger Tiere ist wie bei Mensch u. Ratte sehr gering u. nimmt während der Aufnahme des Colostrums rasch zu. Es wurde eine nahe Beziehung zwischen Vitamin-A-Geh. von Leber u. Blut festgestellt. (Acta brevina necrland. Physiol., Pharmacol., Microbiol. 6. 131—33. 1936. Utrecht, Univ., Labor. Hyg.)

SCHWAIBOLD.

S. N. Matzko, *Bereicherung der Margarine mit Vitaminen*. II. Mitt. *Anreicherung der Margarine mit Vitaminen A mittels Carotinpräparaten*. (I. vgl. C. 1936. II. 4138.) Zur Anreicherung der Margarine mit Vitamin A wurde die Carotinfraction der Mohrrüben verwendet. Bei den Verss. mit Ratten zeigte sich, daß als die unterste therapeut. Gabe 0,075—0,1 mg des Extraktes angenommen werden kann. 1 g Extrakt enthält somit 10 000—13 000 Vitamin-A-Einheiten. Auf trockene Mohrrüben umgerechnet, entsprechen diese Zahlen 80—100 Einheiten in 1 g trockenen Mohrrüben. Somit bleibt ein bedeutender Teil des Vitamins bei der Einführung des Carotins in die Margarine (nach 20 Tagen) unzers. Mit gutem Erfolg kann auch eine Anreicherung der Margarine mit Hilfe von aus *Brennesseln* erhaltenem Carotinextrakt angewandt werden. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] 4. Nr. 6. 144—51. 1935; Z. Unters. Lebensmittel 72. 143—48. Aug./Sept. 1936. Moskau, Zentralinst. für Ernähr.-Forsch.)

KLEVER.

Stephan Sándor, *Vitamin A bei der lokalen Behandlung von Wunden*. An verschied. Fällen wird nachgewiesen, daß bei Wunden (nach Reinigung) die Füllung mit reinem Vitamin A in Öl oder dem Präp. Vulnovitan eine gute Heilungsförderung bewirkt. In chirurg. Fällen wird der Heilprozeß beschleunigt u. die Behandlung vereinfacht. (Lancet 231. 738—40. 26/9. 1936. Ujpest [Ungarn], Sándor Hosp.) SCHWAIBOLD.

Flemintine Peirce Dann, *Vitamin-B-Bestimmung durch die Rattenheilmethode mit modifizierten Nahrungsgemischen und oraler Zufuhr der Zusätze*. Die Heilmethode an Ratten (Polyneuritis) bei einer Vers.-Nahrung mit etwa 0,3 B-Einheiten (B_1) in der Tagesration, die bei erstem Auftreten von Polyneuritis fortgelassen wurden, erwies sich als prakt. anwendbar u. genau, wenn gleichzeitig mit einer Standardsubstanz verglichen wird. Die endgültige Entw. der Polyneuritis muß erkannt werden. Tierzahl 6 oder mehr für jede Dosis (nicht <2). Bei wiederholter Benutzung der Tiere zum Vers. muß eine Pause von 48—96 Stdn. eingeschaltet werden. Die Feststellung der Heildosis soll eher bei 80% oder mehr Heilerfolgen als etwas unter dieser Zahl vorgenommen werden. Ein Vgl. mit den üblichen Methoden wird zunächst empfohlen. (J. Nutrit. 12. 461—68. 10/11. 1936. North Chicago, Abbot Laborr.) SCHWAIBOLD.

H. B. Day, *Beriberi in Ägypten*. Hinweis auf das Vork. von Beriberi in Ägypten, meist in Kombination mit Pellagra, unter Anführung mehrerer Fälle (Röntgenbilder). Heilung durch Vitamin-B₁-Injektionen. (Trans. Roy. Soc. tropic. Med. Hyg. 30. 345 bis 346. 28/11. 1936. Cairo, Univ., Med. Clin.) SCHWAIBOLD.

W. A. Devjatnin, *Über eine chemische Methode zur Bestimmung des Vitamins B₁*. (Vgl. KINNERSLEY u. PETERS, C. 1934. II. 969.) Unter Zugrundelegung der Formaldehydazork. wurde ein colorimet. Verf. ausgearbeitet, das im wesentlichen folgende Arbeitsgänge erfordert: Extraktion mit heißem W. (zentrifugieren), Fällung von B_1 (mit einigen Fremdstoffen) mit Hg-Acetat u. PtCl₄, Befreiung des Nd. von Kohlenhydraten, Alkoholen u. a. durch Auswaschen, Zerlegung des Nd. mit H₂S, Reinigung der Lsg. von störenden Stoffen u. Gewinnung einer reinen, B_1 enthaltenden Lsg. Bei der Farbmessung kann als Vgl. eine Verdünnungsserie hergestellt werden, an der ebenfalls die Farbrk. ausgeführt wird (10 Min. in heißem W. von 90—95°). (C. R. [Doklady] Acad. Sei. URSS 1936. IV. 67—71. Moskau, Forschungsinst. f. nördl. Kornwirtsch.) SCHWAIB.

O. L. Kline, H. R. Bird, C. A. Elvehjem und E. B. Hart, *Das Vorkommen von Vitamin B₁ in einigen pflanzlichen und tierischen Produkten*. (Vgl. C. 1936. II. 1568.) Fütterungsvers. an Küken nach der Meth. der Vff. ergaben, daß getrocknetes Gras, Erdnuß, Weizenkeim, Hirn u. Niere (Schwein) gute B_1 -Quellen sind; Körnerprodd. sind verhältnismäßig arm an B_1 , weißer Mais u. geschälter Hafer enthalten jedoch wesentlich mehr als Weizen u. Gelbmais. (J. Nutrit. 12. 455—60. 10/11. 1936. Madison, Univ., Dep. Agric. Chem.) SCHWAIBOLD.

L. F. Levy, *Der Zustand der Ascorbinsäure in pflanzlichen Geweben*. (Vgl. MACK, C. 1936. II. 3439.) Unters. an Blumenkohl u. Kartoffel mit verschied. Extraktionsmethoden ergaben Hinweise, daß Ascorbinsäure sowohl in komplexer Form vorliegt (Freisetzung durch Kochen), u. daß sie andererseits durch Oxydasen, die auch noch während der Erwärmung zum Kochen wirksam sind, teilweise zerstört wird. (Nature [London] 138. 933. 28/11. 1936. Johannesburg, Inst. Med. Res.) SCHWAIBOLD.

A. Scheunert, Johs. Reschke und Eva Kohlemann, *Über den Vitamin-C-Gehalt der Kartoffeln*. 1. Mitt. *Alle gelagerte Kartoffeln der Ernte 1935*. Beschreibung einer geeigneten C-Extraktionsmeth. bei rohen u. gekochten Kartoffeln (mit 20%/jg. Trichloroessigsäure bzw. 8%/jg. methylalkoh. Essigsäure u. Trichloroessigsäurelsg.) u. Titration mit Indophenol. Auch bei 3/4 Jahre gelagerten u. gekeimten Prodd. war noch ein beachtlicher C-Geh. feststellbar (Kontrolle auch im Tiervers.). Der C-Geh. verschied. Knollen u. einer Sorte von verschied. Standorten zeigt erhebliche Unterschiede. Beim Dämpfen in der Schale ist der C-Verlust am geringsten, beim Kochen in Salzwasser ohne Schale am größten. Die Jodtitration erwies sich als unbrauchbar (zu hohe Werte). Die C-Gehh. bewegen sich etwa zwischen 4 u. 8 mg in 100 g. (Biochem. Z. 288. 261—70. 19/11. 1936. Leipzig, Univ., Veterinärphysiol. Inst.) SCHWAIBOLD.

Paul F. Sharp, *Vitamin C in pasteurisierter Milch*. Zahlreiche Unters. ergaben, daß es möglich ist, die handelsmäßige Pasteurisierung (30 Min. bei 62—63°) so durchzuführen, daß das Prod. ebensoviel Ascorbinsäure enthält wie gleich alte Rohmilch; bei Verwendung höherer Temp. kann der C-Geh. sogar höher sein wie bei der rohen Milch. Spuren von Kupfer (z. B. 0,13 mg im Liter) bewirken allg. starke Verminderung des C-Geh. (Science [New York] [N. S.] 84. 461—62. 20/11. 1936. Cornell Univ.) SCHWAIB.

Mary M. Clayton und **John D. Keith**, *Der Vitamin-C-Gehalt der menschlichen Tonsillen*. Die Werte schwankten bei 54 Personen von 10,6—47,6 mg in 100 g Organ (Mittel 24 mg). Es bestand eine gewisse Parallelität zwischen C-Geh. der Nahrung u. der Tonsillen. Bei reichlicher C-Zufuhr (400 ccm Orangensaft täglich) stieg der C-Geh. der Tonsillen auf 42,9 mg. Der C-Geh. der Tonsillen kann demnach als Anhaltspunkt für den C-Geh. des Organismus betrachtet werden. (Science [New York] [N. S.] 84. 377—78. 23/10. 1936. Rochester, Univ., School Med.) SCHWAIBOLD.

M. Heinemann, *Die Verteilung von Ascorbinsäure zwischen Plasma und Erythrocyten*. Unterss. des Blutes von n. u. kranken Personen ergaben, daß die C-Konz. in den Erythrocyten höher ist als im Plasma; im allg. ist das Verhältnis dieser beiden Konz. um so größer, je geringer der C-Geh. im Gesamtblut oder je geringer die Zahl der Erythrocyten (Anämie) ist. (Acta brevia neerland. Physiol., Pharmacol., Microbiol. 6. 139—41. 1936. Utrecht, Univ., Labor. Hyg.) SCHWAIBOLD.

M. Heinemann, *Über die Ausscheidung von Thiosulfat und Ascorbinsäure im Harn während verschiedenartiger Ernährung*. Der eigentliche C-Geh. im Harn wird durch wechselnden Proteingeh. der Nahrung nicht beeinflusst, jedoch tritt ein entsprechendes Steigen oder Fallen der Gesamtmenge an red. Stoffen ein, hauptsächlich bedingt durch Ausscheidung von Thiosulfat. Cystin wirkt ähnlich wie Protein. (Acta brevia neerland. Physiol., Pharmacol., Microbiol. 6. 141—43. 1936.) SCHWAIBOLD.

M. Heinemann, *Über den Bedarf des Menschen an Vitamin C unter verschiedenen Bedingungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Sättigungsverss. bei C-freier Nahrung ergaben, daß der Erwachsene mit 70 kg einen täglichen Bedarf von etwa 60 mg Ascorbinsäure hat. Die Proteinmenge in der Nahrung beeinflusste diesen Bedarf nicht. (Acta brevia neerland. Physiol., Pharmacol., Microbiol. 6. 144—46. 1936.) SCHWAIBOLD.

Gerhard Henkel, *Diuretische Wirkung des Vitamin C bei Leberzirrhose*. Bei einem Fall von hypertroph. Lebercirrhose, bei dem es in den Wintermonaten zur Ausblü. eines Skorbutus gekommen war, besserte C-Zufuhr intravenös nicht nur sehr rasch die Avitaminose, sondern auch die Cirrhose; besonders wurde die Harnausscheidung vermehrt. (Münch. med. Wschr. 83. 1970—71. 27/11. 1936. Oberstdorf, Kuranst. Stillachhaus.) SCHWAIBOLD.

Hans Kaiser, *Beitrag zur Vitamin-C-Bestimmung im Harn*. Kennzeichnung der verschied. C-Best.-Methoden u. Hinweise auf die noch bestehenden Fehlerquellen. (Pharmaz. Mh. 17. 214. Nov. 1936. Stuttgart.) SCHWAIBOLD.

Georg von Wendt, *Drei D-Vitamine*. Hinweis auf die verschied. starke Wirksamkeit von bestrahltem Ergosterin u. Dorschlebertran bei Ratte bzw. Huhn. Mit HCl konserviertes Preßgrünfütter verhält sich bei Ratten D-frei, ebenso Butter von damit ernährten Kühen; bei legenden Hühnern erweisen sich diese Prodd. jedoch als D-wirksam, ebenso bei der nordfinn. Bevölkerung. Es sind demnach wenigstens drei D-Vitamine anzunehmen, die bei verschiedenartigen Lebewesen eine sehr unterschiedliche Wrkg. zeigen. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] 5. No. 4. 31—32. 1936. Helsingfors.) SCHWAIBOLD.

O. N. Massengale und **Charles E. Bills**, *Eine quantitative Methode zur Bestimmung von Vitamin D bei Hühnern*. Das Verf. beruht auf der Best. der Femurrasche u. der Auswertung der Befunde mit Hilfe zweier Wrkg.-Kurven, einer solchen für Lebertran u. einer solchen für bestrahltes Ergosterin. Das Verf. wurde hinsichtlich des wahrscheinlichen Fehlers geprüft; ein Verf. wird mitgeteilt zur leichten Best. des Fehlers bei einer gegebenen Tierzahl, u. zwar bei direkter Best. u. bei der Best. der einer zweiten Substanz entsprechenden Mengen. Unter günstigsten Bedingungen ist der wahrscheinliche Fehler bei der Best. von bestrahltem Ergosterin (10 Tiere) nur 9%, bei Lebertran etwas weniger. Bei Ca : P wie 2 : 1 trat bei Zusatz von 18 Einheiten D (Lebertran) zu 100 g Nahrung gute Verkalkung ein. Die Unterschiede der Wrkg. von Lebertran-D u. Bestrahlungs-D wechseln, sie sind gering bei schwacher Verkalkung, 100-fach bei n. Verkalkung u. noch größer bei der Bldg. extraharter Knochen. (J. Nutrit. 12. 429—46. 10/11. 1936. Evansville, Mead Johnson Co.) SCHWAIBOLD.

A. Emmerie und **M. van Eekelen**, *Über die quantitative Bestimmung von Vitamin D₂ nach Brockmann und Yun Hwang Chen*. (Vgl. BROCKMANN, C. 1936. II. 1374.) Die Best. mit dem Stufenphotometer (ZEISS) gab bei techn. Calciferol u. bei einem Konzentrat (bestrahltes Ergosterin in Arachisöl) zuverlässige Resultate. Die Anwesenheit störender Stoffe (Sterine u. deren Bestrahlungsprodd., Vitamin A) muß berücksichtigt werden. Die D-Best. in gewöhnlichem Lebertran ist daher nicht

möglich. (Acta brevia neerland. Physiol., Pharmacol., Microbiol. 6. 133—36. 1936. Utrecht, Univ., Labor. Hyg.) SCHWAIBOLD.

E. Mangold und **H. Stotz**, *Versuche über die Stickstoffbilanz beim Rinde mit Harnstoff und Amidflocken als Ersatz von Eiweiß*. Bei Verss. an 2 Bullenkälbern blieb mit reinem Harnstoff die N-Bilanz die gleiche wie mit den zugehörigen Grundverss. Mit Amidflocken erwies sich der N-Ansatz etwas erhöht. (Landwirtsch. Versuchsstat. 127. 97—118. 1936. Berlin, Inst. f. Ernährungslehre.) GROSZFELD.

Werner Henle und **Gertrud Szpinger**, *Der Stoffwechsel des isolierten Fettgewebes*. III. *Über den echten respiratorischen Quotienten und seine Beeinflussung durch Nährstoffe in vitro und vivo*. (II. vgl. C. 1936. I. 3861.) Es wird eine Abänderung der Dicarboxymethode von DICKENS u. SIMER zur Best. des echten Respirationsquotienten (R.Q.) mitgeteilt, die es ermöglicht, mit BRODIE-Lsg. zu messen. Isoliertes überlebendes Hodenfett n. Ratten besitzt einen Atmungswert Q_{O_2} von 0,06—0,07 u. einen echten R.Q. von 0,75. Glucosezusatz (0,2%) steigert den R.Q. auf 0,96—1,39; Q_{O_2} ist um so stärker erhöht, je tiefer der R.Q. liegt. Geringer Zuckerzusatz (0,01%) erniedrigt den R.Q. Brenztraubensäurezusatz steigert den R.Q. (1,51—1,62) u. die Atmung. Fettgewebe kohlenhydraternährter Tiere mit angereicherterem Glykogen- u. Zuckergeh. des Gewebes besitzt einen erhöhten R.Q. (ca. 1,25). Der R.Q. sinkt im Verlaufe des Verss. rasch auf Werte unter 1,00 ab. Eine Hungerpause von 2 Stdn. führt zum R.Q.-Wert des n. Tieres. Glykogenzusatz erhöht hierbei den R.Q. nur unbedeutend (0,88—0,91). Abschließende Verss. an Hungertieren ergaben keine einheitlichen Werte. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 180. 672—89. 18/3. 1936. Heidelberg, Kaiser-Wilh.-Inst. f. med. Forsch., Inst. f. Pathol.) MAHN.

Hirohiko Aoki, *Zur Frage der Glykogenbildung aus Fett unter der Einwirkung von Adrenalin*. Die Unterss. werden an Kaninchen durchgeführt, deren Leber für 20 Stdn. durch Fettinfusion (intravenöse Injektion einer Olivenöl-Lecithinemulsion) glykogenfrei gemacht worden war. In sämtlichen Verss. werden die Tiere 18 Stdn. später getötet, um eine natürliche Regeneration des Glykogens zu vermeiden, u. die Leber wird noch frisch auf ihren Glykogen- u. Fettgeh. untersucht. — Aus den Verss. geht hervor, daß die Neubldg. von Leberglykogen durch Adrenalin (1 ccm pro kg) verursacht wird. Adrenalininjektionen bewirken nach 5 Stdn. eine Abnahme des Fettgeh., doch noch keine merkbare Neubldg. von Glykogen; nach 8 Stdn. beginnt die Glykogenbldg. u. nach 12 Stdn. sind 60% des n. Glykogengeh. der Leber zurückgebildet, während der Fettgeh. etwas unter die Norm abgesunken ist. Anscheinend findet die Glykogenbldg. schon von einem sehr frühen Zeitpunkt an statt: bei Tieren mit glykogenfrei gemachter Leber wird durch Adrenalin eine deutliche Blutzuckererhöhung erzielt, die den gleichen zeitlichen Verlauf wie beim n. Tier zeigt, nur in den absol. Werten infolge des mangelnden Glykogenvorrats niedriger ist. Es betreibt demnach glykogenfrei gemachte Leber schon bald nach der Adrenalinzufuhr den Glykogenaufbau, doch wird das Glykogen, entsprechend dem Kohlenhydratbedarf an der Peripherie schnell wieder zerlegt. Eine optimale Adrenalinosis entspricht einer maximalen Glykogenausbeute; eine kleinere Menge genügt nicht, um nachweisbare Glykogenmengen hervorzurufen, eine größere bewirkt Glykogenschwund, u. durch sehr hohe Dosierungen werden die Tiere getötet, so daß zur Glykogenbldg. die Zeit fehlt. — Mit der Bldg. des Glykogens durch Zunahme der Adrenalinmenge bis zur tödlichen Dosis verstärkt sich zugleich der Schwund des Glykogens, so daß die Leber unvorbehandelter Tiere durch erhöhte Adrenalinmengen (2 ccm pro kg) nach 8 Stdn. völlig glykogenfrei geworden ist. Eine neue reichliche Glykogenablagerung tritt (innerhalb der Verss.-Grenzen) erst wieder ein, wenn Fett intravenös zugeführt wird. Durch diese Beobachtung ist die Glykogenbldg. aus Fett direkt nachgewiesen. (Tohoku J. exp. Med. 29. 244—62. 31/8. 1936. Sendai, Tohoku Univ., Med. Klinik. [Orig.: dtsch.]) STÖRM.

G. Fingerling und **R. Schoenemann**, *Die Verwertung verschiedenartig konfigurierter Zucker — Glucose, Fructose, Galaktose, Rohrzucker, Milchzucker, Maltose, Stärke und Mannan (Steinnuß) — durch den Fleischfresser*. Verss. an 2 Hunden ergaben, daß der C-Ansatz nach Beifütterung von Glucose, Fructose, Rohrzucker u. Maltose gleich, bei Stärke erhöht war. Der Umfang der Verwertung der Kohlenhydrate ist nicht allein abhängig von den Entfaltungsmöglichkeiten der Gärungs- u. Faulnisorganismen im Verdauungsapp., von ihrer Art u. Fähigkeit, die Kohlenhydrate zur Bestreitung ihrer Lebensbedürfnisse teils in gasförmige Prodd., teils in geringwertigere Nährstoffe überzuführen, sondern wahrscheinlich auch von der Reizwrkg., die sie ausüben. (Landwirtsch. Versuchsstat. 127. 119—22. 1936. Leipzig-Möckern, Landw. Verss.-Anstalt.) GD.

F. J. Stare und **C. A. Baumann**, *Die Wirkung von Fumarat auf die Atmung*. Die O₂-Aufnahme von Gewebe (Brei von Taubenbrustmuskel oder Schweineherz; manometr. Meth.) wurde durch sehr kleine Mengen von Fumarat erhöht; diese wurden auch nach längerer Rk.-Zeit in dem Brei wiedergefunden; die gesteigerte Atmung ist von n. Größe. Stoffe, die in Berührung mit Geweben Fumarat geben (Bernsteinsäure, Malonsäure, Oxallessigsäure), zeigten eine ähnliche Wirkung. RINGER-Phosphatlg. erwies sich als geeignete Pufferlösung. Auch Extrakt von erhitztem Muskel erhöhte die Atmung. Fumarat wirkt demnach als Katalysator. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. B 121. 338—57. 4/12. 1936. Cambridge, Univ., Inst. Biol. and Parasitol.) SCHWAIBOLD.

Jean March Innes, *Die Bedeutung der 4-C-Dicarbonsäuren für die Muskelatmung*. Bei Zusatz von Fumarat zu frischer bzw. ausgewaschener Taubenbrustmuskulatur ist der O₂-Verbrauch größer als ohne Zusatz oder mit Lactatzusatz. Hierbei verschwindet Fumarat, woraus geschlossen wird, daß das Fumarat selbst als Substrat dient u. nicht, wie SZENT-GYÖRGYI annimmt, nur als Katalysator wirkt. Brenztraubensäure u. Oxallessigsäure werden aus Fumarsäure nur in sehr geringem Maße gebildet, die wohl als Zwischenprod. bei der Verbrennung der Fumarsäure angesehen werden können. Äpfelsäure entsteht kaum in O₂, etwas mehr in Luft. Beschreibung der Mikromethoden zur Best. von Fumar-, Bernstein-, Äpfel-, Brenztrauben- u. Oxallessigsäure. (Biochemical J. 30. 2040—48. Nov. 1936. Cambridge, Biochem. Lab.) LOH.

I. A. Smorodinzew und **J. N. Liaskovskaia**, *Veränderung der Löslichkeit der Natriumverbindungen bei der Autolyse des Muskelgewebes*. (Vgl. C. 1936. II. 2943.) Aus autolyzierter Muskulatur geht weniger Natrium in wss. Muskelextrakte über als aus frischer Muskulatur. (Bull. Soc. Chim. biol. 18. 741—46. April 1936. Moskau, Inst. central de recherches scientif. de l'ind. de viande.) LOHMANN.

E. Ernst, *Der Grundprozeß der Muskelkontraktion*. Zusammenfassende Darst. Die vom Vf. erstmalig gefundene Vol.-Verminderung des Muskels bei der Kontraktion wird auf eine Ionenrk. (Neubldg. von Ionen) zurückgeführt, die infolge der Reizung stattfindet. Auf Grund der Verss. ergibt sich, daß im ruhenden Muskel nichtionisiertes, indiffusibles K sich befindet, welches auf den Reiz hin in Ionenform übergeht. Die Vol.-Verminderung wird mindestens teilweise als ein Ausdruck dieses Ionenprozesses angesehen. Der Befund von MEYERHOF, wonach nach dieser schnellen Vol.-Verminderung ein Rückstand bleibt, der auf chem. Prozesse zurückgeführt wurde, wird abgestritten. (Klin. Wschr. 15. 1641—46. 7/11. 1936. Fünfkirchen [Pécs].) LOHMANN.

E₆. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

W. Schulemann, *Über die Problematik der Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und pharmakologisch-therapeutischer Wirkung*. Vf. erörtert an einer Reihe von Beispielen aus der Chemotherapie u. Pharmakologie, daß eine Entscheidung über die Fragen „Konst. u. Wrkg.“, chem. oder physikal. Grundlage einer Wrkg., Bedeutung einzelner chem. Gruppen usw. sich nicht grundsätzlich herbeiführen lasse, da bei der gemeinsamen Betrachtung chem. u. biol. Vorgänge sich die verschiedensten Gesichtspunkte ergäben, die bei der Beurteilung des Zustandekommens einer Wrkg. zu berücksichtigen seien. Die Anwendungsart, Resorption, Affinität u. Bindung, aber ebenso auch Verteilung u. Ausscheidung, spielen eine wichtige Rolle u. müssen im Zusammenhang mit den chem. u. physikal. Eigg. der wirksamen Körper betrachtet werden. (Med. u. Chem. 3. 324—38. 1936. Elberfeld, I. G.-Werk.) SCHNITZER.

J. F. Ross, *Die Wirkung von Piperidinomethylbenzodioxan (933 F) und Yohimbin auf die Wirkung einiger Arzneien und Ionen auf die Nickhaut*. Beide Verb. vermindern die kontraktile Ansprechbarkeit der Nickhaut (Katze) auf Acetylcholin, CaCl₂, KCl, Adrenalin u. Sympathin. Die Veränderung der Acetylcholinwrkg. ist schwächer als die der Wrkgg. der anderen Substanzen. (Amer. J. Physiol. 116. 574—76. Aug. 1936. Harvard Med. School; Dep. Physiol.) MAHN.

William Sargent und **J. M. Blackburn**, *Die Wirkung des Benzedrins auf Intelligenzproben*. (Lancet 231. 1385—87. 12/12. 1936. London, Maudsley Hosp.) ABDERHALDEN.

V. E. Henderson, *Über einige neuere Medikamente*. Kurze Beschreibung der Dosierung u. der Gefahren von Coramin, Evipan, Natrium-Formaldehyd-Sulfoxylat u. Dinitrophenol. (Canad. med. Ass. J. 35. 636—39. Dez. 1936. Toronto, Univ. of Toronto, Dep. of Pharmacology.) ABDERHALDEN.

Wilhelm Burgmann, *Über Erfahrungen mit cumarincarbonsaurem l-Ephedrin*. Nach intravenösen Injektionen von cumarincarbonsaurem l-Ephedrin wird der Druck

im Thoraxraum von sehr geringen negativen Werten im Inspirium u. hohen Druckwerten im Exspirium innerhalb weniger Min. auf n. Werte gebracht. Große Dosen von cumarincarbonsaurem l-Ephedrin verlangsamen im Gegensatz zu reinem Ephedrin die Atmung, wobei aber die Atemtiefe zunimmt. Die cumarincarbonsaure Verb. bewirkt mit Ausnahme stärkerer Dosen keine Blutdrucksteigerung. Diese Wrkg. des cumarincarbonsauren Ephedrins hält längere Zeit an u. ist sogar imstande, die blutdrucksteigernde Wrkg. reinen Ephedrins aufzuheben. (Dtsch. med. Wschr. 62. 1500 bis 1502. 11/9. 1936. Berlin, Horst-Wessel-Krankenhaus, II. Innero Abtlg.) MAHN.

W. B. Cannon und A. Rosenblueth, *Vergleich zwischen der Wirkung von Sympathin und Adrenin auf die Iris.* (Vgl. C. 1935. II. 3789.) Die Einflüsse von Adrenin, Lebersympathin u. cardiopulmonarem Sympathin auf die Nickhaut u. Iris des Katzenauges werden beschrieben: alle drei Agentien lösen nahezu gleiche Rk. an der Nickhaut aus; Adrenin verursacht starke Pupillenöffnung, Herzsypathin schwache u. Lebersympathin nur geringe u. unregelmäßige Weitung der Iris. Trennung des Zirkulärmuskels von der Iris steigert die Sympathinwrkgg. auf die Pupille. Es scheint, daß Sympathin E sowohl die dilatierenden als auch die kontrahierenden Muskeln der Iris beherrscht, u. daß cardiopulmonares Sympathin Sympathin I enthält, das dem Lebersympathin fehlt. Adrenin scheint auf den Zirkulärmuskel keinen Einfl. zu haben. (Amer. J. Physiol. 113. 251—58. 1/10. 1935. Harvard, Med. School, Labor. of Physiol.) DANNENBAUM.

S. De Boer, *Die Wirkung von Graviton auf das Herz und auf Vorhofflimmern.* Auseinandersetzung mit einer Arbeit von VAN DONGEN. Vf. untersuchte am Frosch die Wrkg. des *Gravitols* auf die Dauer der Refraktärperiode u. auf das Zustandekommen u. Fortdauern des Flimmerns. Stets nahm die Refraktärperiode der Kammer beträchtlich zu, während die Herzschlagfrequenz abnahm. Der Umstand, daß Graviton beim Froschherzen dem Entstehen des Flimmerns entgegenwirkt, wird vom Vf. durch die Verlängerung der Refraktärperiode erklärt. Dagegen verhiütete Graviton bei Katzen- u. Kaninchenherzen nicht das Vorhofflimmern. Die Verss. mit *Rawolfin* ergaben das gleiche Resultat. (Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. 54. 65—74. 31/8. 1936. Groningen, Reichsuniv., Pharmak. Inst.) MAHN.

Yasunaka Narumi, *Über die Wirkung einiger aus Fritillaria verticillata. Wild. gewonnenen Alkaloide auf Kaninchen.* Die aus Fritillaria gewonnenen Alkaloide: *Verticin*, *Verticillin* u. *Fritillarin* wirken auf das Kaninchen qualitativ gleich, aber quantitativ verschied. ein. Beim Zentralnervensyst. lähmen sie zunächst die verschied. Koordinationszentren im Kleinhirn (Körperhaltungsanomalien). Kleine Alkaloiddosen beschleunigen die Atembewegungen mehr oder weniger stark, größere Dosen schwächen die Atembewegungen ab bzw. heben sie auf. Während kleine Alkaloiddosen den Blutdruck steigern, setzen ihn große Dosen herab. Kleine Dosen bewirken beim Darm infolge Erregung der sympath. Nervenendigungen Tonussenkung u. Bewegungshemmung, große Dosen erhöhen den Tonus durch Erregung der kontraktile Elemente. Am Uterus verursachen die Alkaloide Tonussteigerung. (Tohoku J. exp. Med. 28. 26—43. 31/1. 1936. Sendai, Tohoku Univ., Pharmak. Inst. [Orig.: dtsch.]) MAHN.

Franck Guichard, *Das Rotenon. Versuch einer therapeutischen Anwendung. Giftigkeit.* 80 mg Rotenon in ölicher Lsg. werden von Gesunden peroral vertragen. Gegen Ankylostomiasis ist es so völlig unwirksam u. schon > 20 mg lösen bei den geschwächten Kranken schwere Störungen, bis zum Koma, aus. (Bull. Trav. Soc. Pharmac. Bordeaux 74. 164—68. 1936.) DEGNER.

A. J. Derbyshire, B. Rempel, A. Forbes und E. F. Lambert, *Die Wirkungen von Anästhetica auf die Wirkungspotentiale in der cerebralen Rinde bei Katzen.* Es wurde der Einfl. der Anästhesie mit *A.*, *Avertin* u. *Pentobarbital-Na* auf die Wrkg.-Potentiale in der cerebralen Cortex. untersucht. Weiter wurde die cerebrale Ansprechbarkeit auf die Stimulation des N. ischiadicus bei Einw. der Anästhetica beobachtet. Gleichzeitig wurde der Flexionsreflex als Maß für die spinale Aktivität ermittelt. Die Abweichungen sind bei schwacher bis mäßiger *Avertin*- u. *Pentobarbitalanästhesie* gegenüber der Norm gering. *A.*-Anästhesie verändert das Bild stärker. Asphyxie wirkt ähnlich wie tiefste *Avertin*- u. *Pentobarbitalanästhesie*. (Amer. J. Physiol. 116. 577 bis 596. Aug. 1936. Harvard Med. School, Dep. Physiol.) MAHN.

Ivor Jones und E. V. Lynn, *Die Toxizität von Barbitolderivaten.* An Kaninchen wurden in Vergleichsverss. Toxizität u. Wirksamkeit von oral u. intraperitoneal verabreichtem *Amytal*, *Barbital*, *Dial*, *Neonal*, *Pentobarbital*, *Phanodorn* u. *Phenobarbital* ermittelt. Die vom Vf. bestimmten m. l. Dosen differieren beim oral verabreichten

Amytal u. Pentobarbital beträchtlich mit den in der Literatur (FITCH u. TATUM) angegebenen Werten. Das Verhältnis: Wirksamkeit/Toxizität ist für die 7 Verbb. annähernd gleich. Ausnahmen sind beim Amytal u. Pentobarbital zu beobachten, die beide bei oraler Gabe sehr geringe Toxizität zeigen. (J. Amer. pharmac. Ass. 25. 597—601. Juli 1936.) MAHN.

Charles Edwin Galloway, Robert M. Grier und Robert Blessing, *Pentobarbital-Natrium und Skopolaminhydrobromid*. Vortrag. Mitt. der Erfahrungen, die mit diesen Mitteln bei 1415 Geburten gemacht wurden. Es fand keine Steigerung der Kinder- oder Müttersterblichkeit statt. Die Meth. sollte nur in Kliniken zur Anwendung kommen, da sie genaue Überwachung erfordert. (J. Amer. med. Ass. 107. 1707—10. 21/11. 1936. Evanston, Ill.) ABDERHALDEN.

O. S. Krebs, G. L. Wulff jr. und Helman C. Wassermann, *Scopolamin-Morphiumdämmerschlaf mit Abänderungen*. Mitt. der Erfahrungen, die Vff. mit Dämmerschlaf mittels Skopolaminhydrobromid + Morphin oder anderen Opiaten oder + Barbitursäurederiv. bei der Geburt gemacht haben. Eine Steigerung der Kindersterblichkeit bei Verwendung von Skopolamin-Morphium wurde nicht beobachtet. (J. Amer. med. Ass. 107. 1704—07. 21/11. 1936. Washington, Univ. School of Med., Dep. of Obstetrics and Gynecology, u. St. Louis, St. Louis Maternity Hosp.) ABDERHALDEN.

Howard F. Kane und George B. Roth, *Die Stillung der Geburtsschmerzen durch Gebrauch von Paraldehyd und Benzylalkohol*. Mitt. der Eigg. beider Verbb., ihrer Wrkg. auf die Uterustätigkeit, der Applikationstechnik u. der Dosierung u. der klin. Erfahrungen, die gute waren. (J. Amer. med. Ass. 107. 1710—14. 21/11. 1936. George Washington Univ. School of Med., Dep. of Obstetrics and Gynecology, and the Pharmacology and Therapeutics.) ABDERHALDEN.

Karl Gruber, *Über die Verwendung von Sedormid in der Chirurgie*. *Sedormid* (ROCHE) hat sich als Schlaf- u. Beruhigungsmittel sehr bewährt. (Wien. med. Wschr. 86. 1422. 19/12. 1936. Wieden in Wien, Krankenh.) FRANK.

Gray H. Twombly und George T. Pack, *Evipalanästhesie für Radiumtherapie*. Allg. Übersicht über *Evipalanästhesie* (pharmakol. Eigg., Technik, Dosierung, klin. Resultate) u. ihre Anwendung bei *Ra*-Therapie. (Radiology 25. 295—99. Sept. 1935. New York City, Memorial Hosp.) MAHN.

Wilh. Niederland, *Gefahren der Evipannarkose*. Vf. geht kurz auf eine von ihm angelegte Literaturzusammenstellung über 15 Todesfälle u. 50 nichttödliche Zwischenfälle nach *Evipannarkose* ein. (Schmerz, Narkose, Anästhesie 9. 136—38. Okt. 1936. Mailand, Via Monte Napoleone 19.) MAHN.

Hans Kaiser, *Ein Beitrag zur Pyramidonbehandlung der Gelenkkrankheiten*. Klin. Bericht. Die günstige Wrkg. des *Pyramidons* bei Gelenkkrankheiten ist neben der schmerzstillenden u. entfiebernden als eine entzündungswidrige u. gewebdichtende aufzufassen. (Med. Klinik 32. 1563—65. 13/11. 1936. Wien, I. Mediz. Klinik.) FRANK.

E. Davis, *Intravenöse Injektion von Kohle bei der Behandlung von akutem Fieber*. Bei 123 Fällen mit Fieber verschied. Ursprungs wurde von der Kohletherapie kein Nutzen gesehen. (Lancet 231. 1266—67. 28/11. 1936. London, St. Stephen's Hosp.) ABDERHALDEN.

Herbert A. Braun und George F. Cartland, *Eine Untersuchung über die Toxizität und antipyretische Wirkung von D. Glucono-p-phenetidin*. Von *Glucono-p-phenetidin* wirken selbst Dosen von 50 g/kg bei weißen Ratten noch nicht tox., während die m. l. Dosis für *Acetophenetidin* 2 g/kg beträgt. Bei *Gluconophenetidin*-Verabreichung wurde im Gegensatz zum *Acetophenetidin* (1 g/kg) keine Methämoglobinbildung beobachtet. Die antipyret. Wrkg. (Kaninchen) des *Gluconophenetidins* ist wesentlich schwächer als die der *Acetylverbindung*. Die Verss. bestätigen, daß Toxizität u. therapeut. Wirksamkeit von Antipyretica mit zunehmender Größe des eingeführten Radikals abnehmen. (J. Amer. pharmac. Ass. 25. 615—18. Juli 1936. Kalamazoo, Michigan, The Upjohn Com., Labor.) MAHN.

Rasamay Bhattacharyya, *Beobachtungen über den relativen Wert des Atebrins und Chinins als therapeutische Mittel bei Malaria*. Nach den klin. Symptomen wirkt *Chinin* schneller als *Atebrin*, während nach dem Blutbild (Parasitenfreiheit) *Atebrin* schneller wirkt als *Chinin*. Bei subtertianen Fällen ist *Atebrin* als parasiticides Mittel *Chinin* überlegen. Bei gutartiger Tertianinfektion sind beide Präpp. gleich wirksam. Als crescenticide Mittel sind beide Verbb. unwirksam. Bei gutartiger Tertianinfektion wirkt *Atebrin* stärker gametocytocid als *Chinin*. Milzvergrößerung 1. u. 2. Grades wird

durch beide Behandlungsarten etwa gleich stark verkleinert. (Indian med. Gaz. 71. 375—76. Juli 1936. Assam.) MAHN.

Hugh Flack, D. C. Majumder und K. Goldsmith, Atebrininjektion und Chinin in einer Teeplantzungspraxis. Die Wrkg. von Atebrininjektion u. Chininverabreichung bei der Behandlung von Malaria werden miteinander verglichen. Atebrin ist auf Grund der klin. Symptome u. des Blutbildes wirksamer als Chinin. Bei subtertianer Malaria ist Atebrin merklich wirksamer. Bei gutartiger tertianer Malaria ist die Überlegenheit geringer. Auf die Geschlechtsformen ist Atebrin unwirksam. Die Milzvergrößerung wird durch Chinin stärker beeinflusst. Auftreten von Komplikationen ist selten. (Indian med. Gaz. 71. 373—74. Juli 1936. Assam.) MAHN.

Helmuth Reinwein, Wert und Wirkungsart der sogenannten Expektorantien. Einleitendes Referat zu einer Umfrage. (Med. Klinik 32. 1656—60. 4/12. 1936. Gießen, Univ., Med. Klinik.) FRANK.

H. B. Trumper, A. Thelwall Jones und H. Taylor, Trichloräthylen als Haut- und Wundenreinigungsmittel. Bei Schnitt- u. Rißwunden u. Verbrennungen wurden in den Betrieben der I. C. I. mit diesem Mittel gute Erfahrungen gemacht. Die Anwendungstechnik u. einige behandelte Fälle werden besprochen. (Lancet 231. 1390 bis 1391. 12/12. 1936. I. C. I., General Chemicals.) ABDERHALDEN.

J. William Hinton, Äthylenglykol- und Magnesiumsulfatpaste zur Behandlung von Entzündungsprozessen. Die Wrkg. der Äthylenglykol- u. Mg-Sulfatpaste setzt wesentlich rascher ein als die von Mg-Sulfatkompressen oder anderen Salben. Weiterhin werden die Infektionen mit gleichmäßigerem Erfolg aufgehalten u. lokalisiert als mit anderen Behandlungsarten. Die kontinuierliche Wrkg. der Paste verringert den Behandlungsaufwand. (Arch. Surgery 33. 210—12. Aug. 1936. New York, Bellevue Hosp.) MAHN.

Wilhelm Bolle, Über Blutungen und ihre Behandlung mit dem neuen Hämostyptikum Manetol. Das spezif. Wirkstoffe aus dem Rückenmark enthaltende Hämostyptikum Manetol (I. G. FARBEN) erwies sich in seiner blutstillenden Wrkg. als äußerst konstant u. zuverlässig. (Dtsch. med. Wschr. 62. 2092—93. 18/12. 1936. Berlin-Oberschöneeweide, Königin-Elisabeth-Hospital.) FRANK.

G. F. de Gaetani, Veränderungen des arteriellen Druckes, des Herzrhythmus und der Atmung unter dem Einfluß des Adrenalins. Die bei Hunden durch Abkühlung einsetzende Tachycardie wird unter Adrenalineinfluß verstärkt. Im Endstadium ist allerdings zwischen Vers.- u. Kontrolltier kein Unterschied mehr zu beobachten. Ebenso steigt Adrenalin die durch Abkühlung verursachte Hyperpnoe. Bei den unter Adrenalinwrkg. stehenden Tieren sinkt der Atmungsrhythmus im Endstadium weniger ab als bei den Kontrolltieren. Die hypertensive Rk. ist auch bei Adrenalinverabreichung bei Beginn der Abkühlung gering. Mit zunehmender Abkühlung steigt gegenüber den Kontrolltieren bei den adrenalinisierten Tieren die Hypertension etwas an. Im Endstadium liegt das Druckniveau bei den adrenalinisierten Tieren bedeutend über dem der Kontrolltiere. Die Amplitude der systol. Oscillation des arteriellen Druckes ist bei den adrenalinisierten Tieren bedeutend verstärkt. (Arch. ital. Biol. 94 (N. S. 34.) 158—67. 1936. Catania, Univ.) MAHN.

J. Hofešji und G. Aron, Cutanreaktionen der Capillaren auf Adrenalin und Histamin bei Cardiopathien. Bei Herzkranken wurde die Hautrk. nach percutaner Applikation von Adrenalin u. Histamin untersucht. Sowohl bei Herzkranken, wie auch bei anderen Zuständen u. bei n. Menschen ist die Rk. auf Adrenalin u. Histamin zweiphasig. Die 1. Phase ist hyperäm. Bei Kranken mit Myocardaffektionen verspätet sich die Hyperämie (bei Histamin) bzw. fehlt (bei Adrenalin) ganz, während die Hyperämie bei Klappenfehlern im ganzen n. ist. Bei Myocardgeschädigten ist die Permeabilität der Capillaren größer als bei Patienten mit Klappenfehlern u. bei n. Menschen. Die konstriktor. Rk. auf Adrenalin ist in allen Fällen gleich. (Z. ges. exp. Med. 99. 17—27. 8/8. 1936. Prag, Karls-Universität, I. Klin. innere Krankheiten.) MAHN.

Franz Th. v. Brücke, Über die Zerstorbarkeit herzwirksamer Glykoside durch Säure und Alkali. Die Widerstandsfähigkeit einiger herzwirksamer Glykoside u. Glykosidgemische gegenüber der Acidität des Magensaftes (I) u. der Alkalität des Darmsaftes (II) bei 37° wurde ermittelt. Einzelheiten der Verss. im Original. Die Ergebnisse werden in keinem Falle durch Ggw. von Pepsin oder Trypsin beeinflusst (vgl. JOHANNESSEN, C. 1915. I. 267). Es wird angegriffen von I: Folinerin in 15 Stdn. nicht, g-Strophanthin < Digitoxin < Digipuratum < Digalen < Verodigen (die bisherigen in einem die orale Anwendung nicht beeinträchtigenden Maße) < Scillaren < Adovern < Cymarin < k-Strophanthin (das letzte in wenigen Stdn.); von II Digitoxin u. die anderen Digitaloide

in prakt. unerheblichem Maße < k-Strophanthin < g-Strophanthin < Scillaren < Adoverin < Folinerin (das letzte in sehr kurzer Zeit). (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 182. 444—51. 26/8. 1936. Wien, Univ.) DEGNER.

Hermann Hollnsteiner, *Erfahrungen mit Silphoscalin*. Bei der Behandlung erkrankter Atmungsorgane bewährte sich *Silphoscalin* (Herst. Fa. CARL BÜHLER, Konstanz), ein Kombinationspräp. aus Verbb. des Ca, Sr, SiO₂, Li, Kohle u. äther. Ölen. (Wien. med. Wschr. 86. 1422—23. 19/12. 1936. Wien, Allgem. Krankenh.) FRANK.

Richard Bauer, *Erfahrungen mit Aquocamphol, einem neuen wasserlöslichen Campherpräparat*. Als *Aquocamphol* „(Silbe)“ wird eine wss. Lsg. von camphorsulfonsäurem Na gehandelt, 1 cem entspricht der Wrkg. von 0,1 g Campher, Anwendung intravenös u. intramuskulär. Injektion völlig schmerzfrei, rasche Wrkg., da schnell resorbierbar. Klin. Wrkg. wie Campher. Kombination von Aquocamphol mit Chinin 20% wird „*Chinocamphol*“ genannt. Gute Erfolge bei Pneumonie, Bronchitis etc. (Med. Klinik 32. 1708—09. 11/12. 1936. Wien, Krankenhaus Wieden, 2. med. Abt.) GEHR.

[weißruss.] **Albert Petrowitsch Lock**, *Pharmakologie*. Minsk: Dsjarsh. wyd. Belarussi 1936. (V, 195 S.) Rbl. 4.00.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Horace N. Cox, *Pillenfabrikation*. Besprechung der Pillenherst. im Fabrikmaßstabe. Maschinen. (Manufactur. Chemist pharmac. fine chem. Trade J. 7. 291 bis 294. Sept. 1936.) DEGNER.

F. Schlemmer, *Die Pharmakochemie im Dienste der arzneilichen Pflanzen- und Drogenforschung*. (Vgl. C. 1936. II. 653.) (Dtsch. Apotheker-Ztg. 51. 1287—92. 2/9. 1936. München, Univ.) DEGNER.

Gerhard Schenck, *Die Heilpflanze und die chemische Industrie*. Übersicht über die Entstehung der chem. Industrie u. über ihre Aufgaben bei der Auswertung der Heilpflanzen. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 76. 789—92. 16/9. 1936. Ludwigshafen a. Rh., KNOLL A.-G.) DEGNER.

Friedrich W. Freise, *Einige Bemerkungen über Spongia fluviatilis seu lacustris L.* Die Wrkg. des in Brasilien in Salbenform als Rheumacienreibung verwendeten Schwammes *Ephydatia fluviatilis L.* oder *Spongilla lacustris L.* wird auf die von den Algen bestehenden hervorgebrachte H-COOH zurückgeführt. Die Droge sollte nur in feuchtem Zustand angewandt werden. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 77. 488—89. 6/8. 1936. Rio de Janeiro.) DEGNER.

Franck Guichard, *Über Gleditschia australis Hems.* Die Früchte dieser bei den Annamiten arzneilich verwendeten Caesalpinioiden enthalten in den Samen 38,41% Gummi, in den Hülsen ca. 3% froshunwirksame Saponine, ca. 28,8% beachtlich hämolyt. wirksame Saponine (5—6 mg lähmen 100 g Frosch ohne Kontraktionen), 0,5% eines gelben, in Säuren unvollständig u. farblos, in starken Alkalien vollständig u. zeisiggelb lösl., sonst im allg. unlösl., elektronegativ kolloiden Farbstoffes (scharfer Umschlag bei p_H = 7,6) u. Spuren eines ungiftigen Alkaloides, dessen Eigg. nicht ermittelt werden konnten. (Bull. Trav. Soc. Pharmac. Bordeaux 74. 168—70. 1936. Hanoi, Labor. fraudes.) DEGNER.

H. Schrader, *Beachtliche Feststellungen bei der Untersuchung und Herstellung von Fluidextrakten*. Zahlreiche Fluidextrakte des Handels erwiesen sich als minderwertig. Vf. empfiehlt deshalb Verf. zur Selbstherst. (vgl. Original). (Pharmaz. Ztg. 81. 982—84. 19/9. 1936. Lauenstein.) DEGNER.

W. N. Knight, *Einige empfohlene Anwendungen des Triäthanolamins*. Prakt. bewährte Vorschriften für Haarcreme, Kresolseifenlsg., Terpentinliniment, Acriflavin (Trypafavin-) Emulsion (Acriflavin im Dispersionsmittel statt in disperser Phase) u. Zinkcreme. Einzelheiten im Original. (Pharmac. J. 137 ([4] 83). 129. 1/8. 1936.) DEG.

R. W. Richardson, *Die Gegenwart von Methylalkohol in gewissen galenischen Zubereitungen*. In gewissen galen. Zubereitungen von Pomeranzen- u. Citronenschalen, Enzianwurzeln, Rhabarberrhizom u. Buchublättern wurde CH₃OH gefunden, auch wenn ein CH₃OH-Geh. des Menstruums u. Vortäuschung der Rk. durch äther. Öle oder CH₃-Ester ausgeschlossen wurden. Als CH₃OH-Quelle werden die Pektinsubstanzen der verarbeiteten Drogen angesehen. Bei ihrer Zers. wird CH₃OH gebildet. (Pharmac. J. 137. ([4] 83). 249—50. 5/9. 1936. Nat. Drug. Ind., Ltd.) DEGNER.

W. Peyer, *Vergleichende Untersuchungen an Essenzen des homöopathischen Arzneibuches*. Etwa 25 homöopath. Essenzen dreier Hersteller wurden vergleichend auf Farbe, D., Trockenrückstand, Capillarbild u. dessen Lumineszenzerscheinungen geprüft. Tabellen der Ergebnisse im Original. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. **76**. 735—38. 746—49. 2/9. 1936.)
DEGNER.

K. Koch, *Unguentum leniens D. A.-B. 6*. Salben wie die genannte u. ähnliche scheiden beim kalten Stehen leicht W. ab. Gewisse Vorschriften ergeben zwar haltbare, aber dermatolog. minderwertige Salben. Unter Beibehaltung der bewährten Zub. nach D. A.-B. VI läßt sich der erwähnte Übelstand ausschalten, wenn die fertige Salbe homogenisiert wird. Hierfür bewährte sich der „E m u l g a t o r“ (vgl. WETZEL u. RIEDEL, C. 1936. I. 107). (Dtsch. Apotheker-Ztg. **51**. 1355—56. 16/9. 1936. Halle a. S., Univ.)
DEGNER.

R. Deschaseaux, *Vorschrift für eine isotonische Lösung von kolloidem Silber*. Folgendes Verf. gibt eine haltbare Lsg., geeignet zur Einträufelung in Nase u. Augen, zum Gurgeln, zur Injektion in die Scheide usw.: 0,9 g NaCl, gelöst in ca. 90 ccm W., 1,4 ccm 0,5⁰/₁₀g. Na₂S₂O₃ · 5 H₂O-Lsg., 0,1 g koll. Ag u. W. ad 100 ccm. Diese Lsg. ist etwas tiefer gefärbt als eine ohne Na₂S₂O₃. (J. Pharmac. Chim. [8] **24** (128). 268—69. 16/9. 1936.)
DEGNER.

—, *Einige Bemerkungen über jodierte Haltabletten*. Vorschriften zu Pastillen u. Tabletten mit Jodisalin (Methylenjodsalicylsäure). (Manufactur. Chemist pharmac. fine chem. Trade J. **7**. 279. Aug. 1936.)
DEGNER.

G. Tanret, *Die Fortschritte auf dem Gebiete der Mutterkornchemie 1930—1935*. Übersicht bzgl. Fette, Unverseifbares, alte u. neue Alkaloide (vgl. LÉGER, C. 1932. II. 88). (J. Pharmac. Chim. [8] **24** (128). 269—83. 16/9. 1936.)
DEGNER.

W. C. Keizer, *Organische Arsenverbindungen*. Übersicht über Konst., Wrkg., Darst., Erkennung, Prüfung, As- u. biol. Wertbest. der arzneilich verwendeten. (Pharmac. Weekbl. **73**. 1200—09. 1245—66. 1294—1309. 19/9. 1936. Amsterdam, Univ.)
DEGNER.

Kurt Westphal und Gerhard Hecht, *Über Esmodil*. Bei der Darst. des injizierbaren therapeut. Jodpräparats *Endojodin*, J(CH₃)₃N · CH₂ · CH(OH) · CH₂ · N(CH₃)₃J, wurde manchmal in sehr geringer Menge ein Nebenprod. erhalten, das eine starke erregende Wrkg. auf das ganze parasymph. Nervensystem zeigt. Es ergab sich, daß dieses, als *Esmodil* bezeichnete Nebenprod., neben anderen Verb. aus Endojodin durch einen HOFMANN-schen Abbau in Ggw. von Alkali entsteht. Seine Reindarst. wurde durchgeführt u. durch eine übersichtliche Synthese die Konst. sichergestellt. Esmodil ist *N-Trimethyl-[2-methoxy-2,3-propenyl]-ammoniumbromid*, CH₂:C(OCH₃) · CH₂ · N(CH₃)₃Br. (Med. u. Chem. **3**. 393—98. 1936. I. G. Farben, Werk Elberfeld.)
BEHRLE.

* **D. van Stolk, H. Pénaud und R. Leroy de Lenchère**, *Industrielle Extraktion des kristallisierten Follikulins (physikalische und biologische Bestimmung)*. Besprechung der Schwierigkeiten der industriellen Gewinnung des Follikulins (I). Skizzierung des Extraktionsvorganges. Stutenharn enthält nur vom 5.—8. Monat der Trächtigkeit extraktionswürdige Mengen I. Verf. zur Best. von I im Harn: Das colorimetr. Verf. von MARRIAN u. COHEN (vgl. C. 1936. I. 2580) eignet sich nur für reines I. Das spektrophotometr. Verf. nach CHEVALLIER u. DUBOULOZ (C. 1932. I. 1806) eignet sich nur für das fast oder ganz reine I der letzten Extraktionsstadien. Für die Best. von I im Ausgangsmaterial u. seinen ersten Verarbeitungsstadien bleibt prakt. nur das biol. Verf. (ALLEN-DOISY-Test an der kastrierten Ratte) übrig. (J. Pharmac. Chim. [8] **24** (128). 249—66. 16/9. 1936.)
DEGNER.

* **Fritz Unger**, *Fischleberöle und Vitamine*. Bei einer Neubearbeitung des Artikels „Lebertran“ im D. A.-B. sollte eine Best. der Vitamine A u. D aufgenommen werden. Einzelheiten über den Ölgeh. der Lebern der verschied. Gadiden, über die bei der Verarbeitung notwendige Auswahl u. über Verfälschungen. (Pharmac. Ztg. **81**. 1011 bis 1013. 23/9. 1936. Berlin, HEYL & Co.)
DEGNER.

Karl Meyer, *Desinfektionsmittel und ihre Anwendung*. Übersicht. (Pharmac. Ztg. **81**. 1050—52. 30/9. 1936. Rostock.)
DEGNER.

T. E. Olin, *Über die desinfizierende bzw. antiseptische Wirkung einiger chemischer Verbindungen in trockenem oder leicht feuchtem Zustand*. Einige Arzneimittel wurden nach einem von NYBERG angegebenen (unverflichtigten) Verf. in Mischungen mit Talk auf baktericide Wrkg. geprüft. Den Staphylococcus aureus töteten binnen 24 Stdn. Acidum salicylicum, Airol, Europhen, gelbes HgO, weißes Hg-Präcipitat, β-Naphthol, Resorcin u. Vioform in 10⁰/₁₀g., Chinin-HCl u. -sulfat u. MgO in 25⁰/₁₀g., Bi-Subsalicylat,

Kaisergrün u. ZnO in 50-%ig., Bi-Subgallat u. Na-Salicylat in 75-%ig. Verreibung, B(OH)₃, Sb₂O₃, As₂O₃, Tannoform, TiO₂ u. Zn-Stearat nur rein, Gerbsäure, Stärke, Bi-Subcarbonat u. -subnitrat, weißer Bolus (I), gefälltes CaCO₃, CaSO₄, kolloides Kaolin (II), Lycopodium, MgCO₃, Mennige, Bleiweiß, Irishrhizom, S, Talk, Terra silicea (III) u. Xeroform auch rein nicht. Die Bacillen Coli u. pyocyaneus erwiesen sich auch hier als etwas empfindlicher. Ihre Hemmung durch verhältnismäßig tief-%ig. Verreibungen von I—III wird wahrscheinlich durch Austrocknen bewirkt. Die in vivo vorhandene Wrkg. der Gerbsäure wird auf eine den Bakterien den Nährboden verderbende Veränderung der Schleimhaut, die des S auf Bldg. von H₂S u. Alkali-S zurückgeführt. (Zbl. Bakteriolog., Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. I. 137. 283 bis 287. 10/9. 1936. Helsinki, Univ.)

DEGNER.

O. Schmatolla, *Über Konservierungsmittel in der Pharmazie und Kosmetik — Borsäure kein Konservierungsmittel*. Auf einem Kleister aus Stärkepulver u. Gelatine, die vorher durch Wässern u. Waschen mit dest. W. von l. Cl' u. SO₄' befreit wurden, entwickeln sich keine Schimmelpilze. Bei Daraufgießen von (Cl'- u. SO₄'-haltigem) Leitungswasser treten diese jedoch auf. 0,15% Benzoesäure hindert jede Keimtentw., 0,2% Borsäure fördert sie, 0,6% hindert sie noch nicht. (Pharmaz. Ztg. 81. 942—43. 12/9. 1936. Hamburg.)

DEGNER.

Sogo Tetsumoto, *Sterilisierende Wirkung von Säuren*. 7. Mitt. *Sterilisierende Wirkung von Oxyfettsäuren auf Eiterbakterien, Bac. typhosus und Vib. cholerae*. (6. vgl. C. 1936. II. 817.) Die nach dem l. c. beschriebenen Verf. an Staphylococcus pyrogenes aureus, Proteus vulgaris Hauser, Bac. typhosus u. Vib. cholerae ausgeführte Prüfung der sterilisierenden Wrkg. von Oxyfettsäuren ergab folgende Reihe mit abnehmender Wirksamkeit: Milchsäure > Glykolsäure > Äpfel-, Wein-, Tartron-, Zuckersäure > Citronensäure. Außerdem wurde Glycerinsäure untersucht. — Die sterilisierende Wrkg. sinkt mit wachsender Anzahl der CO₂H-Gruppen im Molekül; sie steht in keiner erkennbaren Beziehung zur Zahl der OH-Gruppen u. geht sowohl den Salzen wie den Anionen aller untersuchten Säuren ab, mit Ausnahme der Glykolsäure, deren Anion eine schwache Desinfektionswrkg. ausübt, während ihre Salze die Lebensdauer von Mikroorganismen zu verlängern vermögen. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 12. 134—36. Okt. 1936. Tokyo, Kaiserl. Univ., Inst. f. Infektionskrankheiten. [Nach engl. Ausz. ref.]) MAURACH.

R. Kummer, *Die Sterilisationsleistung mittels Heißluftsterilisatoren*. Betrachtungen über die Voraussetzungen einer Normung der Sterilisierapp. Einzelheiten u. Ergebnisse im Original. (Pharmaz. Ztg. 81. 977—79. 19/9. 1936. Berlin-Steglitz.) DEGNER.

A. Kuhn und **G. Schäfer**, *Zur Kenntnis homöopathischer Zubereitungen*. XI. (X. vgl. C. 1936. I. 4939; XII. vgl. C. 1936. II. 3445.) Nachweis u. Unterscheidung von Anacardium orientale u. occidentale, Angustura, Angustura spuria, Berberis vulgaris u. Aquifolium, Chelidonium, Coffea, Colchicum u. Colchicum esemine, Condurango, Cotoinum verum, Coto, Carica Papaya Bzgl. der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Pharmaz. Ztg. 81. 1089—90. 10/10. 1936. Radebeul, D. MADAUS & Co.)

DEGNER.

H. Neugebauer und **K. Brunner**, *Stufenphotometrische Untersuchungen an homöopathischen Zubereitungen*. Die stufenphotometr. Absorptionsmessung (vgl. DANCKWORT, C. 1936. II. 335) bewährte sich als Unters.-Verf. für homöopath. Zubereitungen. Einzelheiten u. Ergebnisse einiger Verss. im Original. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 77. 545—51. 3/9. 1936. Leipzig, Dr. WILLMAR SCHWABE.)

DEGNER.

Melichar Miloš, *Anwendung der Sedimentationsanalyse mittels Pipette zur Bestimmung der Korngröße von pharmazeutischen Produkten*. Es wurde nach ANDREASEN (C. 1929. I. 683) die Korngröße von Talcum venetum, Bolus alba, HgCl₂ u. CaCO₃ bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, daß die chem. Unters. durch die Korngrößenbest. ergänzt werden sollte. (Casopis českoslov. Lékárnictva 16. 73—79. 97—104. 1936.)

SCHÖNFELD.

J. A. Radley, *Fluoreszenzanalyse pharmazeutischer Produkte*. Übersicht über physikal. Grundlagen u. Technik der Capillarfluoreszenzanalyse. (Manufactur. Chemist pharmac. fine chem. Trade J. 7. 257—59. 310—11. Sept. 1936.)

DEGNER.

Walther Awe, *Eine maßanalytische Bestimmung des Zinkoxydgehaltes der Zinksalbe mit Hilfe der Sättigungsanalyse*. (Vgl. BRANDRUP, C. 1929. I. 1975.) 2,5 g mit 30 ccm Chlf. u. 50 ccm 0,5-n. HCl schütteln (sch.), bis alles gelöst, Chlf.-Schicht (I) ablassen, wss. (II) mit 2 × 10 ccm Chlf. aussch., II in Meßkolben (250 ccm) geben, I mit 25 ccm W. aussch., dieses in Meßkolben geben, auffüllen, 100 ccm mit 0,5-n. Lauge

titrieren gegen 3 Tropfen Methylorangelsg. auf Rot → Zwiebelrot unter Vergleich mit Mischung von 1 Tropfen 0,1-n. HCl, 3 Tropfen Methylorangelsg. u. 100 ccm W. Sollverbrauch 4,82—5,02 ccm 0,5-n. HCl = 9,8—10,2% ZnO. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 77. 589—91. 24/9. 1936. Göttingen, Univ.)
DEGNER.

B. Schwenke, *Die Prüfung von Spiritus russicus D. A.-B. 6.* Die Festsetzung folgender Kennzahlen würde Fälschungen durch Verminderung des A.- u. Vermehrung des Ä.- u./oder W.-Geh. erkennen lassen: D.²⁰ 0,866, „Alkoholzahl“ (unter Einschluß anderer flüchtiger Bestandteile; Best. nach D. A.-B. VI; abbrechen bei Übergang des ersten getrüben Tropfens) nicht < 9,6, Kp. des Destillates nicht < 75°. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 77. 593—94. 24/9. 1936. Leipzig.)
DEGNER.

W. Mohrschulz, *Über eine einfache Methode zur Unterscheidung der Phenyläthylbarbitursäure (Luminal) von der Cyclohexenyläthylbarbitursäure (Phanodorm).* Unterscheidung durch F.-Best. im Anschluß an die toxikol. Isolierung nicht möglich. Verf.: 2—3 ccm gesätt. Lsg. weniger Krystalle mit 1 Tropfen 0,1%ig. KMnO₄-Lsg. u. 10 Tropfen 16%ig. H₂SO₄ geben nach mehrmaligem Schütteln Entfärbung bei Phanodorm (I) in 2—3 Min., bei Luminal (II) noch nicht nach Stdn. Nur anwendbar, solange I u. II unzers. vorliegen (Magensaft, Erbrochenes). Im Harn findet sich die Hauptmenge von I als Cyclohexenonylbarbitursäure (FRETWURST, HALBERKANN u. REICHE, C. 1932. II. 3913), erkennbar durch F. 220—222°. (Dtsch. Apotheker-Ztg. 51. 1257—58. 26/8. 1936. München, Apotheke d. Städt. Krankenh. rechts d. Isar.)
DEGNER.

P. Rom, *Zum ätherischen Ölgehalt der Drogen.* Die beim D.-A.-B.-6-Verf. auftretenden, ein W.-Tropfenchen in der Pentanlsg. schwebend haltenden Luftbläschen werden entfernt, indem man die Pentanlsg. im Sammelkolben dest., bis sie verschwunden u. die W.-Tropfen hinuntergefallen sind. Folgendes Verf. ist für billige Drogen vorzuziehen (vgl. KUNTZ, C. 1928. I. 1587): durch 200—500 g Droge in 1—2-l-Blase W.-Dampf leiten, bis das in senkrechtem Kugelkühler kondensierte u. in einer mit W. ausgespülten u. ohne Trocknen tarierten Florentiner Flasche (100 ccm) aufgefangene W. nicht mehr trübe erscheint, W. ablassen, Öl wägen oder mit gesätt. Lsg. in Zentrifugenröhrchen spülen, zentrifugieren u. Vol. messen. Die so gewonnenen Öle (bis 10 g) auf Geh. an Wertstoffen (Menthol, Carvon usw.) prüfen. Zerkleinerung ist bei vielen Drogen nötig, bei den Labiaten schädlich. Die Ergebnisse dieses Verf. liegen höher als die des D.-A.-B.-VI-Verf. (Pharmaz. Mh. 17. 145—46. Aug. 1936. Budapest, Heilpflanzen-Vers.-Station.)
DEGNER.

R. Kleinert und **E. Zimmermann**, *Die Bestimmung des ätherischen Öles in Kamillenblüten.* Bei der schweren Destillierbarkeit des äth. Kamillenöles gibt das D.-A.-B.-VI-Verf. häufig zu geringe Werte. Besser ist folgendes: aus 1,5-l-Kolben von ca. 1,2 l W. über 10 g Kamillen 1 l in 1,5-l-Scheidetrichter (Sch.) dest.; sobald App. k., Kühler mit 2 × 20 ccm Pentan in den Sch. ausspülen, Destillat ohne den unnötigen u. erschwerenden NaCl-Zusatz mit diesen u. noch 3 × 40 ccm Pentan ausschütteln, vor jedem Ablassen 1/2 Stde. stehen lassen, am folgenden Tage bei <40° Pentan abdest., weiter wie D. A.-B. VI. (Pharmaz. Ztg. 81. 1091. 10/10. 1936. Breslau, F. REICHELT-A.-G.)
DEGNER.

A. Ginsberg und **N. Kraschewski**, *Über die quantitative Mikrobestimmung von Morphin im Mohn, Opium und anderen Präparaten.* Die Colorimetrie erfolgt nach der Farbkr. von DENIGES (C. 1911. I. 355); sie beruht auf der Eig. von Codein, Thebain, Narcotin, Narcein u. Papaverin, bei Ggw. von NH₃, H₂O₂ u. Cu⁺⁺ rosa bis rot gefärbt zu werden. Das Morphin wird aus der Substanz mit Barytwasser ausgezogen. 0,3 bis 0,4 fein gepulverten Opiums (0,25-mm-Sieb) werden in ein Zentrifugenröhrchen genau abgewogen, mit 8 ccm gesätt. Barytwasser übergossen u. auf 1 mg genau gewogen. Nach 5 Min. wird zum Kp. erhitzt, das Röhrchen mit einem gewogenen Gummistopfen verschlossen u. bis zum Abkühlen geschüttelt; nach Öffnen wird nochmals 10 Sek. gekocht, verschlossen u. bis zum Erkalten geschüttelt. Schaumbldg. ist durch Zusatz von 1—2 Tropfen tertiärem Amylalkohol zu verhindern. Dann gibt man W. bis zum ursprünglichen Gewicht hinzu, vermischt sorgfältig u. zentrifugiert bis zum Klarwerden der Fl. Die Fl. wird in ein Becherglas gegossen u. 5—6 ccm Fl. werden in einen 100-ccm-Meßkolben gegeben u. mit 1,5%ig. Essigsäure bis zur Marke aufgefüllt. Vor der Colorimetrierung muß die Acidität bestimmt werden: 2 ccm der gelblich gefärbten Fl. werden mit 0,1-n. Lauge titriert u. die Acidität in 0,5-n. Essigsäure auf 1 ccm Fl. ausgedrückt. Reagenzien: HCl-saures Morphin 0,05%ig; 0,5-n. Essigsäure; 12,5%ig. NH₃; 3%ig. H₂O₂; 0,2-n. CuCl₂; 1%ig. KCN oder NaCN. Man gibt in den Kolben

5 ccm Fl.; ist die Acidität geringer als 0,12 g in 5 ccm, so muß 0,5-n. Essigsäure bis auf insgesamt 4 ccm zugefügt werden. Dann gibt man W. bis auf 10 ccm Fl. hinzu. In einen zweiten Kolben gibt man 3 ccm der Standardmorphiumlsg., 4 ccm 0,5-n. Essigsäure u. W. bis auf 10 ccm. In jeden der beiden Kolben gibt man nacheinander je 1 ccm NH_3 , 3 Tropfen H_2O_2 u. 2 Tropfen CuCl_2 . Nach Zusatz der Cu-Lsg. färbt sich die blaue Fl. rosa, die Farbe erreicht nach 20 Sek. ein Maximum u. die Kolben müssen während der Zeit leicht bewegt werden. Man fügt dann je 5 Tropfen NaCN -Lsg. zu, schüttelt um, gibt dann in die Vergleichslsg. 0,5 ccm NH_3 u. soviel der zu analysierenden Lsg., als zur Best. genommen wurde (also im vorliegenden Falle 5 ccm), in den zweiten Kolben gibt man die gleiche Menge W. (5 + 0,5 ccm). Letzteres ist notwendig, um in beiden Kolben den gelblichen Farbton der zu untersuchenden Fl. auszugleichen. Nach 3—4 Min. wird colorimetriert. Die Farbe hält sich 40 Min. unverändert. — Bei der Analyse morphinhaltiger Teile des Mohns ist eine Entfernung von Farbstoffen vor der Morphiumanalyse notwendig. 3—4 g Mohnstengel oder 2—3 g Mohnblätter werden mit 50 ccm k. gesätt., zur Hälfte mit W. verd. Barytwassers übergossen, der Kolben gewogen, 10 Sek. zum Kp. erhitzt, verschlossen u. bis zum Erkalten geschüttelt. Die Fl. wird mitsamt dem Pflanzenmaterial in 2 Zentrifugenröhren von 40—50 ccm bei 2000—3000 Touren geschleudert; die trübe bräunliche Fl. wird abgesehen, daraus eine möglichst große Fl.-Menge abpipettiert, in einer Schale mit 1 ccm 80⁰/₁₀₀ig. Essigsäure angesäuert u. auf 1 ccm eingedampft. Der Rückstand wird in ein 25-cm-Kölbchen gebracht, mit 5—6 Tropfen W. dreimal nachgespült (insgesamt 2 ccm Fl.). Dann gibt man Pottasche zu, bis die Fl. dick geworden ist. Das Kölbchen wird mit etwas Pottasche, 10 ccm, hierauf 5 ccm h. Amylalkohol in das Kölbchen ausgespült. Hierauf wird das Kölbchen auf 50—60° erwärmt, verschlossen u. 1 Min. geschüttelt. Die Amylalkoh. Schicht wird im geeigneten Kolben angewärmt u. durch ein mit Amylalkohol benetztes Filter in einen Tropftrichter filtriert. Die Amylalkoholextraktion wird 3-mal wiederholt, mit 10, 1 u. 5 ccm. Der Amylalkoh. Extrakt wird im Tropftrichter mit 30, 15 u. 15 ccm 1,5⁰/₁₀₀ig. Essigsäure ausgeschüttelt. In der klaren u. farblosen Lsg. wird das Morphin wie oben bestimmt. Das Ausgleichen des gelben Farbtons ist in diesem Falle unnötig. Genauigkeit $\pm 1\%$. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] 2. 104—07. Juli 1936.) SCHÖNF.

R. Fischer und H. Rueß, Die Bestimmung des Cantharidins in den Canthariden. Das D.-A.-B.-VI-Verf. liefert meist unreine Krystalle u. wegen der Flüchtigkeit des Ä. unsichere Werte. Das vom Schweizer. A.-B. verwendete Bzl. erfordert Kochen. Einfacher u. besser ist folgendes Verf.: 8 g mit 80 g Chlf. schütteln (sch.), 1 g HCl zusetzen, mehrmals sch., nach 12—14 Stdn. bedeckt rasch filtrern, 51 g Filtrat bei 60° fast verdunsten, bei 50—55° $\frac{1}{2}$ Stde. H_2SO_4 -trockene Luft darüberleiten, Rückstand (R.) in W.-Bad schm., mit 10 ccm 5⁰/₁₀₀ absol. A. enthaltendem Bzn. $\frac{1}{2}$ Stde. verschlossen stehen lassen, durch Watte dekantieren, mit 4 \times 5 ccm Bzn.-A. waschen (Krystalle bleiben im Kolben), trocken gewordene Watte mit 3 \times 3 ccm heißem Chlf. waschen, dies zu den Krystallen in den Kolben, im W.-Bad verdunsten, R. mit 20 ccm 1⁰/₁₀₀ig. KMnO_4 -Lsg. u. 20 Tropfen verd. H_2SO_4 $\frac{1}{2}$ Stde. im sd. W.-Bad unter Rückfluß erhitzen; falls entfärbt, mit noch 5 ccm der KMnO_4 -Lsg. $\frac{1}{4}$ Stde., kalten Kühler mit 10 ccm W. in Kolben ausspülen, H_2O_2 -Lsg. u. verd. H_2SO_4 zutropfen bis entfärbt u. klar, mit 20 u. 2 \times 10 ccm Chlf. aussch., Chlf.-Lsgg. in Wägeglastrocknen, 6 Stdn. im Vakuum über H_2SO_4 trocken, Gewicht $\times 20 = \%$ Cantharidin, F. 218°. Dies Verf. arbeitet ohne Verluste. Die Reinigung mit KMnO_4 kann auch beim Nachweis des Cantharidins in pharmazeut. Zubereitungen u. in der Toxikologie Verwendung finden. (Pharmaz. Ztg. 81. 1006—08. 23/9. 1936. Innsbruck.)

DEGNER.

H. Valentin und R. Franck, Chromatographische Adsorptionsanalyse in der Pharmazie. II. Bestimmung des Cantharidingehaltes in der Cantharidentinktur. (I. vgl. C. 1935. II. 1405.) Das Verf. gestattet nicht, Gemische anorgan. Salze zu trennen. Gewisse Salze organ. Säuren (Eg., Weinsäure) werden stärker adsorbiert als solche des gleichen Kations mit anorgan. Säuren. Aus einer Lsg. von Phenol u. Chinin-HCl aa wird jenes stärker adsorbiert als dieses. Mol. gelöste Stoffe werden schneller ausgewaschen als koll. gel. Geglühtes Al_2O_3 (CO_2 -frei!) ist als Adsorptionsmittel allen anderen überlegen. Das Verf. gestattet die Best. des Cantharidins in Tinctura Cantharidum in kürzerer Zeit als das D.-A.-B.-VI-Verf. u. unter Isolierung eines rein weißen Prod. mit F. 211°. Verf. im Original. (Pharmaz. Ztg. 81. 943—46. 12/9. 1936. Königsberg, Univ.)

DEGNER.

Otto Kröhnke, Berlin-Schlachtensee, *Haut- und Wundsalbe*. Eine Lsg. von 6,5 (g) reinem KOH in 13 W. wird mit 50 reinem A. (95%) u. 36 Pfirsichkernöl (I) versetzt, die M. bis zum Kochen erhitzt u. nach Verseifung des Öls in kleinen Mengen bei 120° in eine Mischung aus 200 Bienenwachs, 50 I, 100 dest. W. u. 70—150 Glycerin eingetragen, worauf man die M. unter Zusatz von Duftstoffen u. beständigem Rühren langsam erkalten läßt. — Die Salbe läßt sich mit W. verdünnen, wird durch Eintrocknen bis zu einem klebenden Pflaster verdickt. (D. R. P. 637 942 Kl. 30h vom 29/4. 1934, ausg. 6/11. 1936.)

ALTPETER.

E. Merck (Erfinder: **Bernhard Rapp** und **Friedrich Karl Russow**), Darmstadt, *In Wasser leicht zerfallende Tabletten* durch Vermengen der zu tablettierenden Stoffe mit einem wss. Schaum, Trocknen im Vakuum, zermahlen u. tablettieren. — Z. B. 10 kg NaCl-Pulver mit einem Schaum aus 60 g weißer Gelatine u. 2 l W. mischen, möglichst schnell im Vakuum bei 40° trocknen. — 10 kg *Chinindihydrochlorid* mit Schaum aus 75 g weißem Leim u. 3 l W. vermengen. — 10 kg *Hexamethylentetramin* mit Schaum aus 12 g *Guajacisaponin*, 360 g Capillärsirup (I) u. 828 g dest. W. mischen. — Mischung von 5 kg Hg-Oxycyanid, 2 kg NaHCO₃ u. 3 kg NaCl mit zu steifem Schaum geschlagener Lsg. von 40 g trockenem Eialbumin, 600 g I u. 1360 ccm dest. W. mischen. (D. R. P. 638 389 Kl. 30h vom 14/8. 1935, ausg. 14/11. 1936.)

ALTPETER.

I. D. Riedel-E. de Haën Akt.-Ges., Berlin-Britz (Erfinder: **Heinrich Gruber**, Berlin-Steglitz), *Haltbare Lösungen komplexer Bleisalze* heterocycl., SH-Gruppen enthaltender Säuren durch Zusatz von *Glykokoll* (I), z. B. 2,5% I zu 5% ig. Lsg. des K-Salzes der Pb in komplexer Bindung enthaltenden 2,6-Dithiopyridin-4-carbonsäure (vgl. E. P. 380083; C. 1932. II. 3917). Die Lsgg. sind h. sterilisierbar. (D. R. P. 637 792 Kl. 30h vom 22/6. 1933, ausg. 4/11. 1936.)

ALTPETER.

Boots Pure Drog. Co. Limited, Nottingham, England, *Herstellung organischer Salze des Wismuts*. Die in Öl ll. Prodd., insbesondere das bas. Bi-Salz des *Cyclohexyl-1,1-diessigsäuremonoalkylesters* (I) sind lagerbeständig u. setzen auch in den Tropen keine festen Bestandteile ab, sind auch bei hohen Temp. beständig u. können vor der Injektion noch sterilisiert werden. Die Herst. geschieht durch doppelte Umsetzung eines anorgan. Bi-Salzes mit dem Alkalisalz der I unter Zugabe von Alkalilsg. in Öl. Z. B. werden 80 (Gewichtsteile) des *Cyclohexyl-1,1-diessigsäuremethylsters*, 540 Olivenöl u. 140 Bi-Subnitrat auf dem Dampfbad unter Rühren erhitzt u. 14 NaOH in 350 W. während 90 Min. eingetropt u. weitere 8% Stdn. erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Öl mit dem öllöslichen Bi-Salz mit 500 Å. aufgenommen u. filtriert, der Å. abgetrieben, der Rückstand über wasserfreiem Na₂SO₄ u. darauf im Vakuum getrocknet u. filtriert. (A. P. 2 054 731 vom 13/6. 1935, ausg. 15/9. 1936. E. Prior. 26/6. 1934.)

JÜRGENS.

Lever Brothers Co., Me., übert. von: **Carl N. Andersen**, Watertown, Mass., V. St. A., *Organische Quecksilberverbindungen* der allgemeinen Formel (R·Hg)_x—R₁, in der R einen aromat. KW-stoffrest (Phenyl-, Tyl-, Xyl-, Naphthyl-), R₁ den Säurerest einer mehrkernigen aromat. Mono- (I) oder Dicarbonsäure (II), die durch Ersatz des H der COOH-Gruppe bzw. Gruppen mit einem bzw. mehreren R·Hg-Resten verbunden ist, u. X = 1 oder ein ganzes Mehrfaches davon bedeuten, werden durch Umsetzung von *Phenylmercurihydroxyd* (III) oder seinen Salzen mit I oder II in Ggw. eines Lösungsm. erhalten. Als geeignete I bzw. II werden genannt: *Diphensäure* (IV), *Benzilsäure* (V), *Gallylgallussäure*, *3-Oxy-2-naphthoesäure* (VI), *α-Naphthoesäure* (VII), *Naphthalsäure* (VIII), *Triphenylmethancarbonsäure*, *Hydrindencarbonsäure*. — 17,64 (g) III werden unter Erhitzen in 4 l W. gel., worauf vom Ungel. abfiltriert wird. Dem Filtrat wird eine wss. Lsg. von 7,99 IV zugegeben. Man läßt 12 Stdn. stehen, filtriert den entstandenen Nd. ab, wäscht mit w. W. u. trocknet bei 110°. Man erhält *Phenylmercuridiphenat* (C₆H₅·Hg·O·CO·C₆H₄—C₆H₄·CO·O·Hg·C₆H₅), F. 110—120°. — In ähnlicher Weise erhält man aus III u. V *Phenylmercuribenzilat*, F. 157—158°; aus *Phenylmercuriacetat* u. Gerbsäure das *Phenylmercuritannat*, das sich oberhalb 150° langsam zers.; aus III u. VI das *Phenylmercuri-3-oxy-2-naphthoat*, F. etwa 215°; aus III u. VII *Phenylmercuri-α-naphthoat*, F. 103,5—109°; aus III u. VIII *Phenylmercurinaphthalat*. Ferner sind nach dem Verf. noch die *Phenylmercurideriv.* des Alizarin-gelb, des Rhodamin B u. des Gallocyanin erhältlich. Die Prodd. dienen als Saatg-beize u. zu therapeut. Zwecken. (A. P. 2 056 161 vom 7/12. 1934, ausg. 6/10. 1936.)

SCHWECHTEN.

Jan Rosický, Prag, *Antiseptisch wirkende Azoverbindungen*, dad. gek., daß man *Aminoazobenzol* (I) oder *Aminoazotoluol* in bekannter Weise diazotiert, dann in bas.

Mittel mit 6-Oxychinolin oder 8-Oxychinolin (II), sowie mit Dihydrocuprein oder anderen Oxyderivv. des Chinolins kuppelt. Beispiel: 5 g I werden in 150 ccm A. unter Zusatz von 15 g konz. HCl gel. Darauf diazotiert man unter Kühlung mit 1,6 g NaNO₂ in 8 ccm W. Nach Beendigung der Diazotierung gibt man zur Lsg. 3 g II in entsprechender Menge NaOH hinzu. Das ausfallende Na-Salz wird abgesaugt u. zwecks Überführung in den freien Farbstoff mit Essigsäure behandelt. (Tschechosl. P. 51 228 vom 21/5. 1932, ausg. 25/4. 1935.)

KAUTZ.

Winthrop Chemical Co. Inc., New York, V. St. A., übert. von: **Walter Kropp**, Wuppertal-Elberfeld, *Lösungen von Alkoxyphenolen* durch Zugabe von *1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon-4-methylaminomethansulfon-* oder *-sulfinsäure* in Form ihrer Salze (z. B. Na). Mit etwa 50%₀ig. Lsgg. solcher Salze lassen sich z. B. in 100 ccm lösen: 15 bis 25 Teile *Guajacol* (I), 10 *o*-*Äthoxyphenol*; ferner sind genannt: *Chlor-* oder *Bromguajacol*, *Eugenol*, *Pyrogalloldimethyläther*, *Hydrochinonmonomethyläther*, *Resorcinmonobutyläther*. — Für intramuskuläre Injektion: 10 g I, 40 g Na-Salz der *1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon-4-methylaminomethansulfonsäure*, 5 g *Chininhydrochlorid* u. so viel wss. *Leberextrakt* (frei von koagulierbarem Eiweiß), daß das Vol. 100 ccm beträgt. (A. P. 2 025 869 vom 7/2. 1935, ausg. 31/12. 1935. D. Prior. 10/2. 1934.)

ALTPETER.

Salo Rosenzweig, Wien, *Herstellung von Guajacolverbindungen* aus verestertem mehrbas. Guajacol u. Phosphorsäure oder deren Abkömmlingen, wie Oxychloriden oder Amidn, durch Austausch von einem oder mehreren sauren H-Atomen durch bas. Bestandteile u. Überführung in salzähnliche Verb., dad. gek., daß man als bas. Bestandteile organ. Basen am besten in Gestalt von freien Basen, aliphat. Aminen, Oxyalkylaminen, Triäthanolamin, mehrwertigen aliphat. Aminen oder N₂-haltigen heterocycl. Basen, wie Chinin, anwendet. Es entsteht z. B. aus 1 Mol Diguajacolphosphorsäure u. 1 Mol Triäthanolamin nach dem Eindampfen auf dem W.-Bad, Abfiltrieren u. Umkrystallisieren aus A. eine farblose Verb. von F. 100°, die in W. ll. von angenehmem Geschmack ist u. vom Organismus leicht absorbiert wird. (Poln. P. 21 654 vom 7/12. 1934, ausg. 25/7. 1935. Öe. Prior. 21/2. 1934.)

KAUTZ.

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung von 2,4-Dioxo-1,3,3-trialkyl- und -1,3,3,6-tetraalkyltetrahydropyridinen*, dad. gek., daß man auf die Alkalisalze der 2,4-Dioxo-3,3-dialkyltetrahydropyridine oder ihrer in 6-Stellung methylierten Abkömmlinge Alkylierungsmittel einwirken läßt. — Z. B. setzt man 167 (Teile) *2,4-Dioxo-3,3-diäthyltetrahydropyridin* (I) in 129 31%₀ig. NaOH u. 900 W. unter Rühren mit 126 *Dimethylsulfat* (II) um. *1-Methyl-2,4-dioxo-3,3-diäthyltetrahydropyridin*, F. 74—75° (aus PAe., farblose, glänzende Tafeln), Kp.₁₄ 152—154°. — Aus I u. *Äthylbromid* *2,4-Dioxo-1,3,3-triäthyltetrahydropyridin*, farbloses, nicht erstarrendes Öl, Kp.₁₄ 148—150°. — Aus *2,4-Dioxo-3,3-diallyl-6-methyltetrahydropyridin* u. *Allylbromid* *1,3,3-Triallyl-6-methyl-2,4-dioxotetrahydropyridin*, farbloses Öl, Kp.₁₄ 183 bis 186°. — Aus *2,4-Dioxo-3,3-di-n-propyltetrahydropyridin* u. II *2,4-Dioxo-1-methyl-3,3-di-n-propyltetrahydropyridin*, farblose Krystalle (aus PAe.), F. 61—62°, Kp.₁₄ 162 bis 164°. — Die Prodd. erzeugen im Tiervers. tiefen, ziemlich flüchtigen Schlaf. (D. R. P. 637 385 Kl. 12p vom 5/9. 1935, ausg. 27/10. 1936.)

DONLE.

Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N. J., V. St. A., übert. von: **Otto Schneider**, Basel, Schweiz, *Dosieren von N-Methyl-C,C-allylisopropylbarbitursäurem Natrium in Ampullen* durch Einfüllen konz. alkoh. Lsgg. des Salzes, Abdampfen des A. im Vakuum. Vgl. Schwz. P. 153 032; C. 1932. II. 1805. (A. P. 2 056 892 vom 8/5. 1936, ausg. 6/10. 1936. D. Prior. 16/5. 1935.)

ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Lösungen von Barbitursäuren und deren Salzen*, nach dem Hauptpatent, dad. gek., daß man dieselben in Oxyalkyläthern bzw. mehrwertigen Alkoxyalkylalkoholen löst. Beispiel: Man löst 1 g Phenyläthylbarbitursäure (I) in so viel Monomethylglykoläther, CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OH, daß das Gesamtv. der Lsg. 5 ccm beträgt. 1 ccm filtrierter klarer Lsg. enthält dann 0,2 g I. (Poln. P. 21 280 vom 25/11. 1933, ausg. 30/4. 1935. D. Prior. 26/11. 1932. Zus. zu Poln. P. 21 279; C. 1936. I. 5587.)

KAUTZ.

Wolfgang Eckert, Nürnberg-Zabo, *Konzentrierte, haltbare, wässrige Theophyllinlösung* nach Pat. 629662. An Stelle von p-Aminobenzoyldiäthylaminoäthanol-HCl kann man auch *m-Amino-p-oxybenzoesäuremethylester* (I), *p-Phenolsulfonsäure-p-amino-benzoesäureäthylester* (II), *Benzoyläthyltetramethyldiaminoisopropanol* (III) oder deren Salze verwenden. Z. B. 0,84 (g) I oder 1,7 II oder 1,57 III-Hydrochlorid mit 1,06 Kaffein u. 2 Theophyllin in 40 W. lösen. (D. R. P. 638 030 Kl. 30h vom 24/11. 1935, ausg. 7/11. 1936. Zus. zu D. R. P. 629 662; C. 1936. II. 1208.)

ALTPETER.

* **August Julius Helmuth Kongsted und Holger Laurits Peter Kjems**, Kopenhagen, *Gewinnung von Hormonen* aus Naturstoffen durch Zusatz eines l. Ferro- oder Ferricyanids u. eines Metallsalzes, das damit einen unl. Nd. bildet, den man sodann zwecks Abtrennung der Hormone mit Lösungsm. behandelt; p_H hierbei 3—7. — Z. B. 10 l filtrierten Schwangerenharn auf $p_H = 5$ nach Zusatz von 75 cem 2-n. $ZnSO_4$ -Lsg. einstellen, 75 cem 2-n. K-Ferrocyanidlg. unter starkem Röhren zugeben, 24 Stdn. stehen lassen, Nd. schleudern, mit Aceton waschen, wobei eine *Oestrinlg.* entsteht. Nd. mit 1%ig. NH_3 -Lsg. eluieren, Lsg. enthält das *gonadotrope Hormon*. Ähnlich kann man Extrakt aus Hypophysenvorderlappen u. dgl. verarbeiten. (E. P. 454 778 vom 5/5. 1936, ausg. 5/11. 1936.)

ALTPETER.

Karl Heinrich Slotta und Heinrich Ruschig, Breslau, *Hochwirksame Präparate aus corpora lutea*, dad. gek., daß man die in üblicher Weise erhaltenen Rohextrakte aus corpora lutea einem mehrmaligen Entmischungsverfahren unterwirft, wobei die erste Entmischung unter Ausschluß von W. u. unter Verwendung eines niedrig molekularen aliph. , mehrwertigen Alkohols geschieht, das so erhaltene Öl von Ballaststoffen durch Behandlung mit Adsorptionsmitteln in einem organ. Lösungsm. unter Ausschluß von W. befreit sowie gegebenenfalls aus dem Filtrat — nach eventuellem Verjagen des Lösungsm. u. Aufnehmen des Rückstandes in einem geeigneten Lösungsm. — durch starkes Abkühlen weitere Verunreinigungen abscheidet u. aus der Lsg., gegebenenfalls nach Einengen, das hochwirksame Endprod. isoliert. — Z. B. wird das Rohöl in CH_3OH gel., langsam mit Glycerin versetzt, dann zwecks Beseitigung der entstandenen Trübung 4-mal mit Bzn. ausgeschüttelt, die Bzn.-Lsg. mit einer Mischung aus CH_3OH , Glycerin u. Bzn. gewaschen u. diese zur ersten Lsg. gegeben. Nach Einengen im Vakuum setzt man dest. W. zu, äthert aus, trocknet den Ä. mit Na_2SO_4 , dampft ab, löst den Rückstand in 70%ig. Ä., schüttelt mehrmals mit Bzn. aus, engt im Vakuum ein u. äthert den wss.-kolloidalen Rückstand nach Zugabe von NaCl u. dest. W. aus. Nach Trocknen der äth. Lsg. über Na_2SO_4 wird der Rückstand in w. Bzn. gel., die Lsg. mehrmals mit 40%ig. Ä. ausgeschüttelt. Die alkoh. Lsg. wird klargeschleudert, im Vakuum eingengt, der Rückstand ausgeäthert. Aus 70 g Rohöl erhält man 1,1 g, die wie oben angegeben, weiter gereinigt werden. (D. R. P. 637 531 Kl. 12 p vom 9/4. 1933, ausg. 30/10. 1936.)

ALTPETER.

Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, *Darstellung von Hydrierungsprodukten des Follikelhormons*, dad. gek., daß man dieses Follikelhormon der Formel $C_{18}H_{22}O_2$ unter milden Bedingungen hydriert, bis der Bzl.-Kern 2 H-Atome aufgenommen hat. Man reduziert z. B. 2 Stdn. mit H bei 120° u. 20 at in Ggw. eines Ni-Katalysators. Das erhaltene $C_{18}H_{24}O_2$ mit F. 168 — 170° bildet schöne, perlmutterglänzende Krystalle u. ist in H_2SO_4 mit gelber Farbe u. hellblauer Fluoreszenz lösbar. Vgl. auch Aust. P. 15 422/1933; C. 1935. I. 753. (Tschechosl. P. 51 929 vom 18/10. 1933, ausg. 10/8. 1935. D. Prior. 27/10. 1932.)

KAUTZ.

George F. Cartland und Marvin H. Kuizenga, Kalamazoo, Mich., V. St. A., *Nebennierenrindenhormone*. Man extrahiert die Drüsen mit in W. l. Lösungsmm. (Aceton), engt die Lsg. ein, extrahiert den W. enthaltenden Rückstand zwecks Abtrennung von Fett mit PaC. u. nach Trennung von der PaC.-Lsg. mit Äthylendichlorid. Die so erhaltene Lsg. wird abgetrennt u. eingengt. (A. P. 2 053 549 vom 10/1. 1935, ausg. 8/9. 1936.)

ALTPETER.

* **Aage Nyrop**, Kopenhagen, Dänemark, *Vitamine*. Leber wird verpölpelt u. aus einem Teil k. das Öl extrahiert. Der Geh. an *Vitamin A* (I) hierin betrug 4200 Einheiten. Eine andere gleiche Menge wurde auf 50° erwärmt, worauf der Geh. an I im Extraktöl auf 21000 Einheiten stieg. Bei 100° stieg der Geh. auf 24 500, bei Erhitzen auf 115° unter 1,8 at (3 Min., Luftabschluß) auf 26 600. Die noch h. M. wird in eine Druckreduziervorr. kontinuierlich eingetragen u. hier geschleudert. Das Druckerhitzen soll nicht mehr als 5 Min. dauern. (E. P. 454 528 vom 16/10. 1935, ausg. 29/10. 1936.)

ALTPETER.

Charles Dickens, Oakland, Cal., V. St. A., *Vitaminkonzentrat aus Milch*. Man dampft Molke bei einer Temp. von nicht über 95° auf ca. $\frac{1}{10}$ ihres Vol. ein, stellt mit Hilfe alkal. Stoffe ihren p_H -Wert auf 6—7 ein, läßt sie stehen u. trennt die ausgeschiedenen Stoffe ab. Dann setzt man der Fl. $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{4}$ ihres Vol. Ä. zu, trennt wieder den Nd. ab, treibt den Ä. durch Dest. ab, läßt die Fl. ca. 24 Stdn. stehen u. entfernt nochmals die ausgeschiedenen Substanzen. (A. P. 2 052 218 vom 19/10. 1932, ausg. 25/8. 1936.)

BIEBERSTEIN

F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges., Basel, Gewinnung von Bienengift. Die Bienen werden veranlaßt, durch gegerbte Ziegen- u. Schaffelle von 1/4 mm Dicke mit rauher Ober- u. glatter Unterseite zu stechen. Das auf der Unterseite austretende Gift ist sehr rein u. wird abgekratzt. Von 1000 Bienen werden so 0,07 g trockenes Gift gesammelt. Nach dem Auflösen in W., Filtrieren u. Fällen mit A. erhält man das Gift in reinster Form. (E. P. 453 407 vom 19/3. 1936, ausg. 8/10. 1936. D. Prior. 25/4. 1936.) SCHINDLER.

Zakłady Prof. Bujwida dla wyrobu surowie i szczepionek, Sp. z o.o., Krakau, Herstellung eines Impfmittels gegen Rose, dad. gek., daß man auf je 1 ccm physiol. Kochsalzlg. mit 0,5% Phenolzusatz 2 mg Rosebakterien, die entweder durch hohe Temp., chem. Mittel oder ultraviolette Strahlen getötet worden sind, zugibt. (Poln. P. 22 202 vom 1/2. 1935, ausg. 7/12. 1935.) KAUTZ.

Hans Curtius, Bohringen, und Leopold Danin, Konstanz, Herstellung von Seren und Vaccinen. Es werden z. B. 100 ccm unverd. Tuberkuloseserum mit 10 mg Pepsin u. 2 ccm 1-n. HCl gemischt. Nach etwa 3 1/2 Stdn. bei 37° im Brutschrank wird die Behandlung abgebrochen, sobald keine HNO₃-Rk. mehr u. die Biuretrk. noch nicht auftritt. Sodann wird mit Sodalsg. bis zum isoelektr. Punkt, pH = 7, neutralisiert, vom ausgefallenen Eiweiß abfiltriert, die Lsg. sterilisiert u. 1:10 verd. Ähnlich können Krebs-, Tumor- u. andere Vaccinen gewonnen werden. (E. P. 453 917 vom 15/3. 1935, ausg. 15/10. 1936.) SCHINDLER.

Charles Lambert, Frankreich, Antiseptikum zur Bekämpfung von Schweiß, bestehend aus 75 (0/0) Formalin, 1 HCOOH, 24 dest. W. Das Mittel kann nach Bedarf verd. werden. (F. P. 804 374 vom 1/4. 1936, ausg. 22/10. 1936.) ALTPETER.

Jean Detrie, Jean Stöckel, Joseph Peyronnet, Frankreich, Zahnpaste oder -pulver, bestehend aus 80% Ammoniumsquesquicarbonat u. 20% Na₂CO₃ oder NaHCO₃. (F. P. 803 161 vom 13/6. 1935, ausg. 24/9. 1936.) ALTPETER.

Mario Ferraris, Turin, Zahnpflegemittel, bestehend aus 50—70% CaCO₃, 30 bis 50% Mg-Silicat, 8—12% Glycerin (D. 1,24—1,28), 0,5—1,5% Tragant u. Farb- u. Riechstoffen. Das Mg-Silicat soll zur Verringerung der abrasiven Eig. in kolloidaler Form verwendet werden. (It. P. 288 597 vom 13/3. 1930.) SCHINDLER.

Giovanni Linka, Triest, Zahnfüllmasse, bestehend aus einer konz. Lsg. von Ca(OH)₂ in H₂O mit 5% einer konz. Lsg. von Ca(OH)₂ in Glycerin u. 50%ig. Aufschlemmung von Ca(OH)₂. Vor dem Einfüllen wird die M. mit W.-Glas versetzt. Während des Erhärtens dehnt sich die M. aus u. füllt alle Höhlungen. (It. P. 289 981 vom 30/9. 1929.) SCHINDLER.

Friedrich Schönbeck und Erich Czapp, Berlin, Herstellung von Zahnzementen, dad. gek., daß das Zementpulver ganz oder teilweise in Faserform hergestellt u. bzw. oder faden-, draht- oder faserförmiges Material in den Zement bzw. eine oder mehrere seiner Komponenten eingearbeitet wird. Als Zusatzstoff soll nicht mehr quellungs- oder saugfähiges Material, z. B. Zellstoff, Kunstseide, Glaswolle, gesponnene Kunstharze, Platindraht u. dgl. verwendet werden. (D. R. P. 635 310 Kl. 30h vom 18/4. 1934, ausg. 15/9. 1936.) SCHINDLER.

[russ.] **S. M. Bolotnikow, D. G. Kolessnikow, N. I. Osiraner, M. B. Schwarzman, M. L. Spiegel und S. F. Schubin,** Die wichtigsten Medikamente und neuen Arzneimittel, die von der Industrie der SSSR hergestellt werden. Kiew: Isd „Prolet. praweda“ 1936. (III, 80 S.) Rbl. 1.50.

G. Analyse. Laboratorium.

C. J. van Nieuwenburg, Internationale Zusammenarbeit in der modernen qualitativen Analyse. Vf. schlägt vor, eine internationale Kommission zu schaffen, die period. durch eigene Unterr. belegte Kritiken über die in einem gewissen Zeitraum neu empfohlenen analyt. Reagenzien herausgibt. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. VI. 59—62. 1934. Delft. [Orig.: franz.]) ECKSTEIN.

Casimiro Busquets Casanovas, Die Notwendigkeit eines internationalen Ausschusses zur Überwachung der Reinheitsprüfung chemischer Produkte für wissenschaftliche Zwecke. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. VI. 307—09. 1934. Barcelona. [Orig.: franz.] — C. 1936. I. 4597.) ECKSTEIN.

E. Bayer, Automatische Titrierbürette neuester Konstruktion. Beschreibung u. Abbildung. (Chemiker-Ztg. 60. 726. 2/9. 1936. Pirna.) ECKSTEIN.

John Zeleny, *Die Beleuchtung von Menisken*. (Vgl. COLLINS u. BLAISDELL, C. 1936. II. 2169.) Vff. schlägt vor, ein durchsichtiges Papier mit einer Schar paralleler Tuschestriche zu versehen, das Papier hinter das Glasrohr in Höhe des abzulesenden Meniskus zu halten u. es von hinten zu beleuchten. Die Striche sollen dabei unter 45° zur Waagerechten geneigt verlaufen. Der Abstand der Striche wird dem Rohrdurchmesser entsprechend gewählt. Als Einstellungskriterium dient der Schnittpunkt einer Linie mit ihrem vom Meniskus gespiegelten Bild. (Rev. sci. Instruments [N. S.] 7. 289. Juli 1936. Yale Univ., USA, Sloane Physics Lab.) WINKLER.

S. C. Collins und **B. E. Blaisdell**, *Die Beleuchtung von Quecksilbermenisken*. Vff. entgegnen Einwänden ZELENYS (vorst. Ref.) gegen ihre frühere Veröffentlichung (C. 1936. II. 2169). Die von ZELENY nach dem Vorschlag RÖNTGENS angegebene Methode, die Stellung des Hg-Meniskus gegen einen Hintergrund von schrägen Linien abzulesen, halten Vff. nicht für genau genug. (Rev. sci. Instruments [N. S.] 7. 359. Sept. 1936. Cambridge, Mass., USA, Mass. Inst. Techn.) WINKLER.

G. L. Abkin, *Zur Methodik der Herstellung von Ultrafiltern und ihrer Anwendung in der analytischen Chemie*. Eine einfache u. zweckmäßige Methode zur Herst. von Ultrafiltern besteht darin, daß man Papierfilter dreimal je 2—3 Min. in 4%_{ig}. Kolloidiumlg. eintaucht, zur Verteilung der Fl. schwenkt, bis zum beginnenden Weißwerden trocken läßt u. nach dem dritten Trocknen in W. eintaucht. Sollen Sole von geringerem Dispersitätsgrad filtriert werden, dann genügt eine Behandlung mit Kolloidiumlg. geringerer Konz. oder in weniger Stufen. Die Vorteile der so hergestellten Ultrafilter werden hervorgehoben. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 1. 571—74. 1935. Moskau, Lederinst., Lab. f. physikal. u. Kolloidchemie.) R. K. MÜLLER.

P. Wadilo, *Thermoregulator mit planmäßiger Temperatureinstellung*. Der Heizdraht des beschriebenen u. abgebildeten Thermoregulators steht über ein Relais einerseits mit dem in das Hg-gefüllte Ausdehnungsgefäß *A* eingeschmolzenen Draht *E*, andererseits mit einem in *A* von oben eingeführten Draht *R* in Verb.; die Eintauchtiefe von *R* wird dadurch geregelt, daß es am oberen Ende an einem Glasrohr *P* befestigt ist, das einem engeren Rohr *H* entlang mit einem Schwimmer *O* verschiebbar ist; *O* schwimmt auf der Oberfläche von Glycerin oder Ricinusöl innerhalb eines kegelförmigen Gefäßes, aus dem die Fl. mit regelbarer Geschwindigkeit durch einen Gummischlauch mit anschließendem Capillarrohr allmählich abgelassen wird, wenn eine allmähliche Temp.-Erniedrigung im Thermostaten erfolgen soll, während eine allmähliche Temp.-Steigerung durch Zufließen von Fl. bewirkt wird. Die Geschwindigkeit der Temp.-Änderung wird durch die Wahl eines Capillarrohres von bestimmter Weite u. Länge geregelt. (J. exp. theoret. Physik [russ.: Shurnal experimentalnoi i teoreticheskoi Fiziki] 6. 494—95. 1936. Leningrad.) R. K. MÜLLER.

John G. Hildebrand und **Marston Taylor Bogert**, *Ein ausdehnbarer, mechanischer Intensivrührer und seine Verwendung in der organischen Synthese*. Ein Messingstab 1/8" × 18" wird durch die entsprechenden Armierungen mit Stahldrähten versehen, welche nach Einsetzen in den Kolben so weit ausgedehnt werden, daß sie kreisrunde Röhrelemente bilden. Am Beispiel der Synthese von 2-Carbälhoxy-cyclopentanon wird die Wirksamkeit des Rührers demonstriert. (Coll. Trav. chim. Tchecoslovaquie 8. 391—94. Sept. 1936. New York, Columbia Univ.) SCHÖNFELD.

A. S. Miceli, *Bewährte Schmelztechnik mit Natrium für flüchtige oder schwer zersetzbare Flüssigkeiten*. Die Fl. (wss. Lsg. oder organ. Substanz) befindet sich am Boden eines Reagenzglases. In die obere Hälfte des Rohres stopft man Glaswolle u. in oder auf diese ein Stück Na, das auf Dunkelrotglut erhitzt wird. Bei leicht flüchtigen Substanzen genügt die Hitze zur Verdampfung u. Überleiten der Dämpfe über das Na; schwer zersetzbare Stoffe werden gesondert erhitzt. Das Verf. gestattet genaue Einstellung der Rk.-Geschwindigkeit, vollkommene Einw. der Dämpfe auf das Na u. größere Sicherheit des Vers. Abbildung im Original. (J. chem. Educat. 13. 515—16. Nov. 1936. Detroit, Mich., Wayne-Univ.) ECKSTEIN.

Charles R. Conard, *Kohlensäureentwickler*. Einfacher App. zur CO₂-Entw. aus fester CO₂ (Trockeneis). Beschreibung u. Abbildung des mit BUNSEN-Ventil ausgestatteten Ableitungsrohres im Original. (J. chem. Educat. 13. 539—40. Nov. 1936. Cambridge, Mass., Harvard College.) ECKSTEIN.

R. Büll, *Grundlagen und Anwendungen der Dielektrizitätskonstantenmessung*. Grundlagen, Ausführung der Messung, Leistungsgrenzen, Anwendung für Best. von W.-Geh. u. W.-Bindungsvermögen. (Z. ges. Kälte-Ind. 43. 110—12. 132—38. Juni 1936. Berlin.) GROSZFELD.

Denis Taylor, *Ein Wellenlängenmesser*. Als Induktanz verwendet Vf. einen rechteckigen Rahmen (22×54 cm) auf Kupferrohr (Durchmesser 2,5 cm). Zur Veränderung der Wellenlänge dient ein Schieber aus starkem Kupferblech, der auf den längeren Rechteckseiten verschoben wird. (J. sci. Instruments 13. 333—34. Okt. 1936. Hull, England, Univ. College.)

WINKLER.

A. R. Olson, W. F. Libby, F. A. Long und R. S. Halford, *Eine Verbesserung der quantitativen Bestimmung der Radioaktivität*. Bei chem., z. B. reaktionskinet. Verss. mit radioakt. Stoffen muß die Aktivität der Unters.-Lsgg. gemessen werden. Das geschah bisher vorzugsweise an Eindampfungsrückständen. Vff. geben eine Zählrohranordnung an, in der die Aktivität von Lsgg. selbst gemessen werden kann. Die Verwendung von Lsgg. hat den weiteren Vorteil, daß man die Konz. der akt. Stoffe leicht verändern kann. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1313—14. 7/7. 1936. Berkeley, Calif., U. S. A., Univ. Calif., Chem. Lab.)

WINKLER.

J. Monche, *Widerstand für die Elektroanalyse unter Verwendung von technischem Strom*. In den Strom des Lichtnetzes schaltet Vf. zwei Kohlefadenlampen von 50 Kerzen ein, die mit einem Umschalter entweder parallel oder hintereinandergeschaltet werden können, wodurch die Spannung an dem anschließend als Widerstand verwendeten Metallblech (mit einfachem Klemmenläufer) in einfacher Weise geregelt werden kann. Als Anode bei der Elektroanalyse wird ein als Schneckenrührer ausgebildetes Stück Pt-Ir-Blech verwendet. (Quim. e Ind. 13. 151—52. Juli 1936.)

R. K. MÜLLER.

S. I. Djatschkowski, *Zur Theorie der Elektrocapillarmethode der qualitativen Analyse*. III. (II. vgl. C. 1934. II. 26.) Es werden die theoret. Voraussetzungen der in den früheren Mitt. beschriebenen Elektrocapillarmethode der qualitativen Analyse besprochen. Insbesondere wird darauf hingewiesen, daß im Falle des NH_4Cl das Cl durch den elektr. Strom nicht vollständig abgespalten wird u. dementsprechend zur Kathode ein komplexes Ion wandern wird, so daß an der Kathode nicht NH_3 , sondern NH_4Cl beobachtet wird. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5 (67). 728—30. 1935. Gorki, Staatsuniv.) KLEVER.

A. Salmony, *Die Mikrokinematographie, ein neuer Fortschritt der Mikroskopieretechnik*. (Vgl. C. 1936. II. 4239.) Beschreibung der Technik der mkr. Kinematographie u. ihrer Anwendung insbesondere zur Aufnahme u. Wiedergabe von Krystallisationsvorgängen. (Photogr. Korresp. 72. 117—19. Sept. 1936. Berlin.)

R. K. MÜLLER.

August Kufferath, *Das Kameramikroskop*. Vf. gibt einen Überblick über die Entw. der Anwendung der Kameramikroskope der deutschen Industrie, die ein Arbeiten mit durchfallendem, auffallendem u. polarisiertem Licht gestatten. (Canad. Chem. Metallurgy 20. 277—80. Sept. 1936.)

BARNICK.

E. Kamptner, *Gehärteter Kopalölack als Deckglaskitt für mikroskopische Dauerpräparate mit wässrigem Einschlußmedium*. Vf. stellt die Anforderungen zusammen, die an einen guten Deckglasverschluß mit wss. Einschlußmedium zu stellen sind. Als besonders brauchbar hat Vf. einen Kopal-Emaillelack gefunden. Die Härte dieses Kitts läßt sich durch Zumischen von Zinkweiß noch erhöhen. (Z. wiss. Mikroskopie mikroskop. Techn. 53. 170—77. Okt. 1936. Wien.)

WINKLER.

G. D. Emigh, *Eine erprobte Vanderwilt-Gesteinssäge*. (Amer. Mineralogist 21. 670—75. Okt. 1936.)

ENSZLIN.

M. J. Buerger und J. S. Lukesh, *Die Herstellung von orientierten Dünnschliffen von kleinen Einzelkrystallen*. Ein Halter, welcher eine Orientierung der Krystalle mit dem Goniometer gestattet, wurde so konstruiert, daß er nach der Orientierung sofort auf die Schleifmaschine aufgesetzt werden kann. (Amer. Mineralogist 21. 667—69. Okt. 1936.)

ENSZLIN.

Herbert H. Beck und K. G. Weckel, *Die Messung der Dicke dünner fließender Flüssigkeitsschichten*. Ein schmaler beluchteter Spalt wird auf die Oberfläche der fließenden Fl.-Schicht projiziert. Mit einem Ablesemikroskop mit Mikrometerschraube wird die Verschiebung des Spaltbildes gemessen, die es erfährt, wenn eine Fl.-Schicht über eine anfangs nicht überströmte, obene, senkrecht stehende Metallplatte fließt. Aus der Verschiebung läßt sich die Schichtdicke leicht berechnen. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 8. 258—59. 15/7. 1936. Newark, N. J., U.S.A., Hanovia chem. manufact. Comp.; Madison, Wis., U.S.A., Univ. Wisconsin, Dep. Div. Ind.)

WINKLER.

B. W. Anderson und C. J. Payne, *Flüssigkeiten mit hohem Brechungsindex*. Vff. geben an, daß ihr für reines Phenylidiodoarsin gefundenes $n_D^{14,5} = 1,8527$ mit den älteren Werten von GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI u. SIKORSKI (C. 1929. I. 484)

übereinstimmen. Die Fl. greift Glas an. (Nature, London **138**. 168. 25/7. 1936. London, England, Lab. Diamond Pearl & Precious Stone Trade Sec. London Chambre Commerce.)

WINKLER.

J. L. Michaelson und **H. A. Liebhafsky**, *Ein neues Spektrophotometer und einige seiner Anwendungen. Ein Präzisionsgerät für technische Zwecke — Grundzüge und Vorteile des Aufbaues — Anwendungen auf technische Kontrolluntersuchungen, Farbmessungen, chemische Analyse und Forschung.* Vff. beschreiben zunächst das von der G. E. C. nach den Vorschlägen HARDYS (C. 1936. I. 118) gebaute Spektrophotometer. An Meßbeispielen werden gebracht: Messung der Wetter- u. Lichtbeständigkeit der Farbe von Lacken, Messung der Deckfähigkeit von Emaille, colorimetr. Ti-Bestst., Absorptionskurve von Hämoglobin. (Gen. electr. Rev. **39**. 445—50. Sept. 1936. G. E. C., Engng. and Res. Lab.)

WINKLER.

Pierre Barchewitz und **Aurel Naherniac**, *Ein registrierender Spektrograph für das nahe Ultrarot (6000—9500 Å).* Es wird mit einem Plangitter gearbeitet (8×10 cm, 580 Striche/mm). Kollimator u. Kamera sind mit einer für rot korrigierten Linse ausgerüstet (Öffnung = $f/10$, Brennweite = 100 cm). Der Lichtstrom wird mit einer Photozelle mit dem Empfindlichkeitsmaximum bei 8000 Å (50×10^{-6} Amp./Lumen) gemessen. Der Zellenstrom wird durch einen Dreiröhrenverstärker verstärkt. Der Aufbau des Verstärkers ist näher beschrieben worden. Der Verstärkungsfaktor beträgt 10^8 . Der Strom der Photozelle wird in der Weise moduliert, daß man eine Lochscheibe vor dem Eintrittspalt des Spektrographen rotieren läßt. Die eigentliche Registrieranordnung ist nicht näher beschrieben worden. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **203**. 715—16. 19/10. 1936.)

WINKLER.

G. Heyne und **M. Schön**, *Ein ultraviolett-undurchlässiges Filter.* Durophenlack der Firma Dr. K. ALBERT G. M. B. H. ist für UV ($\lambda < 4000$ Å) auch in dünneren Schichten vollkommen undurchlässig. Seine Farbe ist leicht gelbbraun. (Angew. Chem. **49**. 784. 24/10. 1936. Berlin, Studienges. elektr. Beleuchtungstechnik m. b. H., OSRAM-Konzern.)

WINKLER.

B. Klages und **H. Klumb**, *Über Streulichtmessungen an dispersen Systemen unter Verwendung röhrenförmiger Streulichtzellen.* H. KLUMB hat eine sogenannte Streulichtphotozelle entwickelt. Diese besteht aus einem doppelwandigen Zylinder. Die Außenwand trägt innen die lichtempfindliche Kathodenschicht. Der Raum zwischen den beiden Zylindern ist evakuiert u. enthält das Zelliger. Im Inneren des Zylinders befindet sich das zu untersuchende Medium. Es wurden verschiedene Rauche u. Nebel untersucht u. dabei festgestellt, daß noch 10—100 mg/cbm Staub in Luft festgestellt werden kann bei einer mittleren Teilchengröße von 6×10^{-4} mm. Außerdem wurden Hydrosolen untersucht. In Paraffinölen wurde noch 1 mg/l, in Kreideaufschwemmungen wurden 5 mg/l nachgewiesen. Schließlich wurde auch die Fluoreszenz von Eosin- u. Fluoresceinlsg. gemessen. Der Nachweis der molekularen Lichtstreuung gelang infolge unzureichender Lichtstärke bisher nicht. (Physik. Z. **37**. 724—26. 15/10. 1936. Freiburg/Br., Physikal. Inst.)

WINKLER.

Deane B. Judd und **Kasson S. Gibson**, *Bemerkungen über die Wirkung eines Deckglases bei Rückstrahlungsmessungen.* In vielen Reflektometern müssen die zu untersuchenden Pulver auf eine waagerechte Glasplatte aufgegeben werden, die einen Teil der Oberfläche des Meßgerätes bildet. Sie werden dann von unten beleuchtet u. beobachtet. Auf Grund theoret. Erwägungen finden Vff., daß die Verwendung eines solchen Deckglases über der reflektierenden Oberfläche zu Fehlern bis 10% im relativen Rückstrahlungsvermögen zweier diffus reflektierender Oberflächen, die sich im Absolutwert des Rückstrahlungsvermögens um einen größeren Betrag unterscheiden, führen kann. Der Fehler wird durch die mehrfachen Reflexionen zwischen der Probe u. dem Deckglas hervorgerufen, insofern als die hellere Probe durch die mehrfachen Reflexionen stärker zusätzlich beleuchtet wird als die dunklere. Der Fehler hängt von der Einstrahlungsrichtung, der Beobachtungsrichtung, den zerstreuen Eig. u. dem Rückstrahlungsvermögen der Proben ab. Die Verhältnisse sind zu verwickelt, als daß sich die Wrkg. des Deckglases rechner. ermitteln ließe. (J. Res. nat. Bur. Standards **16**. 261—64. März 1936. Washington.)

WINKLER.

A. Thiel und **H. Logemann**, *Grundlagen und Anwendungen der Absolutcolorimetrie.* 13. Mitt. Die Indikatorigenschaften des Azobilirubins. (12. vgl. C. 1936. I. 1922.) Zur Herst. einer prakt. rein wss. Lsg. des Azobilirubins werden 5 mg Bilirubin in 40 ccm Chlf. gel., mit 100 ccm A. verd. u. mit einer Mischung von 40 ccm Sulfanilsäurelsg. (5 g/l 0,2-n. HCl) u. 0,6 ccm 0,5%ig. NaNO₂-Lsg. versetzt. Nach 1/2 Stde. erfolgt Zugabe von

25 ccm 0,2-n. HCl, worauf mit 200 ccm Ä. ausgeschüttelt wird. Den äth. Auszug schüttelt man noch 2-mal mit 10 bzw. 5 ccm 0,2-n. HCl aus. Die vereinigten wss. Auszüge werden noch 3-mal mit je 50 ccm Ä. ausgeäthert u. der Ä. durch Absaugen an der W.-Strahlpumpe entfernt. Diese „Stammlsg.“ wurde zur Aufnahme des Isobathmenbildes für den Indicatorumschlag (unter Verwendung von Citratpuffergemischen) verwandt. Ein gut ausgebildeter isosbes. Punkt liegt bei $\lambda = 520 \text{ m}\mu$ u. $\varepsilon = 0,63 \cdot 10^5$ qcm/Millimol. Außerdem diente die Stammlsg. zur Berechnung der Halbwertsstufe des Umschlages. Die Messungen wurden mit dem Universalcolorimeter (LEITZ) nach dem Absolutverf. (mit Graulsg.) ausgeführt. — Vff. stellten fest, daß in wss. Lsg. keine Andeutung eines zweiten isosbest. Punktes in der Gegend von $455 \text{ m}\mu$ vorhanden ist, wie ihn KRUPSKI u. ALMASY (C. 1935. II. 3553) für die alkoh. Lsg. angeben. Vff. vertreten die Ansicht, daß auch für die alkoh. Lsg. dieser Punkt nicht besteht u. führen die Ergebnisse von KRUPSKI u. ALMASY auf Zers.-Erscheinungen zurück. — Ferner nehmen Vff. an, daß Citronensäure u. Citrate konservierend auf Azobilirubin wirken. Weitere Einzelheiten im Original. (Biochem. Z. 284. 347—52. 1936. Marburg, Univ.)

ECKSTEIN.

A. Thiel, Grundlagen und Anwendungen der Absolutcolorimetrie. 14. Mitt. *Verbesserung der colorimetrischen Methodik.* (13. vgl. vorst. Ref.; vgl. auch THIEL u. DIEHL, C. 1932. II. 743.) Die spektralphotometr. Nachprüfung der seinerzeit (vgl. C. 1934. II. 3860) angesetzten, fertig gemischten Graulsg. ergab nur prakt. bedeutungslose Abweichungen von den damals gefundenen Meßwerten. Vf. hat nebenher zur Konservierung des Graufiltermaterials ein „Graupulver“ hergestellt, das durch Verreiben der die Grausubstanz bildenden Farbstoffmischung mit einer in W. ll., farblosen u. chem. indifferenten Trägersubstanz dargestellt wird, u. dessen Haltbarkeit vermutlich viel größer sein wird als die der Graulsg. — Zur Ausschaltung des durch Lichtstreuung in den üblichen Eintauchcolorimetern auftretenden Fehlers verfährt Vf. folgendermaßen: Man stellt auf Vers.-Lsg.- u. Graulsg.-Seite die Tauchstäbe auf gleiche Höhe ein u. nimmt den Höhenausgleich der Fl. auf beiden Seiten durch Zusatz einer Schicht von W. vor, so daß die Schichthöhen von Graulsg. u. W. zusammen ebenso groß sind, wie die der Vers.-Lsg. allein. Dadurch wird auf beiden Seiten die opt. Symmetrie gewahrt. Abbildung der Anordnung im Original. — Weitere Arbeiten galten der Erzielung einer rein monochromat. Beleuchtung, bzgl. deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß. (S.-B. Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg 71. 17—27. 1936.)

Tatiana Klassen, Eine optische Vergleichsmethode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit durchsichtiger Flüssigkeiten. Besteht in einer Fl. ein Temp.-Gefälle u. läßt man senkrecht zu diesem ein Lichtbündel einfallen, so erfährt es eine seitliche Ablenkung. Diese Ablenkung ist ein Maß für den Temp.-Gradient. Aus diesem läßt sich nach der Formel $K = (Q/\text{grad } t)$ der Wärmeleitfähigkeitskoeff. errechnen. Um die nicht einfache Best. der fließenden Wärmemenge Q zu vermeiden, bestimmt Vf. den grad t für eine Fl. mit bekanntem K u. die zu untersuchende, wobei beide vom selben Wärmestrom durchflossen werden. Das Meßgerät bestand aus zwei beleuchteten übereinander liegenden Spalten. Diese wurden auf einen Schirm abgebildet. Die beiden abbildenden Büschel durchsetzten jeweils eine Hälfte einer Doppelkuvette ($4 \times 50 \times 50 \text{ mm}$). Die Verschiebung der Spaltbilder auf dem Schirm nach Herst. des Temp.-Gefälles wurde gemessen. Das Temp.-Gefälle wurde durch einen über der Kuvette angeordneten elektr. Ofen u. einem unter der Kuvette angeordneten W.-Kühler erzeugt. Das Meßverf. wird in einigen Meßbeispielen noch näher erläutert. (Techn. Physics USSR 3. 832—37. 1936. Leningrad, USSR, Physikal. techn. Inst.)

WINKLER.

Vladimir Majer, Polarometrische Titrationsen. Vf. schildert das Wesen der Methode der polarograph. Titration u. beschreibt dann seine Vorschläge zur Verwendung einer anderen elektrolyt. Anordnung als der bei den Oxydations-Red.-Titrationsen üblichen, wodurch er ermöglichen will, die polarograph. Titrationsen zu verallgemeinern u. durch andere Arten von Rkk. (Fällungs- u. Neutralisationstitrationsen) zu ergänzen. Es wird dabei die tropfende Hg-Elektrode benutzt. Zum Schluß bringt Vf. einige Bemerkungen zur Nomenklatur dieser Titrationsen. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42. 120—23. März 1936. Prag.)

GAEDE.

Vladimir Majer, Polarometrische Fällungstitrationsen mit tropfender Quecksilberkathode. (Vgl. vorst. Ref.; vgl. auch C. 1936. I. 291.) Im Anschluß an die vorangehenden Betrachtungen werden polarometr. Fällungstitrationsen mit der tropfenden Hg-Kathode ausgeführt. Es wird BaCl_2 bzw. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ mit K_2SO_4 bzw. H_2SO_4 u. um-

gekehrt titriert. Die Meßanordnung ist beschrieben u. schemat. dargestellt. Die Ergebnisse sind graph. wiedergegeben. Der Verlauf der polarometr. Titrationskurven wird mathemat. betrachtet. Es ergibt sich ein theoret. begründetes Verf. zur sachgemäßen Ausdeutung der Kurven bzw. zum Auffinden des Äquivalenzpunktes. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**. 123—27. März 1936. Prag, Physikal. Chem. Inst. der Karlsuniv.) GAEDE.

R. Cliquet-Pleyel, *Leitfähigkeits- und pH -Messungen*. Antwort auf die Notiz von Arnold Lassieur. (Vgl. C. 1936. II. 823.) Vf. bleibt auf seiner Ansicht bestehen u. beweist an Hand von Verss., daß die ursprüngliche Verunreinigung von Leitfähigkeitswasser sauer reagiert u. ohne Zweifel auf geringste Spuren CO_2 zurückzuführen ist. Für solches W. ist die Einführung eines CO_2 -Korrekturfaktors erforderlich. (Documentat. sci. **5**. 214—19. Juli 1936.) ECKSTEIN.

Sidney J. French, *Die pH -Bestimmung im chemischen Elementarunterricht*. Vf. empfiehlt für Verss. im Anfangsunterricht die Verwendung der folgenden Indicatoren: Methylviolett, Methylorange, p-Nitrophenol, Phenolphthalein, Alizarinrot u. Indigocarmin. Beschreibung der Herst. der eingestellten Lsgg. u. ihrer Anwendungsgebiete in der colorimetr. pH -Best. (J. chem. Educat. **13**. 534—35. Nov. 1936. Hamilton, N. Y., Colgate-Univ.) ECKSTEIN.

Kurt Schwabe, *Die Glaselektrode für pH -Messungen ungepufferter Lösungen in einfacher Kompensationsschaltung*. (Vgl. C. 1936. I. 2593.) Vf. stellt Verss. an, die die Schwierigkeit der elektrost. Messung der EK. bei pH -Messungen beheben sollen. Es gelingt, kugelförmige Glasmembranen herzustellen, die einen Widerstand von $10^6 \Omega$, im Mindestfall von $3 \cdot 10^5 \Omega$ haben. Als Nullinstrument wird ein Saiten-galvanometer (EDELMAUN) mit $5 \cdot 10^{-8}$ Amp. Empfindlichkeit oder ein Spiegelgalvanometer (HARTMANN & BRAUN) mit $3,5 \cdot 10^{-9}$ Amp. Empfindlichkeit (bei einem Parallelwiderstand von 10000Ω) angewandt. Als Potentiometer wird eine Walzenbrücke (F. KÖHLER) oder ein Dekadenrheostat benutzt. Die mit verschiedenen Elektroden erzielten Meßgenauigkeiten mit 20° sind tabellar. wiedergegeben. Steigende Temp. der Meßfl. bewirkt Zunahme der Empfindlichkeit, doch entglasen die Elektroden allmählich in sd. Lsgg. Die POGGENDORFSche Meßmethode mit hochempfindlichem Galvanometer als Nullinstrument ist in keiner Weise im Nachteil gegenüber irgendeinem elektrost. Meßverf. — Es zeigt sich aber, daß in manchen Lsgg. durch Alkaliabgabe der benutzten Spezialgläser Fehlerquellen entstehen, die nicht zu vernachlässigen sind. Es ist daher bei ungepufferten Lsgg. notwendig, eine Anordnung zu konstruieren, bei der die Elektrode dauernd mit frischer Lsg. berieselt wird. Das Verf. ist ausführlich beschrieben. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**. 147—50. März 1936.) GAEDE.

F. Čúta und K. Kámen, *Ein Universalindicator für die pH -Bestimmung zwischen 1,2 und 12,7 und seine analytische Anwendung*. (Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie **8**. 395—407. Sept. 1936. — C. 1936. II. 3450.) SCHÖNFELD.

Albert E. Jennings jr., *Fortschritte in der Verwendung von Indicatoren bei der Maßanalyse*. Allgemeine Übersicht über die Anwendung des ultravioletten Lichtes, von Adsorptions- u. radioakt. Indicatoren (zu Löslichkeitsbestst.) u. von inneren Oxidations-Red.-Indicatoren. (Canad. Chem. Metallurgy **20**. 220—22. Juli 1936. Niagara Falls, N. Y., E. I. du Pont de Nemours & Co.) ECKSTEIN.

S. Kilpi, *Die Genauigkeit der Säure-Basentitration berechnet nach der Titrierkurve*. Die Titrationsgenauigkeit ergibt sich aus der Pufferkapazität P am Äquivalenzpunkte. Der in Äquivalenten pro Liter Lsg. ausgedrückte Fehler, der von der Ungenauigkeit der Endpunktsbest. verursacht wird, ist gleich $\pm P \Delta pH$. Am Äquivalenzpunkt der Titration einer schwachen Säure ist $P = 4.6 \sqrt{K_w c/K_A}$, bei der Verdrängungstitration eines Salzes einer schwachen Säure mit einer starken Säure ist $P = 4.6 \sqrt{K_A c}$. Für die Genauigkeit der Titration sind also vor allem die Werte von K_A bzw. K_w/K_A maßgebend, die mit Hilfe der angegebenen Gleichungen berechnet werden können. Letztere sind auch für andere Lösungsm. als W. anwendbar; es ist dann statt K_w das Säurebasenionprodukt K_1 des betreffenden Lösungsm. zu schreiben. (Suomen Kemistilehti [Acta chem. fenn.] **9**. A. 93—94. B. 19—20. 25/9. 1936. [Dtsch.]) BECKMANN.

Leonor Michaelis und Maxwell P. Schubert, *Dimethylglycinpuffer*. Vff. schlagen an Stelle des Glycinpuffers den Dimethylglycinpuffer vor. Für die Darst. des Natriumsalzes des Dimethylglycins ist eine Vorschrift angegeben. (J. biol. Chemistry **115**. 221—22. Aug. 1936.) BREDERECK.

Janet W. Matthews, P. F. Holt, Phyllis M. Sanderson und H. V. A. Briscoe, *Filter für die Prüfung von industriellem Staub.* Es wird eine neue Art der Staubprobengewinnung beschrieben. Als Filterbett dient kristallin. *Salicylsäure*, die in einer Dicke von 3—4 mm auf Stahlgaze aufgebracht wird. Durch ein derartiges Filter wird der Staub bis zur Größenordnung von $0,2 \mu$ zurückgehalten. Die staubhaltige Luft wird durch das in einer Zelle angeordnete Filter hindurchgesaugt. Anschließend wird die *Salicylsäure* durch A. gel., so daß die Staubeilchen in reinem Zustand erhalten u. untersucht werden können. (Bull. Instn. Min. Metallurgy Nr. 386. 1—9. Nov. 1936.) DREWS.

Vladimir Majer, *Über die Quecksilberbestimmung in der Luft und die Absorption von Quecksilberdämpfen durch metallisches Gold.* Von Luftmengen, die mehr als 100γ Hg/cbm enthalten, wird 5—6 Stdn. lang die Luft durch ein schwer schmelzbares Glasrohr, das mit Au-Folie (89% Au, 7,4% Ag u. 3,6% Cu) beschickt ist, mit einer Geschwindigkeit von 250—750 cm/Min. geleitet. Das Glasrohr ist an einem Ende zu einer Capillare ausgezogen, in die das absorbierte Hg durch Erhitzen übergetrieben wird; das Hg wird durch ein feuchtes Filter aufgefangen, die Capillare abgebrochen u. samt Filter mit Cl-W. behandelt. Die Hg-Best. erfolgt colorimetr. — Genauer ist die mikrometr. Best. des Hg, das aus der Cl-W.-Lsg. auf einem Fe-Draht niedergeschlagen, in ein Capillarrohr dest. u. in A. zentrifugiert wird. Aus der mkr. gemessenen Größe der Hg-Kügelchen läßt sich der Hg-Geh. der Luft berechnen. Ferner beschreibt Vf. ein Verf. zur Kondensation des Hg in U-Röhren mit fl. Luft, mit nachfolgender Lsg. des Hg in gasförmigem Cl. Einzelheiten u. Abbildungen der Apparaturen im Original. (Coll. Trav. chim. Tchecoslovaquie 8. 339—48. Aug. 1936.) ECKSTEIN.

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

Ernest Kahane, *Neuere Anwendungsgebiete der Oxydationswirkung der Überchlorsäure in der analytischen Chemie.* Allgemeine Übersicht über die Anwendungsmöglichkeiten der HClO_4 (allein oder in Verb. mit HNO_3 u. H_2SO_4) in der organ. (qualitativen), biolog., toxikolog. u. industriellen Chemie mit zahlreichen Beispielen. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. VI. 50—58. 1934. Paris, Faculté de Pharmacie. [Orig.: franz.]) ECKSTEIN.

M. Schtschigol, *Mercurimetrie. I. Bestimmung von Halogeniden.* (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 9. 946—49. 1936. — C. 1936. I. 4767.) R. K. MÜLLER.

Günther Endres und Liese Kaufmann, *Eine neue Methode zur Mikrobestimmung von Jod und Jodiden.* Reduziert man in wss., schwach essigsaurer Lsg. molekulares J mit einem Überschuß von *Hydroxylamin*, so erhält man in Ggw. von *Sulfanilsäure*, die die gebildete HNO_2 abfängt, die äquivalente Menge Diazoniumsalz. Dieses wird mit α -*Naphthylamin* gekuppelt u. die Konz. des roten Azofarbstoffs durch Extinktionsmessung ermittelt (PULFRICH-Photometer). Erfassungsgrenze $0,6 \gamma$ J. Einzelheiten des Arbeitsganges im Original. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 243. 144—48. 29/9. 1936. München, Bayer. Akad. d. Wissenschaften.) ECKSTEIN.

S. Morgulis und A. F. Friedman, *Kritische Studie zur jodometrischen Mikrobestimmung des Stickstoffs.* Für reine NH_4 -Salze ist die mikrojodometr. N-Best. mit NaOBr bis zu $0,01 \text{ mg N}$ herab genau. Für NH_4 -Salze, die nach dem KJELDAHL-Verf. erhalten werden, ist das Verf. nicht anwendbar. (Bull. Soc. Chim. biol. 18. 1074—80. Juni 1936.) ECKSTEIN.

Angelo Tettamanzi, *Das Triäthylolamin-Molybdät als Reagens zur Trennung der Phosphorsäure von der Arsensäure.* (Vgl. C. 1937. I. 554.) Bei Fortsetzung der Unters. über die Salzbdg. der 3 Äthylolamine mit komplexen Säuren wurde festgestellt, daß mit Arsenmolybdänsäure unter den Bedingungen, bei denen die Phosphormolybdänsäure wl. Verbb. mit Äthylolaminen gibt, keine Ndd. entstehen; nur Farbänderung nach Gelb war zu beobachten. Dieses Verh. wird für eine Trennung der Phosphor- von der Arsensäure verwendet. Es ergab sich 1. daß bei Verwendung von Triäthylolamin in schwach salpetersaurer Lsg. bei Ggw. eines Überschusses vom Nitrat des Amins vollständige Abtrennung der Phosphorsäure als Phosphormolybdät der Base erfolgt; 2. daß ein Überschuß von Salpetersäure auf die Schnelligkeit u. Vollständigkeit der Trennung schädlich wirkt; 3. daß ein Überschuß an Triäthylolamin nitrat die Unlöslichkeit des Phosphormolybdäts begünstigt, u. 4. daß die vollständige Unlöslichkeit des Phosphormolybdäts eher in der Kälte als in der Wärme erfolgt, denn schon bei etwa 70° zers. die Salpetersäure einen Teil der Base, wodurch die Fällungsbedingungen verändert werden. Es wird festgestellt, daß ein Zusatz von Citronensäure

ein Mitfällen von Arsenmolybdänsäure verhindert. Für die Trennung werden verwendet: I Molybdatslg.: 15 g gewöhnliches Ammonmolybdat in 50 ccm w. W. wird nach dem Abkühlen mit reinem wasserfreien Äthylolamin auf 100 ccm aufgefüllt. II 30–32%ig. HNO_3 , $d = 1,19$ – $1,20$. III 10%ig. Lsg. von Citronensäure. Die 3 Lsgg. werden getrennt aufbewahrt; vor Gebrauch werden zu 100 ccm von I 20 ccm von III gefügt, die Mischung unter fließendem W. gekühlt u. dann langsam 100 ccm II zugegeben u. wieder gekühlt. *Trennungsvorf.* Eine bestimmte Menge (ca. 50 ccm) einer neutralen oder schwach salpetersauren Phosphat- u. arsenathaltigen Lsg. wird in einem 250-ccm-Becherglas mit etwa dem 3-fachen Vol. der Reagenslg. in der Kälte versetzt. In etwa 4 Stdn. ist die Abscheidung des Phosphats vollständig. Der Nd. wird abgesaugt u. mit 5 ccm Reagenslg. gewaschen. Im Nd. u. der Lsg. werden P_2O_5 u. As_2O_5 mit Magnesia-mixtur bestimmt. Wegen der erhaltenen Analysendaten vgl. das Original. (Atti R. Accad. Sci. Torino [Classe Sci. fisich. mat. nat.] 71. I. 125–30. 1935. Turin.) THILO.

M. Javillier und **J. Lavollay**, *Die Magnesiumbestimmung mit Oxychinolin in der biologischen und landwirtschaftlichen Chemie.* (Congr. int. Quim. pura apl. 9. VI. 237–46. 1934. Paris. [Orig.: franz.] — C. 1934. II. 2864.) ECKSTEIN.

K. M. Popow und **A. I. Golowina**, *Chlorbestimmung in metallischem Magnesium.* 1. Nephelometr. Methode. 5 g metall. Mg (in Form feiner Späne) werden zunächst in der Kälte in 125 ccm 10%ig. H_2SO_4 , dann auf dem Sandbade gelöst, wobei die Säure tropfenweise zugegeben wird. Alle Cl-Verbb. gehen dabei in Lsg. Von der abfiltrierten Lsg. werden 10 ccm mit einer Pipette entnommen u. 2 ccm einer AgNO_3 -Lsg. (6 g auf 1 l) zugesetzt u. die entstandene Trübung nephelometr. mit einer Standard-lsg. (MgCl_2 -Lsgg.) verglichen. Ist in der Einwaage mehr als 0,01% Cl enthalten, so läßt sich der Cl-Geh. infolge der Ausflockung nicht mehr nephelometr. bestimmen. In diesem Falle kann das Cl elektrolyt. bestimmt werden. 2. Elektrolyse. 5 g Mg werden in 125 ccm verd. HNO_3 (zunächst in der Kälte, dann Erhitzen) gelöst u. vom Rückstand abfiltriert. Das Cl wird mit einigen Tropfen einer AgNO_3 -Lsg. gefällt, das AgCl abfiltriert, gewaschen u. in einigen Tropfen NH_3 gelöst u. nach Zusatz von KCN (5 g auf 1 l) elektrolysiert. (Kali [russ.: Kali] 5. Nr. 6. 45–47. Juli 1936.) KLEV.

K. M. Popow und **J. A. Alferowa**, *Stickstoffbestimmung in metallischem Magnesium.* Zur N-Best. des im metall. Mg in Form von Mg_3N_2 enthaltenen N werden 2 Methoden nachgeprüft. 1. Auflsg. des Mg in HCl oder H_2SO_4 , Einführung von überschüssigem NaOH, Dest. u. Auffangen des abgeschiedenen NH_3 durch eine titrierte Säurelg. u. 2. colorimetr. Best. nach der Dest. mit NESSLER-Reagens. Die erste Meth. ergibt bei sehr geringen N-Mengen nur dann befriedigende Resultate, wenn vorher eine genau bestimmte N-Menge (in Form von NH_4Cl) zugesetzt wird, d. h. wenn die Best. mit größeren N-Mengen ausgeführt wird. In diesem Falle ergeben beide Methoden gleiche Resultate. (Kali [russ.: Kali] 5. Nr. 6. 43–45. Juli 1936.) KLEV.

M. N. Sussmann und **A. N. Dubowa**, *Analyse von Aluminiumsalzen.* Vergleich der Gewichts-, colorimetr. u. elektrometr. Methoden zur Al-Best. Am einfachsten ist die colorimetr. Methode mit Hämatoxylin. (Flachs-, Hanf-, Juteind. [russ.: Lno-penkodshutowaja Promyschlenost] 5. Nr. 4. 73–76. 1935.) HANNS SCHMIDT.

E. Chauvenet, **P. Avrard** und **J. Boulanger**, *Die Bestimmung des Bariumsulfats und der freien und gebundenen Kieselsäure in Eisenerzen.* (Congr. int. Quim. pura apl. 9. VI. 222–24. 1934. Paris. [Orig.: franz.] — C. 1933. I. 91.) ECKST.

M. Gevers, *Beitrag zur Vereinheitlichung der Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs in Roheisen.* (Vgl. C. 1936. II. 1767.) 1. Beim Ablesen des Barometerstandes ist gleichzeitig die Temp. zu berücksichtigen. 2. Die Verbrennungsschiffchen müssen durch Glühen bei 900° von allen Spuren CO_2 befreit werden. 3. Als Einwaage empfiehlt Vf. 0,25 g. 4. Schmelz- u. Oxydationsmittel sind nicht erforderlich. 5. Die Verbrennungstemp. (1100°) ist mit einem Thermolement zu kontrollieren. 6. SO_2 oder SO_3 werden durch vorgelegtes krystallisiertes KMnO_4 entfernt. (Bull. Ass. techn. Fond. 10. 208 bis 213. Juni 1936. Soc. Angleur-Athus.) ECKSTEIN.

R. Taylor, *Analyse von Gießerei- und Roheisen. Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs, von Graphit und Silicium im Verbrennungsofen.* 1. 1,364 g der Bohrspäne (nicht von gepulvertem Material) werden bei 1100° verbrannt. Der O_2 -Druck soll 15–20 cm W.-Säule betragen. Nach 15 Min. wird in einem besonders beschriebenen u. abgebildeten Gefäß absorbiert. — 2. Zur Graphit- u. Si-Best. in einem Analyseengange werden 2 g in 30 ccm h. H_2SO_4 + HNO_3 gel., so schnell wie möglich trocken gedampft, mit 10 ccm HNO_3 u. 50 ccm W. aufgenommen, filtriert, der Nd. mit 2%ig. HNO_3 , k. W. u. A. ausgewaschen, vorsichtig u. möglichst quantitativ in ein Schiffchen gespült u. verbrannt.

Das Filter wird gesondert gegläht u. das hierbei gefundene SiO_2 dem Hauptteil nach der Verbrennung des Graphits hinzugerechnet. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 12. 372—74. Aug. 1936.) ECKSTEIN

Fr. Wald, *Jodometrische Schwefelbestimmung in Eisen und Stahl durch Verbrennung im Sauerstoffstrom*. Die Verbrennung u. Titration erfolgt in bekannter Weise. Der O_2 -Strom muß völlig trocken u. H_2 -frei sein. Als Absorptionsfl. dient W., das etwas Stärke enthält. (Rev. Métallurg. 33. 390—92. Juni 1936.) ECKSTEIN.

J. I. Lukaschewitsch-Duwanowa, *Bestimmung von Schlackeneinschlüssen im Stahl*. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 11. Nr. 5. 19—33. Mai 1936. Zentral-Inst. f. Metalle. — C. 1935. II. 1769.) HOCHSTEIN.

S. M. Gutmann, P. A. Reh binder, M. D. Schulwas, M. J. Lipetz und M. M. Rimskaja, *Kolloide und physikalisch-chemische Methoden zur Trennung der aus Stahl herausgelösten Schlackeneinschlüsse von Carbiden*. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 4. 619—22. Juni 1935. Zentral-Inst. f. Metalle u. Zentral-Inst. f. Nicht-eisenmetalle. — C. 1935. II. 3549.) HOCHSTEIN.

Hans Pinsl, *Die gleichzeitige photometrische Bestimmung von Mangan, Silicium und Chrom*. (Vgl. C. 1936. II. 2576.) Zur Mn-Best. werden 0,2 g Stahl eingewogen, in 3-n. HNO_3 gel. u. mit AgNO_3 - u. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lsg. versetzt, nach Aufkochen u. Abkühlen wird Na_2F_2 -Lsg. hinzugegeben u. die Extinktion der Rk.-Lsg. mit dem Filter S 53 im PULFRICH-Photometer unter Verwendung der Quecksilberlampe Hagephot gemessen. Die maximale Abweichung der aus der Eichkurve zu der gemessenen Extinktion entnommenen Mn-Werte zu den wahren Gehh. betrug $\pm 0,015\%$ Mn. — Zur Cr-Best. löst man 0,5 g Einwaage in verdünnter H_2SO_4 , oxydiert mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, kocht, zerstört das MnO_4 durch Kochen mit HCl u. mißt nach Zusatz von Na_2F_2 -Lsg. die Extinktion mit dem Filter Hg 436. — Bei der gleichzeitigen Best. von Cr u. Mn verfährt man nach dem ersten Verf. u. mißt an derselben Rk.-Lsg. die Extinktion für S 53 u. Hg 436. Aus diesen beiden Werten läßt sich mit Hilfe der (geraden) Eichkurve unter Berücksichtigung der Absorption, die der MnO_4 -Geh. für das Filter Hg 436 zur Absorption des CrO_4 beiträgt, der Mn- u. Cr-Geh. ermitteln. Bei der Messung der MnO_4 -Absorption mit S 53 stört die Absorption des CrO_4 nicht, weil sie in diesem Wellenlängenbereich zu klein ist. — Bei Cr-freien Stählen wird Si (bis 1,5%) u. Mn gleichzeitig u. nebeneinander in der Weise bestimmt, daß man mit H_2O_2 oxydiert, in der Hitze durch Zusatz von Ammoniummolybdat den Silicomolybdänsäurekomplex erzeugt u. nach Zugabe von Na_2F_2 -Lsg. mit Filter S 53 u. Hg 436 photometriert. Der Molybdatzusatz in der Hitze wird auch für die (C. 1934. II. 3411) beschriebene Si-Einzelbest. empfohlen. — Bei der gleichzeitigen Best. von Si, Mn u. Cr oxydiert man zunächst nur das Mn, teilt die Rk.-Lsg. nach weiterem HNO_3 -Zusatz in zwei Hälften u. bestimmt in einer Hälfte Mn u. Cr nebeneinander, zu der zweiten Hälfte wird dann noch Ammoniummolybdat hinzugesetzt u. Mn u. Si photometr. bestimmt. Die Absorption, die das CrO_4 bei der Wellenlänge 436 m μ hervorruft, muß bei der Si-Best. berücksichtigt werden. — Bei der Ausarbeitung der Verf. stellte Vf. fest, daß das Persulfat in salpetersauren AgNO_3 -haltigen Lsgg. eine Braunfärbung hervorruft. Gebundenes C stört bei der photometr. Messung nicht, da es rasch oxydiert wird. (Arch. Eisenhüttenwes. 10. 139—43. Okt. 1936. Amberg.) WINKLER.

Ernest C. Pigott, *Die Schnellbestimmung des Aluminiums in komplexem Eisen und in Stählen*. 5 g eines hochlegierten Stahles werden in HCl gel., mit HNO_3 oxydiert, eingedampft, mit h. 5%ig. HCl aufgenommen, auf 200 ccm verd., aufgeköcht u. filtriert. Die Lsg. wird mit NH_3 abgestumpft u. bei 60° mit einer wss. Lsg. von 10 g NaHSO_4 versetzt. Nach der Red. des Fe^{+++} setzt man 10 ccm A. u. 20 ccm 10%ig. $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ -Lsg. u. eine Lsg. von 10 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ hinzu. SO_2 wird durch Kochen entfernt u. die Lsg. filtriert. Den veraschten Nd. schließt man im Pt-Tiegel mit 4 g Na_2CO_3 u. 1 g KNO_3 auf, laugt die Schmelze mit schwach alkal. W. aus, wiederholt den Aufschluß u. versetzt die vereinigten Filtrate mit verd. H_2SO_4 . In Ggw. von Cr oder V wird mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ oxydiert u. nach weiterem Zusatz von 20 ccm H_2O_2 bei 60° mit 5 ccm 10%ig. $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ -Lsg. versetzt, mit NH_3 fast neutralisiert u. 30 ccm gesätt. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lsg. hinzugefügt. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. (bei 60°) wird filtriert, der Nd. mit 2%ig. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lsg. u. h. W. gewaschen u. im Porzellantiegel scharf gegläht. Der Faktor für AlPO_4 : Al = 0,2211. Falls der Rückstand nicht rein weiß ist, wird er in etwas HNO_3 trocken gedampft u. erneut gegläht. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 12. 360—61. Aug. 1936.) ECKSTEIN.

L. M. Iolsson und E. I. Dubawitzkaja, *Eine Schnellmethode der Zinkbestimmung in sulfidischen Kupfererzen, Konzentraten und Flotationsabgängen*. Vff. überprüfen

das von CONE u. CADY (C. 1927. I. 3112) beschriebene Verf. der Zn-Best. u. geben genaue Vorschriften für Analysen von Cu-Erzen, Konzentraten u. Flotationsabgängen, die auf folgendem Prinzip aufgebaut sind: zur Zn-Best. wird nach der Red. der salpetersauren Lsg. des Erzes mit salzsaurem Hydrazin u. nachfolgender Oxydation des Hydrazins durch Kochen der Lsg. mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ Cu in ammoniakal. Lsg. mit C_2H_2 gefällt, die Lsg. auf 50 ccm eingedampft u. Zn mit einer Lsg. von $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, die $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ enthält, in Ggw. von H_2SO_4 u. Diphenylamin titriert. (Betriebs-Lab. [russ. Sawodskaja Laboratorija.] 5. 17—22. Jan. 1936.) v. FÜNER.

W. I. Bibikowa, *Neue Methode der vollständigen Trennung des Molybdäns vom Rhenium bei der colorimetrischen Bestimmung des letzteren*. Vf. entwickelt folgende colorimetr. Re-Best. in Mo-haltigen Abfällen (Stauben) der Nichteisenindustrie u. chem. Industrie: 100—250 g des Staubes werden mit Säure zers., in HCl-Strom dest., das Dest. mit H_2S gefällt u. der Nd. in einigen ccm 5%ig. Lauge unter H_2O_2 -Zusatz gel.; Mo wird in der Lsg. mit Oxychinolin gefällt (die Lsg. wird neutralisiert, mit 2 Tropfen 2-n. H_2SO_4 angesäuert, 5 ccm 2-n. NaCOOCH_3 -Lsg. zugegeben, zum Kp. erwärmt u. mit überschüssiger 5%ig. Lsg. von Oxichinolin in 4-n. CH_3COOH gefällt); das mit wenig verd. H_2SO_4 angesäuerte Filtrat wird mit wenig festem Xantogenat versetzt u. im Scheidetrichter mit CHCl_3 geschüttelt; nach dreimaligem Ausschütteln (15 ccm) mit Chlf. wird die Lsg. (Mo-frei) mit HCl angesäuert, 5—6 mg Pb zugesetzt u. mit H_2S gefällt; der Sulfid-Nd. wird in der Lauge mit H_2O_2 gel., die Lsg. auf 15 bis 20 ccm eingedampft, mit HCl angesäuert, 5 ccm 5%ig. KSCN -Lsg. u. 2—3 ccm 20%ig. SnCl_2 -Lsg. zugegeben, mit A. geschüttelt u. gegen eine Standardlsg. colorimetriert. (Seltene Metalle [russ.: Redkie Metally] 4. Nr. 6. 24—26. Nov. 1935.) FÜNER.

Rodolfo Lobo, *Eine neue mikrokristalline Reaktion zum Nachweis des Quecksilberkations*. Sozodol fällt verschiedene Kationen. Besonders charakterist. u. zum Mikro-nachweis geeignet ist der Nd. mit Hg-Salzen, der u. Mk. in Form von prismat. verzweigten Nadeln von gelber Farbe, die sich um einen gemeinsamen Mittelpunkt gruppieren, erscheint. Nur Pb liefert ebenfalls gelbe Krystalle, deren Farbe jedoch viel schwächer u. deren Aussehen ganz verschieden ist. Die Rk. ermöglicht den Nachweis von 5 γ Hg. (An. Farmac. Bioquim. 7. 1—2. 31/3. 1936.) R. K. MÜLLER.

Seisi Takagi und Yuzo Nagase, *Über die Bestimmung des Wismuts mit Antipyrinmethylenamin*. Versetzt man die essigsäure Lsg. eines Bi-Salzes mit KJ-Lsg. u. fügt nach der Bldg. des HBiJ_4 die gesätt. alkoh. Lsg. von Antipyrinmethylenamin (aus Antipyrin u. Urotropin) hinzu, so entsteht ein voluminöser, gelbbrauner Nd., der durch Erwärmen im W.-Bad einen rotbraunen, schweren Nd. von der Zus. $[(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{OCH}_2)_3\text{N}]_2 \cdot 3 \text{HBiJ}_4$ ergibt. Erfassungsgrenze 5 γ Bi/ccm, Grenzkonz. 1:200000. — Bei Anwendung der Tüpfelmethode sinkt die Erfassungsgrenze auf 0,2 γ Bi. (J. pharmac. Soc. Japan 56. 74—76. Juni 1936. Tokyo, Kaiserl. Univ. [Nach dtsh. Ausz. ref.]) ECKSTEIN.

J. A. Marenkow, I. I. Blinder und S. M. Freidman, *Untersuchung von Cyanschlämmen*. Vff. besprechen die bei der Probenahme u. Analyse von Cyanschlämmen auftretenden Schwierigkeiten der Erhaltung von übereinstimmenden Unters.-Ergebnissen u. machen besonders darauf aufmerksam, daß zur Erhaltung richtiger Werte für Au u. Ag in Cyanschlämmen der Verlust an diesen Elementen durch den Glühverlust (Verdampfung) berücksichtigt werden muß. (Soviet Gold Min. Ind. [russ.: Ssowjetskaja Solotopromyschlennost] 1936. Nr. 3. 47—49. März 1936.) v. FÜNER.

Winifred Mankin, *Ein Versuch zur quantitativen Analyse von Silber-Goldlegierungen durch optische Spektralanalyse*. Vf. untersucht an Au-Ag-Legierungen die Änderungen des Intensitätsverhältnisses von Au- u. Ag-Linien, die denselben Elektronenübergängen entsprechen in Abhängigkeit von der relativen Konz. von Au u. Ag. Es wurden die folgenden Linien benutzt: Ag 4669, 5465 u. 5472 Å, Au 4241, 4793 u. 4811 Å. Als Lichtquelle diente der Kohlebogen (3 Amp.) mit der Legierungsprobe als Perle auf der Kathode. Der Bogen wurde auf den Spalt des Spektrographen (HILGER D 1) abgebildet. Auf jede Platte wurden 4 Bogenspektren u. als Intensitätsmarken eine Anzahl kontinuierlicher Spektren einer W-Lampe mit verschiedenen Spaltbreiten aufgenommen. Die gefundenen Linienintensitätsverhältnisse ließen keinen gesetzmäßigen Zusammenhang mit der relativen Konz. der Metalle erkennen. Als Ursache hiervon vermutete Vf. Trennung der Metalle durch fraktioniertes Verdampfen. Die Legierungsperlen wurden daher nach der Spektralanalyse chem. analysiert. Die Analyse ergab, daß bald mehr Au, bald mehr Ag verdampft war. Vf. erläutert die Verhältnisse durch ein fiktives Beispiel, indem sie annimmt, daß zwei Aufnahmen von einer 5 g wiegenden 10%ig. Au-Ag-Legierung gemacht wurden, u. daß nach der Aufnahme die eine Probe

nur noch 2, die andere 4,5 g wiegt, aber daß jede noch 8% Ag enthält. Das Ag: Au-Verhältnis der verdampften Mengen beträgt dann im ersten Falle 1:7,8, im zweiten Falle 1:2,6. Leider waren die Legierungspen vor der Analyse nicht gewogen worden, so daß keine Angaben über die in den einzelnen Fällen insgesamt verdampfte Menge der Legierung gemacht werden konnte. Die Gehh. der Proben lagen zwischen 2,5 u. 40% Ag. In einer Tabelle sind die Legierungen mit den verschiedenen Brenndauern des Bogens, den Ag-Gehh. vor u. nach der Analyse u. den gefundenen Linienintensitätsverhältnissen zusammengestellt. (J. Proc. Roy. Soc. New South Wales 70. 95—99. 1936.)

WINKLER.

b) Organische Verbindungen.

Le Tourneur-Hugon und Chambionnat, *Bemerkung zur Kjeldahlmethode*. Zur Beschleunigung des Aufschlusses verwandten Vff. den Zusatz von 66%ig. HClO_4 nach YOE. Sie stellten dabei fest, daß dieser Zusatz bei der N-Best. in Milch u. Mehl nicht ratsam ist. Arbeitet man dagegen nach dem Verf. von GUNNING u. setzt HClO_4 tropfenweise bis zur Entfärbung hinzu, so erhält man im Vergleich zu dem ursprünglichen KJELDAHL-Verf. zufriedenstellende Werte. Dauer des Aufschlusses: 20 Min. (Ann. Falsificat. Fraudes 29. 227—29. April 1936. Casablanca.)

ECKSTEIN.

Charles F. Poe und Bartlett T. Dewey, *Der Zusatz von starkem Wasserstoffperoxyd bei der Bestimmung von Stickstoff in organischen Verbindungen*. Übereinstimmung mit anderen Autoren fanden Vff., daß H_2O_2 die Rk.-Dauer bei der N-Best. in Aminoverbb. nach KJELDAHL-GUNNING stark herabgesetzt. Nitroverbb. geben auch bei Ggw. von H_2O_2 sehr ungenaue Resultate. (J. Amer. pharmac. Ass. 25. 419—22. Mai 1936.)

OSTERTAG.

Je. Aisenstadt, *Mikrobestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen*. Modifikation der PREGLSchen Methode u. der Methode von CARIUS. Methode PREGL: Die Substanz wird im O_2 -Strome im Rohr mit Spirale verbrannt, u. zwar im Quarzröhrchen nach A. FRIEDRICH (Prakt. quantitative organ. Mikroanalyse, 1933) u. nicht im Pt-Schiffchen. Man erhitzt von Seiten des offenen Endes des einseitig zugeschmolzenen Röhrchens. Das Ende des Verbrennungsröhrchens mit Spirale wird mit 2 ccm gesätt. Sodaslg. befeuchtet, der Überschuß in ein Reagenzglas gegossen. Die Verbrennung erfolgt in bekannter Weise. Nach Verbrennung wird der Rohrinhalt mit dest. W. u. nicht mit HCl -saurem W. in eine Glasschale ausgespült; zur Lsg. gibt man einige Tropfen H_2SO_4 -freien Bromwassers u. läßt zugedeckt 10 Min. stehen. Hierauf wird mit HCl (1,19) angesäuert u. die Lsg. zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in wenig HCl -W. gel. u. das BaSO_4 ausgefällt. Die Fällung u. Filtration ist in einem dickwandigen Rohr von 10—11 cm Länge u. 15—16 mm Durchmesser vorzunehmen. — Methode CARIUS: Das Abwägen der Substanz ist in einem 20—22 mm hohen Glas, lichte Weite 3 mm, vorzunehmen. Die Verbrennung kann ohne Zusatz von BaCl_2 ausgeführt werden. Um beim Öffnen des Rohres nach Verbrennung ohne Zusatz von BaCl_2 H_2SO_4 -Verluste unmöglich zu machen, wird vor Abschneiden des Rohrendes das Rohr mit W. durch die geöffnete Capillare gewaschen. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] 2. 165—66. Aug. 1936.)

SCHÖNFELD.

P. Panjutin, L. Hindin und O. Vasiljeva, *Untersuchung der Autoxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe*. I. Ein neues Verfahren für quantitative Analyse von Peroxyverbindungen. Vff. untersuchten in der Hauptsache das System: Bzn.-KJ. Zu genau abgemessenen Mengen von 2—5 ccm peroxydierten Bzn. werden genau 25 ccm 4%ig. alkoh. KJ-Lsg. u. 0,5 ccm konz. H_2SO_4 zugesetzt. Die Lsg. bleibt 4 Stdn. im Dunkeln stehen. Daneben wird ein blinder Vers. mit derselben schwefelsauren KJ-Lsg. u. 5 ccm Bzn. (ohne ungesätt. Verb.) angestellt. Im Kontrollvers. wird das ausgeschiedene J mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert, während im Hauptvers. die Menge des an der Rk. unbeteiligten KJ mit $\text{Fe}(2)$ -Salz [$\text{Fe}(3)$ -Salz? d. Ref.] oxydiert wird. Das ausgeschiedene J wird in 10%ig. KJ-Lsg. absorbiert (0°) u. J mit 0,05-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert. Einzelheiten im Original. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 1936. II. 183—86. Moskau, Akademie d. Wissenschaften d. U.S.S.R. [Orig.: dtsh.])

ECKSTEIN.

Sébastien Sabatay, *Zur Bestimmung der tertiären Alkohole durch Formylierung in der Kälte*. Das Rk.-Gemisch zur Formylierung besteht aus 98%ig. Essigsäureanhydrid u. 96—98%ig. Ameisensäure ($d = 1,220$). Nach 3 Tagen wird mit 50 ccm W. versetzt, häufig geschüttelt, filtriert, der Nd. mit W., 5%ig. NaHCO_3 -Lsg. u. wieder mit W. gewaschen. Der getrocknete u. neutralisierte Nd. wird verseift. Vff. stellte fest, daß nach der Formylierung von Terpenen der Estergeh. beträchtlich steigt. Beispiele an

Bergamotte-, Citronen- u. Terpentinöl. (Ann. Falsificat. Fraudes 29. 225—27. April 1936.) ECKSTEIN.

D. Florentin und **I. Ruiz**, *Charakterisierung und Bestimmung des Triäthanolamins*. Triäthanolamin, $N(CH_2 \cdot CH_2OH)_3$, bildet (über das Chlorhydrat) mit $PtCl_4$ mkr. kleine, weiße Nadeln von der Zus. $[N(CH_2 \cdot CH_2OH)_3 \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$; mit $AuCl_3$ das entsprechende Chloroaurat, charakterist. rechtwinklige Tafeln. Ferner liefert es mit $NH_4 \cdot Silicowolframat$ weiße, unregelmäßige, hexagonale Krystalle, die im Überschub des Fällungsmittels in A. u. h. W. l. sind. — Zur Best. versetzt man das Triäthanolamin mit einer abgemessenen Menge (etwa 15 ccm) $Na \cdot BrO$ -Lsg. (17 g Na_2CO_3 , gel. in 100 ccm W. + 10 ccm Br bei 0°), u. mißt das Vol. des freiwerdenden N_2 im Nitrometer nach BUNTE. Das Verf. eignet sich besonders zur Best. des Triäthanolamins in Schokolade. Lecithin u. Cholin spalten hierbei keinen oder nur wenig N_2 ab; dagegen ist Theobromin vorher zu entfernen. Bei der Best. in Urin ist die Harnsäure vorher zu entfernen. (Ann. Falsificat. Fraudes 29. 197—204. April 1936.) ECKSTEIN.

Kazimierz Gerhardt, *Über die quantitative Bestimmung der freien und gebundenen Pentosen in Purinverbindungen*. Die Brauchbarkeit der HOFFMANSchen Methode (C. 1927. II. 612) wurde an *Arabinose*, *Xylose* u. der Hefe- u. Muskeladenosinphosphorsäure nachgeprüft. Die Verb. wurden mit HCl hydrolysiert, das abdest. Furfurol wurde colorimetr. bestimmt. Für die Bestst. wurden 4,74 mg Furfurol entsprechende Substanzmengen genommen. Es wurde festgestellt, daß die Furfurolausbeute mit der HCl-Konz. (von 16—18,6 g/100 ccm) bis zu einem Maximum zunimmt. Xylose wird schneller zers. als Arabinose u. liefert höhere Furfurolausbeuten. Das Maximum (80,4%) an Furfurol wurde für Arabinose bei 18,46 g HCl/100 ccm erhalten. Für die beiden Nucleotide wurden glatte Abhängigkeitskurven erhalten, die Methode ist also für die Best. der Pentosen in Purinverb. geeignet. Für das Hefeadennucleotid erhält man maximal 88,2% Furfurol mit HCl 17,89 g/100 ccm. Das Muskeladeninnucleotid liefert 22,4—28,5% Furfurol für sämtliche HCl-Konz. von 16,66—18,33 g HCl/100 ccm. Bei Xylose wurde Höchstaubeute an Furfurol mit HCl 17,14 g/100 ccm erhalten. (Czasopismo Towarzystwa Aptekarskiego w Lwowie 51. Nr. 9. 8 Seiten. 1936. Sep.) SCHÖNF.

c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

James Edward van der Plank, *Die Bestimmung von Zuckern im Mangoldblatt (Beta vulgaris)*. Vf. untersucht ausführlich den Einfluß aller bei der Zuckerbest. in Pflanzenauszügen mitwirkenden Faktoren. Hier kann nur ein Teil der Ergebnisse referiert werden; bzgl. der vielen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. — I. *Methoden zur Bestimmung von Fructose, Glucose und Saccharose*. Kupferreagenzien, die KJ enthalten, sind für Unters. von Pflanzenextrakten unbrauchbar, da die Red.-Wrkg. oft nur in derselben Größenordnung liegt wie die Rückoxydation des vom Jodid in Lsg. gehaltenen Cuproxyds an der Luft. Für die vorliegende Unters. wurde die von HARDING u. DOWNS (C. 1933. II. 3166) entwickelte Best.-Methode mit Kupfer- u. Carbonat-Bicarbonatreagenzien modifiziert. Auch das Ferricyanidreagens von WIDDOWSON (C. 1931. II. 1458) liefert reproduzierbare Ergebnisse. Da Gluconsäure Ferricyanid etwas readzuriert, muß für jedes mg 0,05 ccm 0,01-n. Thiosulfat in Anrechnung gebracht werden. Fructose kann mit beiden Reagenzien bestimmt werden nach vorhergehender Oxydation der Glucose mit Hypojodit. Chloride, Säuren, Basen u. überschüssiges Na_2HPO_4 wirken störend. — II. *Die Anwendung von bas. Bleiacetat, Entfärbungskohle und Hefe zur Vermeidung von Störungen durch Nichtzucker*. Die Best. von Fructose mit dem Kupferreagens u. die Best. von Saccharose wird durch Beimengungen nicht gestört, diese Zucker können also im ungeklärten Pflanzenextrakt bestimmt werden. Zur Fällung der Nichtzucker ist zweibas. Bleiacetat am wirksamsten; ein Überschub hiervon ist zu vermeiden, da sonst ein Teil des Nd. wieder aufgel. wird. Es ist nicht zu empfehlen, die Pflanzenauszüge vor der Klärung zu neutralisieren. Nach Neutralisation mit Essigsäure können die Lsgg. mit Na_2HPO_4 entbleit werden. Wirksame Klärung ist nicht möglich ohne Verlust von Fructose. Das Verh. neutralisierter u. nicht-neutralisierter Lsgg. gegenüber bas. Bleiacetat wird in einem Diagramm dargestellt. Entfärbung des Pflanzenauszuges mit Kohle genügt für die Glucosebest. nicht. Für Reihenanalysen ist die Best. des Red.-Wertes der nichtgeklärten Extrakte mit dem Kupferreagens (nicht mit Ferricyanid oder Hypojodit) vor u. nach Vergärung mit Hefe gut anwendbar. — III. *Bemerkung über die Anwendung von Kupferreagenzien bei ungeklärten Extrakten*. Hier können Fehler dadurch entstehen, daß Fremdstoffe die vollständige Umsetzung der Kupfersalze mit dem Jod verhindern, oder dadurch, daß

Bestandteile des Pflanzenextraktes den Oxydationswert der Reagenzien verändern. Auszüge, die reich an Nichtzuckern sind, müssen deshalb vor der Analyse entsprechend verd. werden. — IV. *Proben auf die Anwesenheit von Raffinose, Maltose, Galaktose und Pentosen.* Nach Vergärung von Glucose, Fructose u. Saccharose mit Bäckerhefe wird auf Raffinose mit Brauereiunterhefe (welche gegebenenfalls die entstandene Melibiose vergären würde), auf Maltose mit S. marxianus, auf Galaktose mit an Galaktose gewöhnter Hefe u. auf Pentosen durch Messung des Red.-Wertes nach Vergärung oder mittels der Furfurolprobe geprüft. Im Gegensatz zu den Angaben von DAVIS, DAISH u. SAWYER (J. agric. Sci. 7 [1916]. 255) wurden im mit zweibas. Bleiacetat geklärten Extrakt aus Mangoldblättern keine Pentosen gefunden. Es konnte aber nachgewiesen werden, daß die zuckerfreien Pb-Ndd. bei der Dest. mit HCl Furfurol liefern. (Biochemical J. 30. 457—83. März 1936. London, Imp. College of Science and Techn., Res. Inst. of Plant Physiol.)

ELSNER.

E. J. King und **A. D. Haslewood**, *Halbbare standardisierte Vergleichslösungen zur nephelometrischen Eiweißbestimmung.* Vff. vergleichen die in eiweißhaltigen Fl. durch Zusatz von *Sulfosalicylsäure* entstehende Trübung mit einer Reihe von standardisierten Vergleichslsgg. Diese werden bereitet aus einer eiweißhaltigen Gelatine unter Zugabe von Hexamethylentetramin u. Hydrazinsulfat, die Einstellung erfolgt gegen eine 0,1%ig. Lsg. aus reinem Serumalbumin. Durch Verdünnung mit klarer Gelatinelsg., die einen Zusatz von Formalin erhalten hat, werden die verschiedenen Konz. hergestellt, die in Glasröhrchen mit paraffiniertem Korkverschluß dauernd haltbar sind. (Lancet 231. 1153. 14/11. 1936. London, Univ., Postgraduate Medical School.)

FRANK.

A. M. Golenko, **T. I. Tumarkina**, **W. W. Smirnowa**, **S. A. Rubentschik**, **N. W. Kirillowa** und **J. A. Schmidt**, *Über den Einfluß von Perhydrol bei der Bestimmung von Eiweiß nach der Methode von Kjeldahl.* Bei der N-Best. nach KJELDAHL führt ein Zusatz von Perhydrol sowohl vor Beginn der Veraschung, als auch nach der vollendeten Aufhellung nicht zu N-Verlusten. Der Zusatz von Perhydrol zu der Veraschungsmischung aus H_2SO_4 u. der Vers.-Substanz beschleunigt die Veraschung beträchtlich u. beeinflußt die Genauigkeit der Analysenresultate nicht. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] 4. Nr. 2. 125—27. 1935. Moskau, Zentralinst. f. Ernährungsforsch.)

KLEVER.

d) Medizinische und toxikologische Analyse.

H. v. Vormizeele, *Duopikrofuchsin, eine neue lichtechte und widerstandsfähige Farbsubstanz für das van Giesonsche Farbgemisch.* Vf. wies (C. 1936. I. 4331) auf das licht-, säure-, alkali- u. reduktionsbeständige Durosäurefuchsin hin. Da aber in der Praxis die Herst. des VAN GIESONschen Farbgemisches aus 20%ig. Säurefuchsinlg. + gesätt. wss. Pikrinsäure als zu umständlich empfunden wird, hat die Firma Dr. G. GRÜBLER & Co. das Duopikrofuchsin geschaffen, das ebenso haltbar wie das Durosäurefuchsin ist u. nur in W. gel. zu werden braucht. Vf. überzeugte sich dann noch, daß die mit den alten u. den neuen Farbstoffen behandelten Schnitte keinerlei Unterschiede u. Abweichungen in der Nuance der angefärbten Gewebe aufwiesen. Diese Eig. bezweifelt Vf. für das Kernechtrot, das von HOLLBORN als Ersatz für das Säurefuchsin in dem VAN GIESONschen Farbgemisch empfohlen wird. (Z. wiss. Mikroskopie mikroskop. Techn. 53. 223—24. Okt. 1936. Düsseldorf.)

WINKLER.

Pozzi-Escot, *Zur Mitteilung von Juan A. Sanchez: Über eine neue Farbreaktion der Hexosen und ihre Anwendung auf die colorimetrische Bestimmung der Glucose im Blut.* (Vgl. C. 1936. II. 828.) Vf. hat die in obiger Notiz gebrachte Methode, abgesehen von der colorimetr. Anwendung, bereits vor vielen Jahren (Bull. Ass. Chimistes Sucr. Dist. Ind. agric. France Colonies 25 [1908]. 1078) veröffentlicht. — **J. A. Sanchez** erkennt die Prioritätsansprüche des Vf. in einer beigefügten Erklärung ausdrücklich an. (J. Pharmac. Chim. 129. 121. 1/8. 1936.)

ELSNER.

A. Pi Suher und **M. Farrán**, *Nachweis von Brenztraubensäure im Urin.* Die Isolierung erfolgt als 2,4-Dinitrophenylhydrazon: Harn mit HCl ansäuern, pro 10 l 1 cm Fällungsreagens (NEUBERG u. KOBEL, C. 1930. I. 3570) versetzen. Nach 24 Stdn. absaugen, waschen. Mit Toluol extrahieren, aus Toluollsg. in Na_2CO_3 überführen, Carbonatlg. ansäuern, Nd. in Essigester lösen, Essigester im Vakuum abdampfen, in PAe. lösen, von Ungel. abfiltrieren, eindampfen u. mit Rückstand Operationen vom Lösen in Na_2CO_3 ab wiederholen. F. des Dinitrophenylhydrazons nach mehrfacher Umkrystallisieren 216°. Vff. vermuten, daß die Brenztraubensäure im Kohlenhydrat-

stoffwechsel eine ähnliche Stellung einnimmt wie die Ketonkörper im Fettstoffwechsel. (Biochem. Z. 287. 113—14. 288. 294. 1936. Barcelona, Univ.) WILLSTAEDT.

Rangier und Lafrançaise, *Über die Bestimmung des Eisens in phosphatreichen Materialien (Faeces)*. Die Schwierigkeiten bei der Fe-Best. neben viel PO_4^{3-} (Hundekot oder andere biol. oder mineral. Objekte), besonders die Gefahr einer KMnO_4 -Red. durch zu viel HCl, werden durch folgendes Verf. vermieden: Asche mit 100 ccm ca. 18%ig. HCl $\frac{1}{2}$ Stde. kochen, mit 250 ccm W. u. 5 ccm 63,64%ig. HNO_3 eine weitere $\frac{1}{4}$ Stde., filtrieren, W. ad 500 ccm, NH_3 -Überschuß, Nd. absaugen, mit kaltem W. waschen, in heißem W. suspendieren, kleine Portionen H_3PO_4 bis zur Lsg., Red. mit Zn (Kontrolle durch Tüpfeln mit NH_4SCN), NaHCO_3 (CO_2 vertreibt H), mit 0,1-n. KMnO_4 titrieren. — Ein Hund scheidet bei regelmäßiger, gewogener Fleischkost im 24 Stdn.-Kot (10 bis 50 g) konstant 7,9—8,2 mg Fe aus. (J. Pharmac. Chim. [8] 24 (128). 266—68. 16/9. 1936. Fac. Méd.) DEGNER.

William Brown, Chadwell Heath, *Temperaturkontrolle in geschlossenen Behältern*, wie Öfen oder Glühtöpfen. Mit dem Behandlungsgut wird ein Probestück aus dem gleichen Material eingesetzt; der mit einem Wechsel in der Wärmebehandlung gleichzeitig wechselnde elektr. Widerstand dieser Probe dient zur Regelung der Temp.: durch den Wechsel des Widerstandes kann z. B. außerhalb des Ofens die Zufuhr von Luft oder Wärme geregelt werden. — Bei den üblichen Thermoelementen wird nur die Temp. der Oberfläche des Gutes gemessen. (E. P. 447 850 vom 27/2. 1935, ausg. 25/6. 1936.) HABELL.

Donald L. Hay, Washington, D. C., V. St. A., *Messung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten* mit Hilfe einer Vorr., bei der eine Druckdifferenzmessung infolge Eintauchens zweier verschieden tief in die zu messende Fl. eintauchenden Röhren erfolgt, wobei die Meßröhren mit Membranen verschlossen sind. Verwendbar z. B. für Akkumulatormessung. 2 Zeichnungen. (A. P. 2 056 187 vom 15/8. 1934, ausg. 6/10. 1936.) ALTPETER.

Sam P. Worden, Houston, I. B. Rushing, Hemphill, und I. P. Barnes, Houston, Tex., V. St. A., *Vorrichtung zur HarunTERSUCHUNG auf Eiweiß* u. Zucker mit verschiedenen Reagenzien, wie BENEDICT-Lsg. oder Na_2CO_3 - KMnO_4 -Lsg. oder NYLANDER-Reagens zur Best. des Zuckers bzw. HNO_3 zur Eiweißbest. Wesentlich ist, daß die Analyse automat. erfolgt, wobei z. B. mit Hilfe einer Selenzelle u. eines Anzeigeelementes der proportional dem Zuckergeh. gemessene Strom ermittelt wird, der durch einen durch die grau oder opak gewordene Lsg. nach Zugabe der NYLANDER-Fl. geschickten Lichtstrahl erregt ist. Auch Widerstandsmessung nach Art der WHEATSTONE-Brücke ist vorgesehen. (A. P. 2 056 497 vom 6/7. 1935, ausg. 6/10. 1936.) ALTPETER.

Francesco Leti, Rom, *Bestimmung von Zucker im Harn*. (Vgl. D. R. P. 567116; C. 1933. I. 1928.) Man kann zur Durchführung der Analyse ein Gemisch von 100 (Teilen) NaOH u. 5 Bi-Subnitrat verwenden, das in Pulverform verwendet wird. (It. P. 293 800 vom 24/3. 1931. Zus. zu It. P. 290 963; C. 1936. II. 4779.) ALTPETER.

Cesare Speroni, Guida elementare all'analisi chimica qualitativa. Firenze: F. Le Monnier 1935. (197 S.) 8°. L. 10.

Book of A. S. T. M. Standards. Issued Triennially. Part I. Metals. 1936. Published by American Society for Testing materials, Philadelphia, Pa. 898 S. \$ 7.50.

Book of A. S. T. M. Standards. Issued Triennially. Part II. Metals. 1936. Published by American Society for Testing materials, Philadelphia, Pa. 1478 S. \$ 7.50.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

S. Jamieson Ralph, *Konstruktionsmetalle für chemische Apparate*. III. Aluminium. (I. u. II. vgl. C. 1936. II. 4149.) Übersicht. (Manufacturer. Chemist pharmac. fine chem. Trade J. 7. 275—76. Aug. 1936.) DEGNER.

W. Wolodin, *Nichtmetallische chemisch widerstandsfähige Materialien*. Über die Fabrikation chem. widerstandsfähiger Stoffe in Rußland. Der kurze Bericht umfaßt geschmolzenen Quarz, säurefesten Zement, „Phaolit“, ein Phenolkondensationsprod. mit Asbestarmierung, Textolite, Bakelite, Gummi, Faktis, Emails usw. Berichtet wird über ein mit „Bituminol“ bezeichnetes Erzeugnis, welches gegen alle Säuren mit Aus-

nahme von HNO_3 u. konz. H_2SO_4 widerstandsfähig ist. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] 2. 34—37. Juli 1936.) SCHÖNFELD.

C. R. Payne, *Verwendung von Schwefel für Bindemittel*. Die ausgedehnte Verwendung von S-haltigen Bindemitteln beruht auf ihrer Festigkeit, der Widerstandsfähigkeit gegen Säuren (H_2SO_4 ; HCl ; HNO_3 ; HF ; H_3PO_4 ; Milchsäure) u. andere korrodierende Fl. bzw. Salze, wie NaCl , FeCl_3 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CuSO_4 , Ferrosulfat, auch H_2S . Sie spielen eine Rolle bei säurefesten Mauerwerken. Zumischung von zerkleinerter Kieselerde, Schiefer, Kohle, Bimsstein o. dgl. erhöht die Festigkeit. Zusätze von Eisenfeilspänen, NH_4Cl u. NaCl sind empfehlenswert, wenn es sich um die Vereinigung eiserner Rohre handelt. Besonders widerstandsfähig ist eine M. aus 40% S u. 60% Schiefer. Zusatz von 1% u. mehr Olefinpolysulfid ergibt ein plast. Prod. (Canad. Engr. 70. Nr. 21. 7—9. 1936.) DREWS.

M. M. Fainberg, *Automatische Kontrolle korrodierender Flüssigkeiten*. III. (II. vgl. C. 1936. II. 1984.) Besprechung der Vorr. zur automat. Entnahme von Durchschnittsproben, automat. Titration von Fl. u. automat. gasometr. Methoden zur Unters. von Fl. (HNO_2 , HNO_3). Allgemeine Schlußfolgerungen über die Zweckmäßigkeit der verschiedenen gewählten Konstruktionen u. Materialanwendung. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 5. 710—15. Juni 1936.) v. FÜNER.

Yrjö Kauko und Tyne Yli-Uotila, *Einige Beobachtungen über die Veränderung des Kohlensäuregehaltes der Gasmischungen in Stahlbehältern*. Es wurde beobachtet, daß der CO_2 -Geh. von CO_2 -Luftmischungen in Stahlflaschen, denen laufend ein langsamer Gasstrom entnommen wird, mit der Zeit ansteigt. Diese Erscheinung wird so erklärt, daß entweder an den Wandungen der Stahlflaschen, die früher als CO_2 -Behälter dienten, sich Fe-Carbonate gebildet haben, die beim Abnehmen des CO_2 -Teildruckes CO_2 in Freiheit setzen, oder, daß bei geringer Verbrauchsgeschwindigkeit des Gases ($\sim 0,5$ l/Stde.) die Ausströmung zum Teil oder ganz auf Diffusion beruht, wobei eine Gasentmischung stattfindet u. der CO_2 -Geh. ansteigt. (Suomen Kemistilehti [Acta chem. fenn.] 9. B. 19. 25/9. 1936. Helsinki [Finland], Univ., Propädeut.-chem. Inst. [Dtsch.]) BECKMANN.

I. I. Lewin, *Wärmediagramme für Difluordichlormethan*. Vf. teilt ein T_S -Diagramm für CCl_2F_2 („Freon“) im Temp.-Bereich von -70 bis $+110^\circ$ mit u. gibt eine tabellar. Zusammenstellung der verschiedenen Größen für gesätt. Dämpfe von CCl_2F_2 zwischen -70 u. $+50^\circ$ u. der Kälteleitfähigkeit (Cal/cbm) von CCl_2F_2 zwischen -70 u. $+10^\circ$. (Kälte-Ind. [russ.: Cholodilnoje Djelo] 14. Nr. 3. 19—24. März 1936.) R. K. MÜLLER.

Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass., V. St. A., *Vertreiben oder Zerstören von Nebel*. Es werden mittels Zerstäubungsvorr., Flugzeugen oder explodierenden Geschossen hygroskop. Stoffe, die mit Sand oder anderen inerten Mitteln vermischt sein können, in den Nebeln verteilt, in denen sie die Kerne der sich bildenden Regentropfen darstellen. (E. P. 449 321 vom 18/12. 1934, ausg. 23/7. 1936.) GRÄGER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. (Erfinder: **Siegfried Kiesskalt** und **Ernst Borgwardt**), Frankfurt a. M., *Bearbeitung thixotroper Massen* nach Patent 625135, dad. gek., daß an Stelle von Nadeln oder Saiten rasch schwingende Flächen mit den anzuteigenden oder zu verflüssigenden Massen in Berührung gebracht werden. Das Verf. dient insbesondere zum Anteigen oder Verflüssigen von Filterpreßkuchen. (D. R. P. 637 254 Kl. 12 g vom 19/1. 1935, ausg. 26/10. 1936. Zus. zu D. R. P. 625 135; C. 1936. I. 4191.) HORN.

Adrien Auger, Frankreich, *Emulgieren, Zerstäuben*. Zur kontinuierlichen Gewinnung von Fl.- u. Gasemulsionen wird die Fl. u. das Gas unter gleichem Druck mit Hilfe eines porösen keram. Körpers miteinander vereinigt, indem das aus dem letzteren austretende Gas in der strömenden Fl. fein verteilt wird. Das Verf. soll vorzugsweise anwendbar sein für das Zerstäuben von schwerem Öl für Brenner, für das Auftragen von Schmelzmetallemlusionen, für die Herst. schäumender Getränke u. dgl. Vorr. (E. P. 797 859 vom 8/2. 1935, ausg. 5/5. 1936.) E. WOLFF.

B. A. Dogadkin und M. S. Lawrenenko, U. S. S. R., *Emulgator*. Die bei der Reinigung von Extraktionstran erhaltenen Abfälle werden mit Ätzalkalien oder Fermenten behandelt. — 0,9 g der Abfälle werden mit 1 ccm 20%ig. NaOH behandelt u. mit diesem Emulgator 15 ccm Bzl. in 10 ccm W. emulgiert. (Russ. P. 47 766 vom 29/7. 1935, ausg. 31/7. 1936.) RICHTER.

Southwick W. Briggs und Chester G. Gilbert, Washington, D. C., V. St. A., *Herstellung eines Filtermittels für Öl*. Konz., sehr zähfl. Wasserglaslg., die in feine

Poren nicht einzudringen vermag, z. B. eine von 59,5° Bé, enthaltend ca. 18% Na₂O u. ca. 36% SiO₂ wird durch möglichst schnelles u. gleichmäßiges Einrühren eines entwässerten Adsorptionsmittels, wie Fullererde, akt. C, mit Säure behandelte Zeolithc, akt. Al₂O₃ entwässert, wobei auf 1 (Teil) Wasserglaslsg. nicht mehr als 4 Adsorptionsmittel kommen sollen. Die M. wird dann sofort verformt, nach mehrstündigem Ablagern getrocknet, längere Zeit bei erhöhter Temp. gehalten, mit W. gelaugt u. dann auf die Aktivierungstemp. des Adsorptionsmittels erhitzt. Zur Erhöhung der Festigkeit kann ZnO mitverwendet werden, zweckmäßig in einer Menge, die der im Wasserglas enthaltenen Alkalimenge äquivalent ist. Die Temp. der ersten Erhitzung beträgt in diesem Falle ca. 250°. (A. P. 2 057 414 vom 28/3. 1935, ausg. 13/10. 1936.) MAAS.

F. G. Till, Wallisellen, Schweiz, *Gasreinigung*. Zum Ausschleiden von Ölnebel oder anderen nebelartig suspendierten Stoffen aus einem gasförmigen Medium wird letzteres durch eine Reihe von unter sich durch Durchflußkanäle verbundene Kammern geführt, in welchen infolge des raschen Geschwindigkeitswechsels die auszuscheidenden Stoffe ähnlich wie bei der fraktionierten Kondensation zu Tröpfchen verdichtet werden. (Schwz. P. 182 955 vom 3/6. 1935, ausg. 2/6. 1936.) E. WOLFF.

Imperial Chemical Industries Ltd., London (Erfinder: Artur Maurice Clark, William Edward Batten, Charles Frederick Reed Harrison), *Entfernung von Schwefeldioxyd aus Gasen*, gek. durch die Verwendung einer bas. Al₂(SO₄)₃-Lsg. als Absorptionsfl. Die Basizität der Lsg. beträgt 35—50%. Die Lsg. wird erhalten durch Auflösen von metall. Al in verd. H₂SO₄. Eine geringe Menge Hg, die dem Al zugesetzt wird, begünstigt dessen Lsg. Die Anreicherung der bas. Lsg. an Sulfat wird durch Zugabe von Kalk, CaSO₃ oder Kreide, die unl. Sulfate bilden, verhindert. Die so gebildeten unl. Sulfate werden aus der Lsg. entfernt. Verluste an Lösungsm. oder die Wrkg. der Anreicherung von Sulfaten, die durch die Ggw. von O₂ oder SO₃ im Ausgangsgas bedingt ist, wird ausgeglichen durch Hinzufügen von metall. Al. Die Absorptionsfl. wird wiederbelebt durch Erhitzen auf über 70—80° unter Druckerniedrigung. Die Erhitzung kann durch Luft oder inerte Gase erfolgen. Die Absorptionsfl. wird unmittelbar nach dem Verlassen des Erhitzers rasch abgekühlt. (Aust. P. 24 957/1935 vom 23/10. 1935, ausg. 30/7. 1936.) HAUSWALD.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, übert. von: Daniel Tyrer, Norton-Tees, *Absorption von Schwefeldioxyd*, gek. durch die Verwendung einer wss. Lsg., die mindestens ein Salz einer nicht flüchtigen Säure, dessen Dissoziationskonstante zwischen 1×10^{-2} u. 1×10^{-5} liegt, enthält. Als bas. Rest dient für die Salzbdg. die Gruppe der Alkalien, Erdalkalien u. NH₃. Ein geeignetes Mittel stellt eine wss. Lsg., die ein l. Phosphat u. Natriumcitrat enthält, dar. (Can. P. 356 240 vom 14/7. 1933, ausg. 3/3. 1936.) HAUSWALD.

Sidney Le Fevre Varvel, Melbourne, Australien, *Kälte Träger*, bestehend aus einer wss. Lsg. von z. B. Na₂SO₄, Na₂CO₃, NaCl, NaNO₃, CaCl₂, wasserlöslichen Alkoholen (Methyl-, Äthyl- oder Propylalkohol) o. dgl., der entweder Na₃PO₃ oder Triäthylamin zugesetzt werden. (Aust. P. 24 306/1935 vom 5/9. 1935, ausg. 3/9. 1936.) E. WOLFF.

Soc. de Condensation et d'Applications Mécaniques, Frankreich, *Destillation*. Das Verf. nach F. P. 754271 ist dahin abgeändert, daß die im Kreislauf geführte u. erhitzte Hilfsfl., z. B. dest. W., durch die der Wärmeaustausch mit dem zu dest. Rohwasser erfolgt, zunächst in einen Verdampfer gelangt u. der abziehende Dampf im indirekten Wärmeaustausch mit dem Rohwasser kondensiert wird. Das Kondensat wird zusammen mit der von der Verdampferkammer kommenden Hilfsfl. dem mit den Abgasen beheizten Wärmeaustauscher wieder zugeführt. Vorr. (F. P. 46 295 vom 13/6. 1935, ausg. 8/4. 1936. Zus. zu F. P. 754 271; C. 1934. I. 2804.) E. WOLFF.

Distillers Co. Ltd., England, *Destillation*. Zur Steigerung der Leistung von Dest.-Kolonnen durch Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit der hindurehretrenden Dämpfe bei der fraktionierten Dest. von Alkohol, *Petroleumprodukten*, bei der Waschung oder Absorption von Gasen u. dgl. werden die im Gegenstrom zu der herabfließenden Fl. aufsteigenden Gase oder Dämpfe aus den einzelnen Dest.-Zonen oben abgezogen, in einem Abscheider von den fl. Bestandteilen befreit u. am Boden der nächsten Dest.-Zone wieder zugeführt, während die abgeschiedenen fl. Bestandteile der vorhergehenden Zone zugeführt u. mit dem Rücklaufkondensat vereinigt werden. (F. P. 797 469 vom 9/11. 1935, ausg. 27/4. 1936. E. Prior. 10/11. 1934.) E. WOLFF.

Kendall Co., Boston, Mass., V. St. A., *Wärmeerzeugung durch chemische Umsetzung*. Es wird eine Mischung eines Metalles mit einem Metalloxyd u. einem Elektrolyten benutzt, die zum Zwecke der Wärmeerzeugung mit W. angefeuchtet wird. Die

Mischung besteht z. B. aus 84% Fe, 10% Mangandioxyd u. 6% NaCl. (Ital. P. 327 871 vom 13/11. 1933. A. Prior. 1/4. 1924.) HORN.

Dow Chemical Co., übert. von: **John J. Grebe** und **Sylvia M. Stoesser**, Midland, Mich., V. St. A., *Wärmeträger*. Für die Übertragung von Wärme wird eine Mischung von mehrkernigen arom. KW-stoffen, die durch Pyrolyse von Benzol u. Diphenyl hergestellt wird u. ein höheres Mol.-Gewicht als Diphenyl besitzt, verwendet u. bis 500° erhitzt werden kann, ohne daß eine nennenswerte Verkohlung eintritt. Die genaue Zus. dieses bei gewöhnlicher Temp. festen Wärmeträgers ist nicht bekannt, enthält aber beträchtliche Mengen von Tri-, Tetraphenyl u. dgl. (A. P. 2 033 702 vom 7/6. 1934, ausg. 10/3. 1936.) E. WOLFF.

American Cyanamid Co. und **Heyden Chemical Corp.**, New York, übert. von: **Blythe M. Reynolds**, Utica, N. Y., V. St. A., *Durchführung katalytischer Reaktionen*. Zur Aufrechterhaltung einer bestimmten, erhöhten Temp. bei der Durchführung von Rkk. in der Dampfphase, z. B. zur Oxydation von Toluol mit Hilfe eines aus Al-, Mo- u. Th-Oxyden bestehenden Katalysators wird ein erhitztes Metallbad, z. B. von Pb benutzt, mit dem die in Rk. zu bringenden Ausgangsstoffe aufgeheizt werden u. in das die den Katalysator enthaltenden Rk.-Räume eintauchen. Durch das Bad wird ferner ständig ein Strom eines inerten Gases, z. B. von N₂, hindurchgeleitet. (A. P. 2 042 632 vom 7/9. 1929, ausg. 2/6. 1936.) HORN.

Homer Adkins, Madison, Wis., V. St. A., *Herstellung eines Katalysators*. Ein poröses Trägermaterial, z. B. Kieselgur, wird mit l. Salzen von Metallen, die ein At.-Gew. von 57—64 aufweisen, insbesondere von Ni, Cu u. Co, z. B. in einer Kugelmühle vermahlen. In die entstehende Dispersion wird ein Carbonat, z. B. NaHCO₃ eingeführt u. das Metallcarbonat, z. B. mit H₂, reduziert. Die nach dem Verf. hergestellten Katalysatoren sollen insbesondere zum Hydrieren organ. Verbb., z. B. von Diphenylamin u. heterocycl. Aminen dienen. (A. P. 2 040 233 vom 8/6. 1932, ausg. 12/5. 1936.) HORN.

G. N. Massljanski und **E. M. Bljachman**, U. S. S. R., *Molybdänkatalysatoren*. MnO₃, gegebenenfalls in Mischung mit anderen Metalloxyden, wird zu Tabletten geformt, unter Druck mit H₂ zunächst bei 200—400° u. dann auf über 400° erhitzt. — MnO₃ mit 20% ZnO wird in Tabletten geformt, zunächst 24 Stdn. bei 50 at im H₂-Strom auf 290° u. dann 4—5 Stdn. auf 450° erhitzt. (Russ. P. 47 288 vom 10/12. 1935, ausg. 30/6. 1936.) RICHTER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: **Herrick R. Arnold**, Elmhurst, und **Wilbur A. Lazier**, Marshallton, Del., V. St. A., *Dehydrierungs-Hydrierungskatalysatoren*. Katalysatoren der Fe-Gruppe werden mit geringen Mengen eines oder mehrerer Nicht-Fe-Metalle, deren Oxyde leicht reduzierbar sind (Cd, In, Sn, Hg, Tl, Pb, Bi), vermischt. — Z. B. werden 112 g CdSO₄·4 H₂O u. 1,048 g Ni(NO₃)₂·6 H₂O in 2 l W. gel.; zu der auf 70° erwärmten Lsg. werden 2 l einer 608 g (NH₄)₂CrO₄ enthaltenden Lsg., außerdem NH₃ gegeben, der Nd. gewaschen, filtriert, getrocknet, geglüht. — Die Katalysatoren werden z. B. zum Dehydrieren von A. verwendet. (A. P. 2 047 945 vom 18/8. 1932, ausg. 21/7. 1936.) DONLE.

Eduard Seisenhammer, Langenzersdorf bei Wien, *Herstellung harter, geformter, für Gasadsorptionszwecke geeigneter Silicagelprodukte* unter Verwendung von koks-bildenden organ. Substanzen, dad. gek., daß Silicagel mit Kaltasphalt- oder Teeremulsionen vermischt u. die Mischung gegebenenfalls nach vorangegangener Formung unter Vermeidung des Schmelzens solange vorsichtig erhitzt wird, bis die organ. Substanz verkocht ist, worauf gegebenenfalls zur restlosen Entfernung der Dest.-Prodd. geglüht wird. Die Emulsion wird zweckmäßig in zerstäubtem Zustand auf das in Bewegung gehaltene Silicagel aufgebracht. (D. R. P. 633 465 Kl. 12 e vom 18/9. 1931, ausg. 29/7. 1936.) HORN.

[Russ.] **G. Ja. Torossjan** und **N. G. Kalantar**, Selektive Lösungsmittel. Baku-Moskau: Asnefteisdat 1936. (262 S.) Rbl. 5.00.

II. Feuerschutz. Rettungswesen.

J. C. Patterson, *Verwendung von Silicagel bei der Luftbehandlung*. Vf. beschreibt im wesentlichen die Entfernung von Feuchtigkeit aus Luft durch Silicagel. Außerdem werden Gleichgewichtskurven für das System Silicagel-W.-Dampf angegeben. (J. Soc. Motion Picture Engr. 27. 545—52. Nov. 1936.) DREWS.

Frank B. Rowley, *Luftfilter*. Vf. beschreibt an Hand von Verss. die Wrkg. gewöhnlicher Filter u. von Zellfiltern, deren Wandungen mit einem Ölfilm bedeckt sind. Die Darlegungen zeigen, daß durch die Anwesenheit von Öl die Filterwrkg. erhöht wird. Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, wurde ein gleichmäßig zusammengesetztes Staubgemisch verwendet, bestehend aus je 50% Ruß u. Pocahontasche. Dieser Staub wurde der dem Filter zuzuführenden Luft beigemischt. (Refrigerating Engng. **32**. 322 bis 326. Nov. 1936.) DREWS.

Franz Lieb, *Über Anilinresorption durch pflanzliches und tierisches Gewebe*. Baumwolle u. Schafwolle absorbieren aus der Luft Anilindampf relativ stark, Seide u. Kunstseide fast gar nicht. (Arch. Hyg. Bakteriol. **116**. 314—16. Aug. 1936. Graz, Univ.) MANZ.

O. M. Faber, *Staubbekämpfung in der Dachschieferindustrie insbesondere in den Spalhäusern*. Unterrs. über Entstehung des Staubes beim Spalten u. Zuschneiden von Schieferplatten u. Verhütungsmaßnahmen. (Staub **1936**. 1—18. April. Berlin.) MANZ.

Fr. Prockat, *Staubbekämpfung in der feinkeramischen Industrie*. (Vgl. hierzu C. **1936**. II. 147.) (Staub **1936**. 175—201. Juli.) PANGRITZ.

Fr. Prockat, *Staubschutz und Staubschutzgeräte*. (Vgl. C. **1936**. II. 147.) Überblick unter Berücksichtigung der Entw. der Prüfverf. (Staub **1936**. 19—25. April. Berlin.) MANZ.

O. M. Faber, *Die Staubteilchen unterhalb der mikroskopischen Sichtbarkeitsgrenze*. Als Grundlage für die Bemessung der Anforderungen hinsichtlich Staubschutz sind Ermittlungen über Art u. Größe der feinsten Staubteilchen in dem durch das Mikroskop nicht mehr erfassbaren Bereich der Korngröße notwendig; nach Vorverss. erscheint mit Hilfe von DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen eine qualitative u. quantitative Best. der petrograph. Bestandteile von Staublungen möglich. (Staub **1936**. 26—40. April. Berlin.) MANZ.

W. Gliwitzky, *Messung des Druckverlaufs bei Aluminiumstaubexplosionen*. Vf. schildert die bei der Unters. von Al-Staubexplosionen auftretenden experimentellen Schwierigkeiten u. die Nachteile kleiner Vers.-Einrichtungen u. beschreibt eine Apparatur, welche die Herst. gleichmäßiger Staub-Luftgemische bestimmter Dichte in hinreichend großen Räumen u. ihre Aufrechterhaltung für eine gewisse Zeit ermöglicht. Als Explosionsgefäß wird eine dreiteilige Bombe aus Stahlguß von etwa 43 l Inhalt verwendet, deren Mittelteil durch einen Einsatzzylinder in zwei Teile geteilt ist. In der Mitte des Einsatzzylinders befinden sich zwei gegenläufige Flügel, die durch ihre hohe Umlaufzahl den Al-Staub in der Luft verteilen u. in diesem Zustand erhalten. Die Zündung erfolgt durch eine auf einem Glühdraht befindliche Zündpille. Die Explosionsdrucke werden mit einer besonderen Meßvorrichtung ermittelt u. auch opt. registriert (Näheres im Original). Die Verss. wurden mit einem Al-Staub verschiedener Teilchendicke (Verunreinigungen des blättchenförmigen Staubes: 1—2 $\frac{1}{2}$ % Stearin u. 4—8% Al₂O₃) u. mit einer Staubsichte von 0,7 g/l ausgeführt u. hatten folgendes Ergebnis:

Teilchendicke in μ	0,3	0,6	1,3
Höchstdrucke in atü	10,6	8,6	7,7
Dauer des Druckanstieges in Sek.	0,012	0,03	0,06

Vom Augenblick der Zündung an bis zum Beginn der Explosion vergeht eine gewisse Zeit, die bei 0,3 μ feinem Staub etwa 0,06 Sek., bei 1,3 μ feinem Staub etwa 0,11 Sek. beträgt. Der erreichte Höchstdruck ist von der Staubsichte abhängig u. erlangt den maximalen Wert bei einer Staubsichte von etwa 580 mg/l. Für diese Staubsichte beträgt der Höchstdruck bei 0,6 μ Dicke 9,2 atü u. bei 1,3 μ Dicke 7,7 atü. Der Höchstdruck tritt anscheinend nicht bei dem stöchiometr. Verhältnis Al-Staub/Luft, sondern bei einem größeren Al-Geh. auf. Bei Verwendung von 0,6 μ feinem Staub beträgt die geringste Staubsichte bei der noch ein meßbarer Druck — etwa 0,9 atü — erhalten wird, etwa 40 mg/l. Bei einer Verminderung des O₂-Geh. der Luft bis auf 13% nimmt bei 0,3 μ feinem Staub u. einer Staubsichte von 0,7 g/l die Höhe des Explosionsdruckes wenig ab u. ändert sich auch nicht wesentlich, wenn der O₂-Geh. bis 33% erhöht wird. Bei 11% O₂ tritt aber keine Explosion mehr ein. Die Verss. zeigen, daß die bei Al-Staub-Explosionen auftretenden Höchstdrucke etwa doppelt so hoch sind wie die bei Leuchtgas-Luftexplosionen, was anscheinend auf die bei den Al-Staubexplosionen auftretenden hohen Explosionstemp. zurückzuführen ist, deren angenäherte Berechnung Werte von 4000—5000° ergibt. Bei den weitaus meisten Verss. war der Nitridgeh. des entstandenen Al₂O₃ sehr gering, bei einigen wenigen

aber ziemlich hoch (bei hoher Staubdichte). (Z. Ver. dtsh. Ing. 80. 687—92. 30/5. 1936. Berlin, Chem.-Techn. Reichsanstalt.) GEHLEN.

Paul S. Arup, *Explosivität von Methyläther*. (Vgl. C. 1936. II. 831.) Vf. weist auf zwei Umstände hin, die Ätherexplosion begünstigen können: das Fehlen einer leicht oxydierbaren Substanz, die die Peroxyde zerstört, u. das Überhitzen bei der Dest. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. 546—47. 3/7. 1936. Dublin.) JUZA.

W. P. Yant, J. C. Olsen, H. H. Storch, J. B. Littlefield und Leopold Schefflan, *Bestimmung von Phosgen in Rauchgasen von Versuchsbränden, die mit Tetrachlorkohlenstofffeuerlöcherflüssigkeit gelöscht wurden*. OLSEN, FERGUSON, SABETTA u. SCHEFFLAN (C. 1931. II. 1325) hatten die von FIELDNER, KATZ, KINNEY u. LONGFELLOW (C. 1921. II. 347) mitgeteilten Phosgenwerte aus Brandgasunterss. nach Löschverss. mit Tetralöschern im geschlossenen Raum wegen des angewandten Analysenverf. als zu hoch bezeichnet. Die Verss. wurden daher von Vff. unter gleichen Bedingungen wiederholt, doch wurde abweichend die Anilinmethode als Analysenverf. benutzt. Die gefundenen Phosgenwerte lagen zwischen 4 u. 92 cem COCl₂/cbm, im Mittel bei 23,6 cem/cbm u. bestätigten im wesentlichen die von FIELDNER u. Mitarbeitern veröffentlichten Ergebnisse. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 8. 20—25. 15/1. 1936. Pittsburgh, Experiment Station, U. S. Bureau of Mines.) MIELENZ.

M. S. Gerschenowitsch, U. S. S. R., *Entfernung von Kohlenoxyd und anderen schädlichen Bestandteilen aus der Luft*. Die Luft wird in Mischung mit O₂ über erhitzte Platindrähte, die auf Porzellan oder Quarz aufgewickelt sein können, geleitet. (Russ. P. 47 787 vom 21/7. 1935, ausg. 31/7. 1936.) RICHTER.

Charles Leu, Bex, Schweiz, *Mittel zum Regenerieren der Atmungsluft*. Pulverförmiges Na₂O₂, das einen Zusatz von CuSO₄ oder CuO enthält, wird mit einem porösen granulierten Stoff u. einem krystallwasserhaltigen Salz, z. B. Na₂CO₃ · 10 H₂O, gemischt. Die Menge dieses Salzes soll 10—20% von der des Na₂O₂ betragen. (Schwz. P. 183 561 vom 20/3. 1935, ausg. 1/7. 1936.) HORN.

Aktiebolaget Saltimporten Malmö, Schweden (Erfinder: **H. Klint** und **K. Berndtson**), *Staubbindemittel*. Es enthält außer einem Öl u. einem Salz noch ein schieferartiges Material, z. B. eine bestimmte Art eines auf Öland vorkommenden Schiefertones („röfyr“). Beispiel: 250 (Gew.-Teile) Öl; 50 Schieferon; 100 Sägemehl; 600 Kochsalz. — Das pulverförmige Prod. wird z. B. auf Fahrbahnen ausgestreut. Der Schiefertone soll das Entstehen von Rost auf den Lackierungen von Kraftfahrzeugen verhindern. (Schwed. P. 86 336 vom 19/12. 1934, ausg. 19/5. 1936.) DREWS.

Leo Löwenstein, Berlin-Wilmersdorf, *Verpackungsverfahren für Schwefelsäure enthaltende Stoffe, wie Disulfate*. Die in Umhüllungen aus biegsamen, tier- oder pflanzlichen Stoffen eingeschlossenen sauren Prodd. werden in einen größeren Behälter derart eingebracht, daß sie allseitig von Carbonaten oder Dicarbonaten, denen ein Schaummittel zugesetzt sein kann, umgeben sind. Derartige verpacktes Material ist, sofern die äußere Umhüllung aus leicht zerstörbarem Material besteht, als Füllung für Schaum- oder Kohlensäurefeuerlöcher u. zur Herst. von Schaum- oder Kohlensäurebädern geeignet. (E. P. 453 981 vom 21/11. 1935, ausg. 22/10. 1936.) NITZE.

Antoine Henry Aimé Sarrot, genannt **Sarrot du Bellay**, Frankreich, *Feuerlöschmischung*, besteht im wesentlichen aus fl. CO₂ mit einem Zusatz eines zweiten gasförmigen, verflüssigten Löschmittels, dessen Feuerlöscheigg. von denen des CO₂ verschieden sind. Solche Mittel sind z. B. Methylbromid u./oder Dichlordifluormethan. (E. P. 802 043 vom 13/5. 1935, ausg. 25/8. 1936.) NITZE.

Pyrene Co. Ltd., Brentford, England, *Feuerlöschmittel*, besteht aus einer Mischung von Alkylbromiden, z. B. Methyl- u. Äthylbromid, mit soviel fl. CO₂, daß bei der Benutzung durch Wärmeverbrauch beim Verdampfen des CO₂ ein Gemisch von CO₂ u. Alkylbromidkrystallen auf den Brandherd gelangt. (E. P. 453 084 vom 2/11. 1935, ausg. 1/10. 1936. D. Prior. 2/11. 1934.) NITZE.

Bohuš Fiedler, František Voves und Karel Doležal, Prag, *Löschen von Thermalgemischen und magnesiumhaltigen Legierungen*. Entzündetes Thermit, Elektronmetall u. ähnliche Mg-haltige Legierungen können trotz der gewaltigen Wärmeentw. durch Öl oder ein Öl-Seifegemisch fast augenblicklich gelöscht werden. Hierzu eignet sich ein Gemisch von 2 (Teilen) Ricinusöl u. 1 Leinöl oder eine Emulsion von 1 Leinöl, 1 Rapsöl, 1/2 schweres Mineralöl u. 1/2 Kaliseife. (Tschechosl. P. 51 940 vom 5/9. 1933, ausg. 10/8. 1935.) KAUTZ.

III. Elektrotechnik.

G. Grube und E. Doetsch, *Das Verhalten der Cadmiumelektrode im alkalischen Nickel-Cadmiumakkumulator*. Das Verh. der negativen Masse des alkal. Ni-Cd-Akkumulators wird untersucht. Bei einer Zelle, die als Spreizmittel zum CdO Hammerschlag (14,6%) enthält, wurde festgestellt, wie sich das Spreizmittel an den Ladungsvorgängen beteiligt. Bei der Entladung sinkt die Klemmspannung in 2 Stufen, u. zwar von 1,34 bis 1,12 V, u. von 0,84—0,78 Volt. Reines CdO gab bei der zwangsweisen Entladung nur die erste Entladungsstufe ($\epsilon_p = -0,84$ V). Die zweite Stufe ist auf die elektrolyt. Betätigung des Hammerschlages zurückzuführen. Da die akt. M. während des Betriebes schrumpft u. damit die Kapazität sinkt, muß ihr ein Spreizmittel zugesetzt werden. Eine mit Hammerschlag gefüllte Elektrodentasche zeigte, daß sich in ihr nur das Ferroxyd elektromotor. betätigt. Außerdem ergeben die Messungen, daß bei dem Ni-Cd-Akkumulator der Hammerschlag nicht nur als Spreizmittel dient, sondern sich auch elektromotor. bestätigt. Die geladene Elektrode enthält also neben metall. Cd auch metall. Fe. Die Entladung der Sammlertasche erfolgt aber trotzdem nicht in zwei Potentialstufen, sondern bei den Potentialen, die bei einer reinen Cd-Elektrode beobachtet werden, weil die Rk. $\text{Fe} + 2(\text{OH})' \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2 \ominus$ eine Polarisation erfordert. Die Potentialbereiche, in denen bei den verschied. Elektroden die Wasserstoffentw. bei der Ladung stattfindet, sind angegeben. Die Konz. des Elektrolyten nimmt bei der Entladung zu u. bei der Ladung ab. Es zeigt sich ferner ein Edlerwerden des Potentials (bei Cd-Elektroden) mit abnehmender Konz. des Elektrolyten. Außerdem ist die Elektrolytkonz. von Einfl. auf die Kapazität des Sammlers. Der Nutzeffekt, bezogen auf die Strommenge, geht mit abnehmender Konz. sehr stark zurück (bei 5,2-n. KOH = 74,3%, u. bei 1,0-n. KOH 14,4%). (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42. 247 bis 258. Mai 1936. Stuttgart, Techn. Hochsch. Labor. f. physikal. Chem. u. Elektrochem.)

BRUNKE.

M. Rabl, *Berechnung der Kapazität von Bleiakкумуляtoren bei teilweiser Entladung bis zu beliebigen Spannungsgrenzen. — Änderung der Kapazitätskurven mit der Temperatur*. (Vgl. C. 1935. I. 3453.) Vf. gibt eine empir. Formel für den Verlauf der Kurve, die die Abhängigkeit von V_0 (= Klemmspannung zu Beginn der Entladung) bei den einzelnen Entladungen von der Entladestromstärke darstellt: $V_r - V_0 = A \cdot i \log a + B \cdot i$ (V_r = Ruhespannung, A u. B = Konstanten, a = Konstante der früher (vgl. I. c.) abgeleiteten Kapazitätsformeln). Der Gebrauch der Formel wird an einem Beispiel gezeigt. Um auf graph. Wege die Kapazitätswerte bei Berücksichtigung bestimmter Endspannungen zu ermitteln, wird die Kapazitätsformel $c = c_{\max}/a^{2,05} \log z$ benutzt. Es wird der Einfluß der Temp.-Änderungen auf die Konstanten c_{\max} u. a untersucht. Es wird gezeigt, daß alle Kapazitätswerte u. Spannungswerte für die geänderte Temp. berechenbar sind. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42. 114—20. März 1936.)

GAEDE.

W. W. Netschwolodow, *Aus der Arbeit des Röntgenlaboratoriums der Fabrik Ijütsch*. Vf. beschreibt die Konstruktion einer DEBYE-Kammer für größere Objekte (Schliffe), die Herst. von metall. Co für die Antikathode u. die Verwendung zweier CHADDING-Rohre in einem Vakuumsystem. (Betriebslab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija.] 5. 490—92. April 1936. Mariupol.)

R. K. MÜLLER.

T. R. Folsom, *Eine geeignete Methode für die Anwendung niedrigschmelzender Metalle in Antikathoden für Röntgenröhren*. Eine Antikathode aus einer sehr dünnen Cu-Scheibe mit einem galvan. Pb-Überzug von etwa $1/100$ inch Dicke hat sich bei zwei-jährigem Betrieb in einer 600 000-V-Anlage mit 10 mAmp. Dauerbelastung bewährt. (Bull. Amer. physik. Soc. 11. Nr. 4. 9. 5/6. 1936. New York, Memorial Hospital.) SKAL.

V. Danilov, *Die Fokussierung der Kathodenstrahlen in einer Ionenröntgenröhre*. Bei Ionenröntgenröhren beeinflußt die Krümmung der Kathodenoberfläche die Konz. der Elektronen nur wenig. Die Schärfe des Brennflecks ist hauptsächlich durch die in der unmittelbaren Nachbarschaft der Kathode liegenden Röhrenteile bestimmt. Die Fokussierungswirkg. eines die Kathode koaxial umgebenden Zylinders wird experimentell mit einer Anordnung untersucht, bei der ein solcher Zylinder im Vakuum verschoben werden, u. so die Brennfleckschärfe ohne Auseinandernehmen der Röhre variiert werden kann. (Techn. Physics USSR 2. 444—48. 1935. Jekaterinoslaw [Dnepropetrowsk], Physikal.-techn. Inst.)

KOLLATH.

Lucien Delavenna und Jean Maillard, Frankreich, *Elektrolysiervverfahren*. Die Elektrolyse wird mit unter konstantem Überdruck zirkulierenden, gesätt. Elektrolyten durchgeführt u. die Sättigung durch stetige Zugabe des gel. Salzes aufrecht-erhalten. Weiterhin wird der Elektrolyt gekühlt u. eine hohe Stromdichte während des Umlaufes der Elektrolyten angewendet, ferner werden Elektrolysenprodd., wie Chlorate, durch Zugabe geeigneter Salze ausgefällt u. entfernt. Es wird durch dieses Verf. die Stromausbeute verbessert. Geeignete Vorr. werden beschrieben u. beansprucht. Insbesondere ist das Verf. für *Alkalichlorid*lsgg. anwendbar. (F. P. 802 736 vom 22/2. 1936, ausg. 14/9. 1936. Belg. Priorr. 25/2. 1935 u. 7/1. 1936.) NITZE.

Cellulose- & Papierfabrik Balsthal, Balsthal, Schweiz, *Elektrischer Isolierstoff*. Er besteht aus einer der üblichen für Isolierzwecke verwendeten Massen, wie künstliche u. natürliche Faserstoffe, papierartige Stoffe, künstliche Cellulosederivv., wie Ester, Äther u. Nitrocellulose, keram. Stoffe, wie Porzellan, Prodd. auf Kautschukgrundlage, Lacke, Öle u. Harze, in denen ein Koll. homogen verteilt ist, welches ein günstigeres Strom- u. Wärmeleitvermögen aufweist als der Grundstoff. Diese Koll. metall. oder halbm. Natur, wie die von Al, Zn, Graphit u. dgl., werden den Grundstoffen in irgendeinem Stadium der Horst. durch Tränkung oder Suspension in Mengen von 0,1—2% beigegeben. Es wird eine erhöhte Durchschlagsfestigkeit bei gleichzeitiger Erhöhung der Beständigkeit u. Betriebssicherheit der Isolation erzielt. (Schwz. P. 183 770 vom 15/5. 1935, ausg. 1/7. 1936.) H. WESTPHAL.

Westinghouse Electric & Mfg. Co., East Pittsburgh, übert. von: **Leon McCulloch**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Herstellung elektrischer Isolierstoffe*. Asbestgewebe wird in einer 2—10%ig. Lsg. von H₂BO₃ während 1—18 Stdn. getränkt, danach gewässert u. ca. 18 Stdn. lang bei ca. 100° im Ofen getrocknet. Hierdurch wird eine erhebliche Verbesserung der dielektr. Eigg. des Asbestes erreicht. (A. P. 2 044 175 vom 28/12. 1933, ausg. 16/6. 1936.) H. WESTPHAL.

Allgemeine Elektrizitäts-Ges., Berlin, Deutschland, *Ölbeständiger elektrischer Isolierstoff*, bestehend aus einem Gemisch von Kondensationsprodd. mehrwertiger Alkohole u. mehrbas. Säuren mit Kautschuk, das durch Ausfällung aus einem Lösungs-, Suspensions- oder Emulsionsgemisch erzeugt ist. Die Kondensationsprodd. können fette Öle, insbesondere trocknende Öle oder deren Fettsäuren, oder Fettsäure u. fette Öle gleichzeitig enthalten. (D. R. P. 635 536 Kl. 21c vom 28/10. 1932, ausg. 28/9. 1936. A. Prior. 27/10. 1931.) H. WESTPHAL.

Wilhelm Friedrich Richter und Joseph Auguste Roten, Frankreich, Seine, *Elektrisches Kabel*. Der Leiter, der mit einer sehr weichen Isolierschicht aus plastifizierter Cellulose, vorzugsweise aus Cellulosenitrat bedeckt ist, besitzt eine weitere Umhüllung aus porösem oder schwammartigem Stoff, z. B. aus Cellulosefasern, der mit einer viscosen Isolierfl., z. B. einer Mischung von Isolierölen mit niedrigem E. u. mit Kunstharzen, Paraffin, Gummilack o. dgl., getränkt ist. Diese Hülle, in welcher eine Abschirmung aus einem dünnen Band aus Sn, Al, Cu, Bronze u. dgl. eingebettet ist, ist umgeben von einer dem Schutz gegen die Einw. von Bzn., Alkohol, Erdöl u. dgl. dienenden Schicht, z. B. aus Celluloseacetat, die außen viscos gemacht sein kann, um sie auch gegen die Einw. von Aceton, Äthyl-, Methyl- u. Butylacetat u. dgl. gefeit zu machen. Es können, wie sonst üblich, noch weitere Schutzschichten aus Baumwolle, Papier, Pb usw. vorgesehen sein. (F. P. 798 858 vom 28/2. 1935, ausg. 28/5. 1936.) H. WESTPHAL.

Polskie Fabryki Kabli i Walcownie Miedzi Spółka Akcyjna, Ożarów bei Warschau, *Elektrisches Kabel*, dad. gek., daß die isolierende Asbestschicht mit gegen Öl u. Wärme widerstandsfähigem Kunstharz, das sogar Temp. von mehr als 250° widersteht u. aus Kondensationsprodd. von Glycerin u. Phthalsäure oder Phenol u. Aldehyd besteht, getränkt wird. Dieses Kunstharz bildet zugleich das Binde- u. Isoliermittel für die verfilzten Asbestfasern. Um das Kabel biegsam zu machen, werden dem Lack Trikresyl- oder Triphenylphosphate, Dialkylester der Phthal- oder Bernstein-säure, Äthyl- oder Butylester der Abietinsäure oder überhaupt Ester, die schwer flüchtig sind u. deren Kp. oberhalb 150° u. besonders oberhalb 300° liegt. zugegeben. (Poln. P. 22 261 vom 1/5. 1934, ausg. 14/12. 1935.) KAUTZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Isolierung für elektrische Kabel*, bestehend aus gemischten Polymerisaten von Vinylchlorid u. Acrylsäureestern höherer aliph. Alkohole, deren Moll. mindestens 4 C-Atome enthalten, u. der hydroaromat. oder der gemischten aliph. arom. Alkohole. Durch Erhöhung des Geh. an Vinylchlorid werden die Härte, die Stabilität u. die Unbrennbarkeit vergrößert, während

mit steigendem Geh. an den genannten Estern die mechan. Bearbeitbarkeit u. die Plastizität sich erhöhen. Um eine größere Beständigkeit bei Einw. von Wärme u. Licht zu erzielen, empfiehlt sich die Beifügung von einigen Hundertsteln Methacrylsäureestern u. die Behandlung der Prodd. in der Wärme mit einer verd. wss. Lsg. von Alkalihydroxyd. (F. P. 802 196 vom 22/2. 1936, ausg. 29/8. 1936. D. Prior. 28/3. 1935.)

H. WESTPHAL.

Westinghouse Electric & Manufacturing Co., East Pittsburgh, Pa., übert. von: Harry C. Donaldson jr., Edgewood, und James G. Ford, Forest Hills, Pa., V. St. A., *Feuerfeste Isolierung für Kabel*. Einem beispielsweise aus 26,4 (Teilen) Trichlorbenzol, 20,1 chloriertem Naphthalin, 3,5 Diphenyläther (I) u. 50 chloriertem I bestehenden Isoliermittel werden zwecks Verbesserung der Viscosität u. Verzögerung der Krystallisation etwa 10% polymerisiertes Styrol oder Al-Naphtenat zugegeben. (A. P. 2 041 052 vom 8/11. 1934, ausg. 19/5. 1936.)

SCHWECHTEN.

Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: Georg Ziegler, Nürnberg), Deutschland, *Nutisolation für elektrische Maschinen*. Die isolierten Nutzenleiter sind gegen die Nutzenwandungen durch entsprechend gebogene, außen u. eventuell auch innen mit einer Oxydschicht verschene Al-Streifen isoliert, die an der Innenseite durch einen Lack o. dgl. mit einem hochwertigen Isolierstoff verbunden sind. Hierfür dienen Glimmer oder Cellulosefilme, z. B. aus Nitrocellulose oder Acetylcellulose. Bei sehr guten Isoliereigg. wird eine große Verminderung des Raumbedarfs erzielt. (D. R. P. 631 464 Kl. 21d¹ vom 4/11. 1933, ausg. 20/6. 1936.)

H. WESTPHAL.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Zelle mit unsymmetrischer elektrischer Leitfähigkeit*. Die Elektroden der als Photozelle oder als Gleichrichter dienenden Zelle sind durch eine im fl. oder gel. Zustande aufgetragene *Isolierschicht* voneinander getrennt, die aus einem bei 100—200° erweichenden u. einem, ein festes Gerüst bildenden Stoff besteht. Sie kann z. B. aus Kunstharzen, wie den Kondensationsprodd. von Harnstoff oder Phenolen mit HCHO, Polyvinylacetat, Polystyrol u. polymerisierten Acrylderivv., aus S oder Schellack gebildet sein, denen Glimmer-SiO₂- oder Al₂O₃-Pulver beigemischt ist. (E. P. 450 393 vom 7/4. 1936, ausg. 13/8. 1936. D. Prior. 1/6. 1935.)

H. WESTPHAL.

Elektrische Glühlampenfabriken Joh. Kremenezky Akt.-Ges., Wien, Deutschland, *Hochohmweiterstand* mit einer Schutzschicht u. einer zwischen dieser u. der Widerstandsschicht angeordneten Zwischenschicht, dad. gek., daß diese Zwischenschicht durch einen Film aus gegebenenfalls vulkanisiertem Kautschuk gebildet ist. Zur Aufbringung des Films werden die bekannten Lsgg. von vulkanisiertem oder nicht vulkanisiertem Kautschuk in organ. Lösungsm. oder wss. Suspensionen (Emulsionen) von Kautschuk (Latex) verwendet. Zweckmäßig werden Pigmentstoffe, im letzteren Falle auch koagulationshindernde Zusätze sowie Peptisatoren beigefügt. Bei Beschädigen der äußeren Schutzschicht verhindert der Kautschukfilm mit Sicherheit, daß Teile der Widerstandsschicht mitgerissen werden. (Oe. P. 147 346 vom 21/12. 1934, ausg. 26/10. 1936.)

H. WESTPHAL.

Radio Corp. of America, New York City, N. Y., V. St. A., übert. von: Marinus Gerard van Bruggen und Anthonius Frederik Peter Johannes Claassen, Eindhoven, Holland, *Hochohmiger Widerstand*. Er besteht aus einer Mischung von Glaspulver u. Graphit, die, vorzugsweise nach Aufbringung auf einen Isolierträger, bis zum Sintern des Glases erhitzt worden ist. Die Mischung kann auch aus Pb₂O₃, H₃BO₃, Li₂CO₃, Quarzpulver u. Graphit bestehen, denen eine kleine Menge Glycerin u. Alkohol beigemischt ist. Diese M. wird auf einen Isolierträger aufgetragen, getrocknet u. ca. 20 Min. auf 400—500° erhitzt. (Can. P. 357 648 vom 25/2. 1933, ausg. 5/5. 1936.)

H. WESTPHAL.

Mühlstock und Lichtenstein Werkstätten für Radio- u. Elektromechanik, Wien, Österreich, *Änderung des Temperaturkoeffizienten von Kohlenwiderständen, Elektroden u. dgl.*, dad. gek., daß der Kohle Metalloxyde mit ausgesprochen negativem Temp.-Koeff. beigemischt werden. Hierfür eignen sich besonders die Oxyde von Al, Mg, U u. der seltenen Erden, wie Ba, Th, Be usw. (Oe. P. 146 994 vom 28/9. 1934, ausg. 10/9. 1936.)

H. WESTPHAL.

Ringsdorff-Werke Akt.-Ges., Mehlem a. Rh., Deutschland, *Herstellung von Kohlebürsten für elektrische Maschinen und Apparate*, die mit einem das Poliervermögen erhöhenden Zusatz durchsetzt sind. Kohlen, die durch einen Graphitierungsprozeß, d. h. eine Erhitzung auf über 2000°, weitgehend von allen Verunreinigungen befreit worden sind, werden mit einer Fl. getränkt, welche durch nachfolgende therm. oder

chem. Behandlung in den Poren der Kohle einen festen, polierenden Rückstand bildet. Hierfür eignen sich besonders Wasserglas, das bei der Erhitzung SiO_2 ergibt, u. H_3BO_3 , dessen Rückstand B_2O_3 ist. (D. R. P. 625 481 K. 21d¹ vom 28/5. 1931, ausg. 10/2. 1936.) H. WESTPHAL.

I. Ivan Štibic und I. Branko Černi, Sarajevo, *Elektrischer Akkumulator*. Die positive Elektrode besteht aus dünnem Pb (1—2 mm), u. die negative Elektrode aus reiner Kohle, während der Elektrolyt eine Mischung aus 78% dest. W., 15% Essigsäure, 5% PbO u. 2% $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ist. Der Akkumulator zeichnet sich durch geringes Gewicht u. Billigkeit aus u. entwickelt keine schädlichen Gase. (Jugoslaw. P. 12 592 vom 18/10. 1935, ausg. 1/10. 1936.) FUHST.

J. Meunier, Binche, Belgien, *Jodakkumulator*. Der Elektrolyt besteht aus ZnJ_2 , ZnSO_4 u. $\text{Al}_2(\text{NaO})_6$. (Belg. P. 408 021 vom 22/2. 1935, Auszug veröff. 8/7. 1935.) ROEDER.

Sirian Lamp Co., N. J., übert. von: Chester H. Braselton, New York, N. Y., V. St. A., *Selbsttätig wirkende Signallampe*. Ein Leiter wird mit einer emittierenden Schicht, deren Emission größer als die des ThO_2 ist, bedeckt. Ausgangsmaterial ist z. B. eine Mischung von 40 g BaCO_3 , 40 g CaCO_3 u. 8 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Der Leiter wird mit der Paste bedeckt, in die Lampe eingebaut u. in bekannter Weise unter ständigem Evakuieren mehrfach erhitzt. Nach Formierung der Emissionsschicht wird die Lampe mit Ne von 50 mm u. Ar von 150 mm gefüllt u. abgeschmolzen. Auch andere einatomige Gase, wie Kr u. He, oder Metaldämpfe, wie Hg, Cs u. Rb, sind geeignet. — Im Betrieb wird der Strom durch den Leiter der Lampe von Null an soweit gesteigert, bis die Durchbruchspannung des Gases je Längeneinheit gleich ist der Spannung je Längeneinheit am Leiter. (A. P. 2 054 048 vom 4/12. 1931, ausg. 8/9. 1936.) ROEDER.

Polska Zarówka Osram Spółka Akcyjna, Warschau, *Glühbirne*, dad. gek., daß die metall. Teile u. evtl. Stromzuleitungsdrähte derselben aus Al-haltigem Messing hergestellt werden. Die Legierung kann 0,25—8% Al enthalten u. z. B. aus 67% Cu, 32% Zn u. 1% Al bestehen. (Poin. P. 22 353 vom 7/4. 1934, ausg. 28/12. 1935. D. Prior. 8/4. 1933.) KAUTZ.

British Thomson-Houston Co. Ltd., London, und Jack Alfred Viveash Fairbrother, Rugby, England, *Bedecken von Oberflächen mit fluoreszierendem Stoff*. Die Oberfläche, z. B. Glas, wird mit einer wss. HF-Lsg. geätzt, so daß sich ein Gel auf der Oberfläche bildet, u. dann der Fluoreszenzstoff, z. B. Zn-Silicat oder Willemit, in Pulverform aufgebracht. Nach Trocknung haftet der Stoff fest auf dem Glas. (E. P. 453 507 vom 12/3. 1935, ausg. 8/10. 1936.) ROEDER.

Sigmund Cohn, übert. von: Harold M. Lang und Alvin H. Rosenbaum, New York, *Elektronenquelle*, z. B. indirkt geheizte Kathode. Ein Ni-Zylinder wird elektrochem. mit einer Schicht Rh, Au oder einem anderen, nicht oxydierenden Metall bedeckt. Auf das Metall wird die Emissionsschicht, z. B. BaCO_3 mit SrCO_3 , aufgebracht. Anschließend folgt eine Wärmebehandlung, wodurch die Emissionsschicht fest mit dem Metall verbunden wird. (A. P. 2 053 090 vom 28/9. 1934, ausg. 1/9. 1936.) ROED.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, *Herstellung von Oxydkathoden durch Aufbringen von Alkali- oder Erdalkalimetalloxyden auf einen Kern*. Neben diesen Verb. werden auf den Kern noch ein oder mehrere Alkali- oder Erdalkalimetallverb. aufgebracht u. erhitzt. Es bildet sich eine emittierende Schicht von Oxyden u. freiem Metall. Beispiel: 25 g BaCO_3 u. 25 g SrCO_3 werden mit 75 cem in Amylacetat aufgelöster Nitrocellulose u. 10 g Ba-Azid vermischt, auf einen Kern aufgebracht u. erhitzt. Es bilden sich BaO , SrO u. freies Ba. (Holl. P. 38 701 vom 23/3. 1933, ausg. 15/8. 1936. A. Prior. 24/3. 1932.) ROEDER.

General Electric Vapor Lamp Co., Honoken, übert. von: Ted E. Foulke, Nutley, N. J., V. St. A., *Entladungsröhre*, insbesondere zur Verwendung als Spannungsregler. Die beiden Elektroden sind als flache, mit den Innenseiten gegeneinander gekehrte Schalen aus Ni ausgebildet. Ihre Innenseiten sind mit einer Mischung von BaCO_3 u. SrCO_3 , die Außenseiten mit feinem Al-Pulver, gegebenenfalls mit Hilfe eines Bindemittels, bedeckt. Durch Erlitzung werden die Carbonate in Oxyde verwandelt. Die Röhre wird dann mit Ne u. einem Zusatz von 0,8% Ar bei ca. 42,5 mm Druck gefüllt. Die Zündspannung liegt unter 80 V, die Betriebsspannung unter 55 Volt. (A. P. 2 056 662 vom 8/2. 1935, ausg. 6/10. 1936.) ROEDER.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, *Entladungsröhre mit Gas- und oder Dampfzuführung*. Die beiden Glühelktroden sind mit einem Erdalkalioxyd, ins-

besondere BaO, bedeckt. Vor ihnen sind Schirme aus isolierendem Stoff, insbesondere aus ZrO₂, angeordnet. Die Schirme haben eine zentrale Öffnung u. sind miteinander durch zwei Streden, die ebenfalls aus ZrO₂ oder auch aus MgO oder Al₂O₃ bestehen können, verbunden. Die Röhre ist mit einem Edelgas, z. B. Ar von 5 mm, gefüllt u. enthält etwas fl. Hg, das im Betriebe verdampft, dessen Dampf aber auch bei der niedrigsten Betriebstemp. nicht gesätt. ist. (F. P. 803 474 vom 14/3. 1936, ausg. 1/10. 1936. D. Prior. 20/3. 1935.) ROEDER.

Osram G. m. b. H., Komm.-Ges. (Erfinder: Hans Joachim Spanner), Berlin, *Elektrische Entladungsröhre* beliebiger Füllung mit Glühelktroden u. Entladung durch die positive Säule für Beleuchtungs- u. Strahlungszwecke, dad. gek., daß die durch die Entladung aufgeheizten Glühelktroden aus einem innigen, nicht breiförmigen Gemisch von Erdalkalimetallen mit die Wärme u. den elektr. Strom schlecht leitenden Stoffen bestehen. Als schlecht leitende Stoffe werden vorzugsweise Metalloxyde, wie MgO u. ZrO₂, Metallcarbide oder -silicide, wie die von Sr, oder organ. Metallverbb., wie Zr-Amid, verwendet. Zur Herst. einer oder beider Hauptelektroden wird ein Gemisch aus den Kathodenfall herabsetzenden Metallen u. schlecht leitenden Stoffen, dem als Flußmittel noch ein geringer %/o-Satz eines niedrig schm. Salzes, z. B. BaF₂, beigegeben sein kann, auf einem metall., z. B. aus Ni, Pt u./oder W bestehenden Träger von geflechtartiger Struktur angebracht. (D. R. P. 627 520 Kl. 21f vom 5/5. 1929, ausg. 17/3. 1936.) H. WESTPHAL.

General Electric Vapor Lamp Co., Hoboken, übert. von: Ted E. Foulke, Nutley, N. J., V. St. A., *Herstellung von Gasentladungsröhren*, insbesondere Glimmlichtlampen, mit Elektroden verschieden großer Oberfläche. Eine der Elektroden wird mit einer reduzierbaren O-Verb. eines Alkalimetalls bedeckt u. im Vakuum erhitzt, so daß die Verb. zum Oxyd reduziert wird. Nach Füllung der Röhre mit Gas, z. B. mit Ne u. 0,4% Ar bei 30 mm Druck, wird die Röhre an eine Stromquelle angeschlossen u. eine Entladung eingeleitet, wodurch das Oxyd gleichmäßig zum Metall reduziert wird. (A. P. 2 056 664 vom 6/9. 1935, ausg. 6/10. 1936.) ROEDER.

Westinghouse Lamp Co., Bloomfield, übert. von: Robert F. James, Mahwah, N. J., u. Edward B. Baker, Detroit, Mich., V. St. A., *Bestrahlungsapparat für UV-Strahlen* mit einer für die Strahlen unterhalb des sichtbaren Spektrums durchlässigen Hülle u. einer Gasfüllung aus H₂ u. He, vorzugsweise im Verhältnis von 70—80% He u. 30—20% H₂. Es wird ein verhältnismäßig kontinuierliches Spektrum im UV-Bereich ausgestrahlt. (Can. P. 355 820 vom 29/12. 1934, ausg. 4/2. 1936.) ROEDER.

General Electric Co., New York, übert. von: John R. T. Craine, Pittsfield, Mass., V. St. A., *Elektrolytische Zelle, insbesondere Kondensator*. Die aus Al bestehenden Elektroden sind durch ein Silicagel voneinander getrennt, in dem H₃BO₃ u. ein fein verteiltes inertes Material, wie TiO₂, sowie bis zu 1% einer Fettsäure, z. B. Isobuttersäure, enthalten sind. Der Elektrolyt behält längere Zeit, auch bei etwas höheren Temp., seine Eigg. bei. (A. P. 2 051 592 vom 30/3. 1935, ausg. 18/8. 1936.) H. WEST.

Telefunken Ges. für drahtlose Telegraphie m. b. H., Deutschland, *Elektrischer Kondensator*. Er besteht aus Al-Elektroden, die durch Überzüge aus Al₂O₃ oder Al(OH)₃ gegeneinander isoliert sind. Außerdem können noch, evtl. durch Metallisation gebildete Zwischenschichten aus weichem Metall, z. B. aus Pb, Sn, Ag u. Cu, vorgesehen sein. Der Kondensator ist für hohe Spannungen geeignet. (F. P. 802 374 vom 24/2. 1936, ausg. 3/9. 1936. D. Prior. 25/2. 1935.) H. WESTPHAL.

Raytheon Mfg. Co., Newton, übert. von: Eastman A. Weaver, Cambridge, Mass., V. St. A., *Elektrischer Kondensator*. Er besteht aus Elektroden aus Pb, Graphit u. vorzugsweise aus einer Fe-Legierung mit 16% Cr u. 1% Si, zwischen denen ein elektr. leitender, saugfähiger Stoff, wie Ni, in Pulver-, Flocken- oder Schnitzelform, Metallwolle u. besonders Flockengraphit, sowie ein leicht alkal. oder aus den Carbonaten, Boraten, Hydroxyden, Oxalaten u. Acetaten von Alkalimetallen gebildeter Elektrolyt angeordnet sind. (A. P. 2 049 553 vom 24/11. 1926, ausg. 4/8. 1936.) H. WESTPHAL.

Robert Bosch Akt.-Ges., Stuttgart, Deutschland, *Elektrischer Kondensator*. Als Tränkmittel dient ein Stoff, der oberflächlich fest wird, jedoch im Innern fl. oder halbfl. bleibt. Hierfür kommen durch Oxydation an Luft trocknende Lacke, z. B. Lein-samenöllack, sowie verseifbare Stoffe, wie Leinöl oder Ricinusöl, in Frage. Diese werden, z. B. durch die Einw. von Erdalkalioxyden, wie CaO, oberflächlich verseift. Die Isolier-eigg. werden verbessert. (E. P. 453 628 vom 3/10. 1935, ausg. 15/10. 1936. D. Prior. 8/10. 1934.) H. WESTPHAL.

Hydramer Akt.-Ges. und Kurt Gorniak, Berlin, Deutschland, *Elektrolytischer Kondensator*, dad. gek., daß als Elektrolyt ein viscoses Alkalisalz der Milchsäure dient. (E. P. 454 202 vom 15/1. 1936, ausg. 22/10. 1936.) H. WESTPHAL.

Plessey Co. Ltd., Ilford, England, übert. von: **P. R. Mallory & Co., Inc.**, Indianapolis, Ind., V. St. A., *Elektrolytischer Kondensator*. Die aus Al, Ta u./oder Mg, vorzugsweise aus Al mit 0,1—5% Ta, bestehenden Elektroden sind durch eine Schicht eines dünnen, biegsamen albuminösen Stoffes, insbesondere von Gelatine, voneinander getrennt, der durch Eintauchen in eine Fl. oder in den Elektrolyten plast. gemacht worden ist. Sie dient gleichzeitig zum Festhalten des Elektrolyten, der aus einer Mischung eines mehrwertigen Alkohols, wie Glycerin oder Äthylenglykol, mit einer schwachen Säure, wie Bor-, Citronen-, Apfel-, Milch-, Weinstein-, Ameisen- u. Phosphorsäure, besteht. (E. P. 449 839 vom 13/6. 1935, ausg. 30/7. 1936.) H. WESTPHAL.

Francis Christopher Stephan, Purley, und **Telegraph Condenser Co. Ltd.**, North Acton, England, *Elektrolyt für elektrolytische Kondensatoren*, bestehend aus einem komplexen Deriv. von Sorbit (I) u. Borsäure (II), das dad. erhalten wird, daß I u. II mit einer Base, wie den Hydroxyden von NH₄, Na u. K oder Mono-, Di- oder Triäthanolamin u. dgl. oder mit Boraten der Alkalimetalle oder von NH₄ auf über 100° erhitzt werden. Der Elektrolyt, der einen pH-Wert von 6,5—7,0 besitzt, ist wenig hygroskop., u. zeigt bei Lsg. in W. keine Hydrolyse. (E. P. 448 830 vom 31/12. 1935, ausg. 16/7. 1936.) H. WESTPHAL.

Bell Telephone Laboratories, Inc., New York, N. Y., übert. von: **Walter F. Kannenberg**, Lyndhurst, N. J., V. St. A., *Herstellung elektrischer Gleichrichter*. Die Schicht aus Cu₂O wird zur Bldg. einer Stromzuführungselektrode teilweise reduziert, u. zwar mittels fein verteiltem Graphit- oder Zn-Staub. Während der Graphitstaub mit Schellack gemischt zur elektrolyt. Red. besonders geeignet ist, wird das Zn besser mit Aceton, in dem etwas Celluloid gel. ist, auf die Cu₂O-Schicht aufgebracht u. nach Trocknung mehrfach mit verd. Säure behandelt. (A. P. 2 046 686 vom 22/5. 1934, ausg. 7/7. 1936.) H. WESTPHAL.

[russ.] **Wladimir Ssergejewitsch Mosgowoi**, Elektrische Öfen zum Ausschmelzen von Stahl und Ferrolegierungen. Moskau-Leningrad: Onti 1936. (160 S.) Rbl. 2.50.

IV. Wasser. Abwasser.

A. Nussberger, *Die Mineral- und Heilquellen der Schweiz*. Graph. Darst. der chem. Zus. der Schweizer Heilquellen. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. 27. 201—03. 1936. Basel.) MANZ.

A. Keller, *Die Wirkungen und Heilindikationen der Mineralwässer*. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. 27. 204—15. 1936. Rheinfelden.) MANZ.

J. Cadisch, *Geologie der Schweizer Mineral- und Heilquellen*. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. 27. 216—59. 1936. Basel.) MANZ.

Alfons Schloemer, *Zur Mikrobiologie der Aachener Thermen*. (Vgl. C. 1936. II. 519.) Zusammenstellung von mikrobiol. Befunden von CaCO₃-ausscheidenden, thermophilen nitrifizierenden u. Kieselsäurebakterien in Aachener Thermalwässern. (Balneologie 3. 146—47. 1936. Aachen. Sep.) MANZ.

W. von Gonzenbach, *Allgemeine Wasserhygiene und Wasserinfektionskrankheiten*. Entgegen dem Bestreben, lediglich Bact. Coli commune humanum als Anzeichen vom Menschen stammender Darminfektionserreger abzugrenzen, ist mit Rücksicht auf die pathogenen Eigg. der abartigen (Fremd-) Colistämme W., das ü b e r h a u p t B. Coli enthält, als Trinkwasser abzulehnen. (Monats-Bull. schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachmänner 16. 200—03. Aug. 1936.) MANZ.

O. Lüscher, *Moderne Wasserbeschaffung*. Überblick über die für die besonderen Verhältnisse der Schweiz geltenden Grundsätze der W.-Versorgung. (Monats-Bull. schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachmänner 16. 147—53. 193—200. Aug. 1936.) MANZ.

Fr. Tigges, H. Eickhoff und Hayo Bruns, *Neuartiges Trinkwasseraufbereitungsverfahren auf dem Wasserwerk der Stadt Lippstadt*. Nach Ndd. tontrübes W. aus Plänerkalkschichten wird mit Aluminiumsulfatzusatz u. Entsäuerung mittels Kalkwasser in geschlossener Anlage mit n. 7,5 m Flächenbelastung gefiltert u. gechlort. (Gas- u. Wasserfach 79. 832—38. 14/11. 1936. Lippstadt-Gelsenkirchen.) MANZ.

G. J. Fink und F. K. Lindsay, *Beseitigung von Fluoriden aus Trinkwasser durch aktiviertes Aluminium*. Durch Filtration über eine 150 mm hohe Schicht von akti-

viertem Aluminium mit höchstens 2,83 m/h Filtergeschwindigkeit wird der F-Geh. von 5 mg/l auf weniger als 1 mg/l vermindert; die Filtermasse wird nach Erschöpfung zweckmäßig erneuert; höhere Alkalität hemmt F-Abscheidung. (Ind. Engng. Chem. **28**. 947—48. Aug. 1936. Chicago, Ill., National Aluminate Corp.) MANZ.

F. Sartorius, *Über ein neues Verfahren zur Entfernung von färbenden Huminstoffen bei der Trink- und Brauchwasserbereitung*. Huminstoffhaltiges gefärbtes W. wird erst belüftet, dann über leicht angreifbare Gußeisenspäne zur künstlichen Vereisung, anschließend zur Ausfällung des Fe unter Absorption der Huminstoffe über Magnomasse geleitet; zur Vervollständigung der Wrkg. ist eine 3. Eisenmagn. u. eine 4. Magnostufe dahintergeschaltet; das Verf. soll ein O-freies, klares W. ergeben, das nur zulässige Fe-Mengen enthält. (Gesundheitsing. **59**. 614—16. 17/10. 1936. Münster, Univ.) MANZ.

Oscar Gullans, *Verfahren der Geruchseseitigung und ihre Wirksamkeit*. Bericht über Verss. zur Beseitigung des Geruchs aus dem Michiganseewasser durch Lüftung, Flockung, Ozon, aktivierte Kohle, Chloramin u. Überchlorung. Am wirksamsten erwies sich Pulverkohle; zur Minderung des Verbrauches an Pulverkohle ist vorherige Überchlorung u. Entchlorung zweckmäßig. (Amer. City **51**. Nr. 10. 48—50. Okt. 1936. Chicago, Dept. of Public Works.) MANZ.

Rao Sahib T. N. S. Raghavachari und **P. V. Seetharama Iyer**, *Die Entkeimung von Trinkwasser mit kleinen Chlormengen*. Klares W. aus Brunnen, Filteranlagen war nach Behandlung mit $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{5}$ der üblichen auf 0,1 mg/l Restchlor nach 20 Minuten eingestellten Chlormenge frei von lactosefermentierenden Keimen. (Indian J. med. Res. **24**. 103—08. Juli 1936. Guindy, Madras, King Inst. of Preventive Med.) MANZ.

J. S. Boissier, *Bemerkungen über Wasserentkeimung in tropischem Klima*. Ergebnisse der bakteriolog. Kontrolle von W.-Versorgungsanlagen. Bei dem chem. sehr reinen, aber bei kleineren Anlagen u. bei offenen Verteilungsbecken stark der Infektion ausgesetzten W. ist nur durch Chloramin eine einfache, wirksame Chlorung möglich. (Water and Water Engng. **38**. 573—78. Nov. 1936. Perak u. Pahang, Malaya.) MANZ.

—, *Schwimmbeckenentkeimung mit Ozon*. Mit Flockung, Filtration u. Ozonisierung wurde bei 3-std. Umwälzung des Beckeninhaltes während einer vollen Betriebsperiode hygien. einwandfreie W.-Beschaffenheit erzielt. (Engng. Contract Rec. **50**. 765—66. 26/8. 1936.) MANZ.

Lucy S. Heathman, **G. O. Pierce** und **Paul Kahler**, *Widerstandsfähigkeit verschiedener Typhus- und Coli-Aërogenesstämmen gegen Chlor und Chloramin*. Frische Typhusstämmen waren bei einem Cl-Überschuß von 0,15 mg/l nach 2, bei 0,23 mg/l Überschuß nach 1— $\frac{1}{2}$ Stdn. häufig noch lebensfähig u. zeigten geringere Empfindlichkeit gegen Chlor als ältere jahrelang auf künstlichen Nährböden gezüchtete Stämme u. als Colistämme. In sehr k. W. zeigten alle Keime bei 0,23 mg/l Cl nach $\frac{2}{3}$ Stdn. Nachwachstum. (Publ. Health Rep. **51**. 1367—87. 2/10. 1936. Minnesota, State Dept. of Health.) MANZ.

Hayo Bruns und **Karl Heinz Tänzler**, *Über die hygienische Bedeutung des Vorkommens von Blei im Trinkwasser und die colorimetrische Bestimmung des Bleis*. Mit Rücksicht auf die ausgeprägt giftigen Eigg. sämtlicher Bleiverbb. ist Trinkwasser, das dauernd einen nachweisbaren Pb-Geh. aufweist, nicht als gesundheitlich einwandfrei anzusprechen. Das von GAD angegebene Best.-Verf. (vgl. C. 1936. I. 3382) ermöglicht Ermittlung bis minimal 0,08 mg/l. (Gesundheitsing. **59**. 485—87. 8/8. 1936. Gelsenkirchen, Inst. f. Hygiene u. Bakteriologie.) MANZ.

G. N. Quam und **Arthur Klein**, *Bleileitungen als Ursache des Bleigehaltes im Trinkwasser*. W. von hoher u. von niedriger Alkalität u. Härte löst aus Bleirohren von $\frac{5}{4}$ Lichtweite nach 2 Monaten bei längerem Stehen in der Leitung Pb-Mengen von 0,656—4,722 mg/l. (Amer. J. publ. Health Nation's Health **26**. 778—80. Aug. 1936. Brooklyn, N. Y., Long Island Univ.) MANZ.

W. Austen, *Reinigung der Druckrohrleitungen der städtischen Wasserwerke Breslau und ihre Auswirkungen auf die Rohwasserbeschaffenheit vom chemischen und bakteriologischen Standpunkt*. Nach Beseitigung der Rostansätze in der Rohwasserdruckleitung wurde die vorzeitige Fe-Ausscheidung in der Leitung vermindert, die Gesamtenteisung im Wasserwerk erheblich verbessert. (Gas- u. Wasserfach **79**. 617—18. 22/8. 1936. Breslau.) MANZ.

J. G. Duncan, *Korrosionsprobleme bei Wasserrohren und Hausleitungen*. Ident. mit der C. 1936. II. 2221 referierten Arbeit. (Engng. Contract Rec. **50**. 847—49. 16/9. 1936. Toronto, Ontario Dept. of Health.) MANZ.

Charles P. Hoover, *Die korrosive Wirkung verschiedener Wassertypen auf Haushaltsanschlüsse*. In galvanisierten Warmwasserbereitern mit 65° W.-Temp. wirkte das n. Carbonate enthaltende u. auf das Kalkkohlenäuregleichgewicht eingestellte Leitungswasser stärker angreifend als das gleiche stärker recarbonisierte, nur Dicarbonat u. freie CO₂ enthaltende W., das einen dünneren aber fester haftenden Belag bildete. Die Auflsg. des Zn war dem p_H, nicht dem O-Geh. proportional. (Water Works Sewerage 83. 384—87. Okt. 1936. Columbus, Ohio.) MANZ.

W. Austen, *Beitrag zur Korrosionsfrage, ein interessanter Fall einer Rohwasserpumpenzerstörung*. In O-freiem Grundwasser mit etwa 15° Carbonathärte ohne Überschuß-CO₂ wurden an Pumpengehäusen u. Vers.-Blättchen aus Gußeisen Graphitierungserscheinungen beobachtet, die auf den niedrigeren p_H-Wert u. das dementsprechend gesteigerte Fe-Lösevermögen des carbonatreichen W. zurückgeführt werden. (Dtsch. Licht- u. Wasserfach-Ztg. 1936. 393—94. 27/8. Breslau, Wasserwerke.) MANZ.

Erich Fleischmann, *Der Innen- und Außenschutz von Stahlrohren*. Innenschutz mit Bitumenmassen, die bei W.-Leitungsrohren benutzt u. entweder durch Tauchen u. Anstrich, oder durch Ausschleudern aufgetragen werden. Auch für den Außenschutz werden, insbesondere bei erdverlegten Rohren, Bitumenmassen verwendet. Zum Außenschutz von Rohrverb. werden neben den Bitumenmassen Jute oder plast. Binden herangezogen. (Gas- u. Wasserfach 79. 802—03. 31/10. 1936. Mülheim-Ruhr, Vers.-Anstalten d. Dtsch. Röhrenwerke u. d. Mannesmannröhren-Werke.) SCHUSTER.

C. C. Agar, *Beobachtungen im Betriebe von Abwasserreinigungsanlagen*. (Sewage Works J. 8. 601—08. Juli 1936. Albany, New York State Dept. of Health.) MANZ.

G. M. Ridenour und **C. N. Henderson**, *Vergleich der Abwasserreinigung durch Preßluft und durch mechanisch belüfteten Belebtschlamm*. Unter sonst gleichen Verhältnissen ergaben die mit Preßluft bzw. Bürstenbelüftung betriebenen Becken bei mindestens 3000 mg/l Schlammgeh. gleichwertige Ergebnisse; bei geringerem Schlammgeh. wird bei Bürstenbelüftung bei gleicher Verminderung der O-Zehrung weniger Schlamm entfernt. Der in den Preßluftbecken gebildete Belebtschlamm setzt sich 3-mal so rasch ab. (Sewage Works J. 8. 766—79. Sept. 1936. New Brunswick, N. J.) MANZ.

F. Sierp, *Das Fett in der Abwassertechnik*. Verseifbares Fett u. Mineralöl ist an den Stellen konz. Anfalls stärker als bisher zu erfassen, um Wiederverwendung zu ermöglichen u. den hemmenden Einfluß von Mineralöl auf den anaeroben Abbau des Fettes auszuschalten. Eine Extraktion von Fett aus Abwasserschlamm kommt, wenn überhaupt, nur für Frischschlamm in Betracht, ist aber auch dabei weniger einfach, techn. zweckmäßig u. wirtschaftlich als die Gewinnung von Faulgas. Zur Verminderung des Seifenverbrauches erscheint Förderung zentraler Enthärtung des W. geboten. (Gesundheitsing. 59. 517—22. 29/8. 1936. Essen.) MANZ.

F. Sierp, *Das Fett in der Abwassertechnik*. Inhaltlich ident. mit der vorst. ref. Arbeit. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 23. 411—20. Sept. 1936. Essen.) MANZ.

Max Körnlein, *Die Flora des Milchzuckerabbaus bei der Reinigung des Molkereiabwassers durch das Belebtschlammverfahren*. Für den Abbau des Milchzuckers im Belebtschlamm kommen die für saprobe Gewässer bezeichnenden Formenkreise, wie Coli-aerogenesarten, Fluorescenten, Flavobakterien u. Fadenbakterien, ferner Oospora lactis in Betracht. Von Pilzen waren Oospora u. eine moniliaähnliche Art häufig, es fehlten Kokken, Sporenbildner u. Milchsäurebakterien. Für den Stoffkreislauf der Lactose ist Belebtschlamm ein völlig geschlossenes System, das den Milchzucker abbaut u. seine Abbauprod. außer den entweichenden Gasen wieder restlos in den Stoffkreislauf einführt. Schädliche Prodd. (Säuren) waren in nennenswerter Menge nicht nachweisbar, auch nicht organ. Abbauprod., die wieder von anderen Organismen hätten ausgenutzt werden können. — Der erste Abbau der Lactose erfolgt vor allem durch die Gruppe des Bact. aerogenes. Die dabei auftretende saure Rk. wird beseitigt: 1. Innerhalb der Coli-aerogenesgruppe selbst durch Abbau der Säuren unter Entw. von CO₂. 2. Durch direkte Ausnutzung u. Aufzehrung der freien Milchsäure durch die Oosporaarten, die die Milchsäure auch im sauren Rk.-Bereich angreifen können. 3. In der Hauptsache durch Bldg. von alkal. Stoffwechselfprod. des Eiweißabbaus durch Proteolyten aus den Gruppen der Fluorescenten u. Flavobakterien. Ein isolierter Stamm von Sphaerotilus natans griff weder Milchzucker noch Traubenzucker an; die Fadenbakterien scheinen für den Aufbau des mechan. Gerüsts der Belebtschlammflocken wichtig zu sein. (Arch. Mikrobiol. 7. 359—90. 27/10. 1936. Kiel, Preuß. Vers.- u. Forsch.-Anstalt f. Milchwirtschaft.)

GROSZFELD.

J. S. Pecker, *Entwässerung von Abwasserschlämml mit Zentrifugen*. Mit Drehzahlen von 2000 je Minute werden Schlämmlkuchen mit 62—70% W.-Geh. erzielt; Vorbehandlung mit Chemikalien ist ohne Einfluß. (Canad. Engr. 71. Nr. 14. 42—46. 6/10. 1936. Toronto, Ont.) MANZ.

Grant R. Jack, *Schlammeseitigung durch Ausfaulen*. Rechteckige Faulräume mit kon. Boden arbeiten besser als runde Becken mit mechan. Ausräumung; bei abschließlich häuslichem Abwasser lohnte die Erhöhung der Faulgasmenge nicht die über eine Aufwärmung über 26,7° hinaus notwendigen Aufwendungen; das Trocknen des Schlammes in überdeckten Trockenbeeten wird durch Beheizung der Räume möglichst nahe über dem Schlamm u. durch den Eintritt der Frischluft von unten gefördert. (Engng. Contract Rec. 50. 934—37. 14/10. 1936. East York, Twp., Ont.) MANZ.

Karl Imhoff, *Schlammverbrennung*. Überblick über die bisherige Entw. der Verff. der Entwässerung, Vortrocknung u. Verbrennung von Abwasserschlämml in Amerika. (Gesundheitsing. 59. 583—87. 3/10. 1936.) MANZ.

H. F. Kuisel, *Neue Methoden in der Wasseranalyse*. Für eine 5-jährige wasser-techn. Unters. des Zürichseewassers zum Zwecke der Aufklärung biozönot. Produktions- u. Konsumptionsvorgänge werden zumeist bekannte Analysenmethoden der biol. Technik angepaßt u. ausführlich beschrieben. Seewasserproben werden nach Filtration durch Porzellanfiltertiegel zur Entfernung korpuskulärer Bestandteile, auch von Bakterien, mit HCl-Zusatz 1:50 im Vakuum bei 60° eingengt. Arbeitsvorschrift für Best. des Gesamtstickstoffs (Zerstörung der organ. Substanz nach Reduzierung der Nitrate in saurer Lsg. mit Sulfosalicylsäure unter Se-Zusatz, u. Best. des NH₃ in einem dem PARNAS-WAGNERSchen ähnlichen App.), Best. des freien u. gebundenen NH₃ (Austreiben des NH₃ mit Borax-HCl-Puffergemisch von p_H = 7,6 bei 70° im Vakuum u. acidimetr. Titration mit Propylrot als Indicator), Best. der mit dem FOLIN-CIOCALTEU-Phosphormolybdänwolframsäureagens bestimmbaren Aminosäuren unter colorimetr. Vergleich gegen ein Gemisch dieser Stoffe von bekanntem Geh., Best. der Nitrate mit Phenoldisulfosäure ähnlich GRANDVAL-LAJOUX, Best. der Sulfate nach der Benzidinmethode, der Phosphate mittels Molybdänblau unter Red. mit Amidonaphtholsulfosäure u. des Kalkes mittels Oxalatfällung u. oxydimetr. Titration unter Verwendung von Ferrophenanthrolinindicator. Best. des Kaliums durch Fällung mit Na-Kobaltinitritlsg. u. Titration mit H₂SO₄ u. KMnO₄, des Fe⁺⁺⁺ durch Rhodanidfärbung im Essigesterauszug u. des Magnesiums durch 8-Oxychinolinfällung u. Titration mit Bromatlsg. (Helv. chim. Acta 18. 178—200. 332—43. 896—907. 1935. Zürich, Eidg. Techn. Hochsch., Hygien. Inst.) MANZ.

David Wilbur Horn, *Positive Reaktion von Glas auf o-Tolidin*. Glas gibt zuweilen mit dem o-Tolidinreagens eine Rk., die die Ggw. von akt. Cl vortäuscht. Man gebe daher in das Rk.-Gefaß zuerst das o-Tolidinreagens u. erst, wenn nach Ablauf der vorgeschriebenen Zeit keine Gelbfärbung eintritt, das zu prüfende W. Einzelheiten auch bzgl. des Verh. einiger Glassorten im Original. (Amer. J. Pharmac. 108. 324—25. Aug. 1936.) DEGNER.

M. E. Dufilho, *Schnelle toxikologische Prüfung eines Trinkwassers*. Systemat. toxikol. W.-Analysengang zum Gebrauch im Felde unter Beschränkung auf die Mittel des (französ.) Divisionsapothekers. (Bull. Trav. Soc. Pharmac. Bordeaux 74. 153 bis 157. 1936.) DEGNER.

Richard Pomeroy, *Die Bestimmung von Sulfiden im Abwasser*. Die Best. der Sulfide in Abwasser durch Austreiben des H₂S aus der angesäuerten Probe mittels N₂, Auffangen in Zn-Acetatlg. u. Jodometr. Titration ergibt brauchbare Werte; die Berücksichtigung der Abnahme des Jodverbrauches in der angesäuerten Probe u. alle durch Fe-Salze gestörten Sb-Verff. führen zu irrigen Werten. Für prakt. Zweck ist das Methylenblauverf. zu empfehlen: Zu 7,4 ccm der Probe setzt man 0,5 ccm schwefelsaure Aminlsg. (500 ccm konz. H₂SO₄ mit W. auf 980 ccm verd., dazu 20 ccm der folgenden Aminlsg.: 20 g Dimethyl-p-phenylendiamin in 100 ccm konz. HCl), dann 2 Tropfen FeCl₂-Lsg. (45 g FeCl₂ auf 100 ccm), nach 1 Minute erst 2, dann nochmals 1 ccm Ammonphosphatlsg. [400 g (NH₄)₂HPO₄ auf 1 l] u. vergeicht nach 1 Minute die Färbung. Anwendungsbereich n. 0,1—10,0 mg/l H₂S. (Sewage Works J. 8. 572 bis 591. Juli 1936. Los Angeles, County Sanitation Districts.) MANZ.

Lauce H. Hoop, Denver, Colo., V. St. A., *Wasserreinigung*. Eine gemischte, gleichzeitig filternd u. reinigend wirkende, rückspülbare u. nach der Rückspülung die ursprüngliche Lagerung wieder einnehmende, körnige Filterschicht besteht aus akt. C

der D. ca. 2 u. Anthrazit der D. ca. 1,7. Die Oberfläche des akt. C wird nicht von Schmutzstoffen verklebt, da schon die Versetzung der Anthrazitschicht mit Feststoffen eine Rückspülung erforderlich macht. (Vorr.) (A. P. 2 057 237 vom 11/2. 1935, ausg. 13/10. 1936.) MAAS.

Zakłady Górnioze i Przemysłowe vorm. **Jan Starck**, Prag, Tschechoslowakei, *Wasserreinigung*, dad. gek., daß man das W. durch wasserfeste u. widerstandsfähige Stückchen von bas. oder neutralen Calciumsulfiten der allgemeinen Formel $m\text{-CaO} \cdot n\text{-CaSO}_3$ hindurchschickt. Zwecks Sterilisierung gibt man nach eventueller vorheriger Klärung mit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{FeSO}_4$, akt. Kohle usw. bakterientötende oder oxydierende Mittel, wie Cl_2 , Hypochlorite, O_3 oder H_2O_2 , hinzu. Die gel. Ca- u. Mg-Verbb. werden durch Alkalicarbonate u. -phosphate gefällt u. der Nd. abgetrennt. Gleichzeitig scheidet sich dabei der größte Teil der Fe-Verbb. aus. (Poin. P. 22 116 vom 8/8. 1934, ausg. 15/11. 1933. Tschechosl. Prior. 24/10. 1933.) KAUTZ.

V. Anorganische Industrie.

W. I. Nikolajew, *Natriumchlorid in den Permschen Salzablagerungen als Bromquelle*. (Vgl. C. 1936. II. 4152.) Besprechung der Möglichkeiten für die Br-Gewinnung aus den NaCl-Lagerstätten des Permschen Meeres. (Natur [russ.: Priroda] 25. Nr. 6. 91—93. Juni 1936.) KLEVER.

E. Fauser, *Die Entwicklung der Stickstoffindustrie*. Zusammenfassende Übersicht. (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wsessojusnogo Mendelejewskogo Sjesda po teoretitscheskoi i prikladnoi Chimii] 2. Teil 1. 166—73. 1935.) KLEVER.

Charles Hardy, *Antimon als Rohstoff für die chemische Industrie*. Statist. Angaben über Weltproduktion von Sb. Industrielle Verwendung von Sb-Salzen u. -verbb. (Chem. Industries 38. 363—65. April 1936.) DREWS.

Franz Krczil, *Herstellung von Kieselsäuregel*. Unter Kieselsäuregel versteht der Vf. die durch Zers. von Silicaten bzw. Hydrolyse von Si-Verbb. erhaltenen hydratisierten Formen der SiO_2 . An Hand der Patentliteratur bespricht er u. a. ihre Herst., das Auswaschen, Reinigen, Trocknen u. Regenerieren. Ausführlich wird behandelt die Herst. von Kieselsäuregel für Spezialzwecke mit bestimmter Porenweite u. Korngröße, schließlich als Träger für Kontaktstoffe. (Kolloid-Z. 77. 146—52. 273—80. Okt. 1936.) MOLL.

Hilding Bergström, *Der elektrische Leitungswiderstand bei Holzkohle, die bei verschiedenen Temperaturen gekohlt ist*. Systemat. Unterss. über die Eigg. von Holzkohle, die mit verschiedenen Endkohlungstemp. hergestellt ist, ergeben, daß bei Änderung der Endkohlungstemp. im Bereich $450\text{—}800^\circ$ der elektr. Widerstand zuerst rasch, dann langsamer abnimmt. Bis 550° zeigt die erhaltene Holzkohle einen Widerstand von über $25 \cdot 10^9 \Omega$, bei 800° nur noch $0,57 \Omega$, der spezif. Widerstand nimmt von $69,4 \cdot 10^5$ auf $0,209 \Omega$ ab. Die auch aus anderen Eigg. (D., Härte) bemerkbare deutliche Veränderung der Holzkohle bei etwa $650\text{—}715^\circ$ ist auch im elektr. Widerstand zu erkennen. (Jernkontorets Ann. 120. 343—46. 1936.) R. K. MÜLLER.

J. H. Hedges, *Kali*. (Vgl. hierzu C. 1936. I. 4052.) Bericht 1935. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1936. 1007—21.) PANGRITZ.

—, *Neues Verfahren zur Herstellung von Schwefelnatrium*. Die Red. des Na_2SO_4 , das mit etwa 30—40% Na_2S als Flußmittel vermergt wird, erfolgt mittels bituminöser Kohle bei etwa 700° in ungefähr 2 Stdn. — Bei diesem Verf. wird der Angriff des Na_2S auf die Wandungen der Red.-Öfen verringert. Verwendet man ein Gemisch von bituminöser Kohle u. Kalk, so ist die Red. zwar bereits in 1 Stde. bei 750° beendet, doch schädigt die Na_2S -Schmelze die Ofenwandungen. Graphit wird als Auskleidungsmittel empfohlen. (Rev. Produits chim. Actual. sci. réun. 39. 161—62. 31/3. 1936.) DREWS.

Alfred Schulze, *Das Calcium*. Vf. gibt im Hinblick auf die Möglichkeit, Ca aus deutschen Rohstoffen in beliebigen Mengen darstellen zu können, einen Überblick über Darst.-Weisen, Eigg. u. Verwendungsmöglichkeiten von Ca-Metall. (Chemiker-Ztg. 60. 733—35. 5/9. 1936.) MECKBACH.

Karl Moser, *Untersuchungen über die flotative Trennung des Flußspates vom Kalkspat*. Die verschiedenen Möglichkeiten einer flotativen Trennung eines Flußspat-Kalkspatgemisches werden geprüft. Als Reagens für die Differenzierung des Flotationsvermögens für das System Flußspat-Kalkspat wird Cr-Nitrat festgestellt, das eine drückende Wrkg. auf Kalkspat ausübt u. die Verwendung von Na-Oleat als Sammler

für Flußspat gestattet. Vf. weist darauf hin, daß somit die Trennung von Mineralgemischen aus Mineralien mit gleichem Kation mittels Flotation möglich ist. (Berg- u. hüttenmänn. Jb. montan. Hochschule Leoben 83. 133—36. 23/12. 1935. Bleiberger Bergwerks-Union.)

BARNICK.

Eric Sinkinson und **S. D. Michaelson**, *Flotation von californischen Magnesiten*. Es wird gezeigt, wie sich Magnesite erfolgreich flotieren lassen, u. daß der $MgCO_3$ -Geh. in den Konzentraten anwächst. Naßmahlen des Magnesits wird als Vorbehandlung empfohlen. Trocken gemahlene Material wird mit CO_2 behandelt; die Konz. wird mit CO_2 an Stelle von Luft durchgeführt. Ölsäure hat sich als brauchbarer Sammler bei der Flotation erwiesen. (Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. Techn. Publ. Nr. 733. 6 Seiten. 1936.)

DREWS.

J. Bruce Clemmer und **S. R. B. Cooke**, *Flotation von vermontischen Talkmagnesiten*. Durch Flotation von vermont. Talkmagnesiten erhält man talkreiche Konzentrate. Als Schäumer dienen Kiefernöl, Kresylsäure o. dgl. Als Sammler für den Talk eignen sich Kerosen u. andere verhältnismäßig untl. Öle. Na-Silicat ist ein wirksames Mittel zur besseren Abscheidung der Gangart. Saures Dichromat ist zwar ebenfalls ein in dieser Hinsicht wirksames Mittel, durch das auch Sulfide abgeschieden werden, es verfärbt jedoch den Talk. Für die Talkflotation eignet sich ferner Na-Hexametaphosphat, außerdem Na- oder NH_4 -Alkylsulfate. — Der Magnesit scheidet sich mit der Gangart ab. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines Rep. Invest. 3314. 12 Seiten. Okt. 1936.)

DREWS.

Paul M. Tyler und **A. E. Davis**, *Magnesium und seine Verbindungen*. (Vgl. hierzu PARTRIDGE u. DAVIS, C. 1936. I. 4194.) Bericht 1935. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1936. 1023—35.)

PANGRITZ.

H. Conrad Meyer, *Zirkon*. (Foote-Prints Chemicals, Metals, Alloys, Ores 9. Nr. 1. 1—9. 1936. Foote Mineral Co. — C. 1936. II. 2423.)

PLATZMANN.

Vlastimil H. Matula, *Radium in der Chemie und Technologie*. Übersicht. (Casopis českoslov. Lékárnictva 16. 104—12. 1936.)

SCHÖNFELD.

Sidney H. Ball, *Halbedelsteine*. (Vgl. hierzu C. 1936. I. 4781.) Bericht 1935. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1936. 1051—56.)

PANGRITZ.

Axel Rudolf Lindblad, Djursholm, Schweden, *Schwefel aus Metallsulfiden*. Der Pyritschmelzprozeß wird in Ggw. von Alkaliverbb. durchgeführt. Die SO_2 -haltigen Gase werden außerhalb des Schachtofens mit reduzierenden Gasen, wie Generator-, Hochofen- oder NH_4 -Gasen, oder KW-stoffdämpfen gemischt u. dann durch eine Kontaktkammer geleitet, die mit Körpern, deren Oberfläche mit Alkaliverbb., wie Na_2CO_3 , überzogen ist, gefüllt ist. Die nun S-haltigen Gase werden z. B. elektrostatisch gereinigt u. dann zwecks Abscheidung von fl. S gekühlt. Vorr. (A. P. 2 054 941 vom 12/6. 1934, ausg. 22/9. 1936. Schwed. Prior. 14/6. 1933.)

HOLZAMER.

Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M., *Herstellung von Schwefeldioxyd aus entsprechenden Gasen*. Man behandelt das Gasgemisch mit organ. Basen, z. B. mit aromat. Aminen u. W., u. treibt das SO_2 durch Erhitzen aus. Der Lsg. werden vordem Oxyde, Hydroxyde, KW-stoffe oder Alkali-, Ammon- oder Mg-Sulfate zugegeben, welche die Sulfate der organ. Basen, die in Nebenrk. entstanden sind, in freie Basen u. l. Sulfate zerlegen. Die flüchtigen Gase oder das SO_2 , die beim Erwärmen der Lsg. entweichen, läßt man in Ggw. von W. auf Oxyde, Hydroxyde, Carbonate, Sulfate oder Disulfate der Alkalimetalle, des NH_4 oder Mg oder deren Gemisch einwirken, um die Sulfate zu zers. (Poln. P. 21 715 vom 1/3. 1934, ausg. 10/8. 1935. D. Priorr. 6/5. 1933 u. 13/1. 1934.)

KAUTZ.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, **Charles Frederick Reed Harrison**, **Arthur Maurice Clark** und **Charles Lacy Hilton**, Norton-Hall, *Herstellung von Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren*. Die Durchführung erfolgt mittels einer Reihe von 4 Katalysatoren, wobei über den ersten Katalysator nicht mehr als 50%, über jeden folgenden nicht mehr als 25% der Stoffmenge umgesetzt werden sollen, wozu die maximale Temp. jedes Katalysators entsprechend geregelt wird. Der Geh. an O_2 in jedem Arbeitsabschnitt soll nicht geringer sein, als sich dieser aus der Formel $0,32 x - 2,65$ ergibt, u. nicht größer, als sich dieser aus der Formel $0,57 x + 2,96$ ergibt. Hierbei ist x der %-Geh., der sich aus der in jeder Arbeitsstufe zugegebenen O_2 -Menge u. der vor Eintritt in die Arbeitsstufe vorhandenen Menge von O_2 u. inerten in wasserfreiem Zustand berücksichtigten Gasen berechnet. Es werden Zeichnungen

als Hilfsmittel zur Berechnung angegeben. (E. P. 454 327 vom 28/2. 1935, ausg. 29/10. 1936.) NITZE.

Atmospheric Nitrogen Corp., New York, übert. von: **Charles S. Fazel**, Syracuse, N. Y., V. St. A., *Ammoniakhaltige Masse*. Man erhält eine leicht transportable NH_3 enthaltende M. aus 2,25—3,5 Feilen NH_4NO_3 u. 1 Teil NH_3 . Man löst z. B. NH_4NO_3 in fl. wasserfreiem NH_3 . Oder 3 Teile NH_4NO_3 werden in einer wss. ammoniakal. Lsg. gel., die 1 Teil NH_3 auf 1 W. enthält. — Hierzu vgl. z. B. A. P. 2035484; C. 1936. II. 163. (Can. P. 356 902 vom 13/2. 1931, ausg. 31/3. 1936. A. Prior. 28/2. 1930.) DREWS.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., V. St. A., übert. von: **Stanley Loughead Handforth** und **Kenneth Carl Simon**, *Körniges Ammonnitrat*. Eine hochkonz. Lsg. von NH_4NO_3 wird mit Hilfe rotierender Scheiben bei Temp. zerstäubt, die den benötigten Grad der Fließbarkeit sichern. Die Konz. der NH_4NO_3 -Lsg. wird über 97% gehalten. Die Temp. der Luft, in der die Lsg. zerstäubt wird, ist wesentlich niedriger als die der Lsg. Die Konz.-Grenzen der Lsg. werden so gewählt, daß der Verfestigungspunkt zwischen 147 u. 153°, bzw. 160 u. 169° bzw. 175 u. 195° liegt. (Aust. P. 59/1936 vom 8/1. 1936, ausg. 17/9. 1936. A. Prior. 10/1. 1935.) DREWS.

Emile Briner, Genf, **Ernst Bruno Siegrist**, Stein a. Rh., und **Charles H. Wakker**, Genf, Schweiz, *Chemische Reaktionen im elektrischen Lichtbogen*. Die Frequenz des verwendeten Wechselstromes wird so hoch gewählt, daß das Prod. aus l (Länge des Lichtbogens in Meter) u. f (Perioden in der Sek.) zwischen 10^3 u. 10^6 liegt. Die Bldg. von NO aus Luft ist durch Vergleichsbeispiele erläutert. Die Ausbeute an HNO_3 /KWh steigt hierbei beträchtlich. Die Temp. beträgt etwa 4000°. *Cyanwasserstoff* kann auch hergestellt werden. (Schwz. P. 184 871 vom 4/7. 1935, ausg. 1/9. 1936.) HOLZAMER.

Ministerstwo Spraw Wojskowych (Erfinder: **Feliks Polak**), Warschau, *Herstellung aktiver Kohle*. Aus Kohlenhydraten, z. B. Stärke, Melasse oder anderen techn. Abfallprodd. wird in Ggw. von Mineralsalzen u. anorgan. oder organ. Säuren bei 100 bis 120° eine plast. M. zubereitet, in welcher die Acidität $p_H = 4-5$ ist. Darauf wird diese plast. M. mit Kohlenstaub gründlich durchgerührt, in Körnern von beliebiger Größe geformt, bei 400—700° gebrannt, ausgelaugt u. getrocknet. (Poln. P. 22 340 vom 3/7. 1934, ausg. 21/12. 1935.) KAUTZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Wasserstoff*. KW-stoffgase werden mit großem W.-Dampfüberschuß (das 3—4-fache der Theorie) therm. zerlegt. Das entstehende Dampfgemisch wird bei Temp. von 800—1000°, vorzugsweise 900—1000° über eine Lage von festem, zweckmäßig sehr reaktionsfähigem Brennstoff, wie Halbkoks, Torfkoks oder Braunkohle, geleitet. (E. P. 454 173 vom 23/4. 1935, ausg. 22/10. 1936.) NITZE.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., übert. von: **Hulse**, V. St. A., *Aufarbeitung der Rückstände vom Filtrieren von unreinen kathodisch abgeschiedenen Alkalimetallen* u. anderen Leichtmetalle enthaltenden Stoffgemischen. Bei der Elektrolyse von NaCl, dem zur Erniedrigung des F. CaCl_2 zugesetzt ist, wird kathod. ein Metall abgeschieden, das neben Na noch Ca, Elektrolytsalze, Alkali- u. Erdalkalioxyde als Verunreinigungen enthält, von denen es durch Abkühlung auf eine Temp. nahe dem F. des Na u. Filtrieren gereinigt wird. Der Filtrerrückstand, der etwa 65—72% metall. Na, 18—27% metall. Ca, 2—10% Oxyde von Ca u. Na u. bis zu 3% Elektrolytsalz enthält, wird in eine Zelle zur elektrolyt. Na-Gewinnung, zweckmäßig in den Kathodenraum unterhalb der Sammelrinne für das Na, eingeführt. Das Ca setzt sich mit dem NaCl-Geh. des Elektrolyten zu metall. Na u. CaCl_2 um. Die Oxyde werden zumeist vom anod. abgeschiedenen Cl, chloriert u. die Chloride vom Elektrolyten aufgenommen. Der Geh. an metall. Ca im Rückstand wird auf diese Weise ohne zusätzlichen Stromaufwand unter Rückbldg. des im Elektrolyten benötigten CaCl_2 nutzbar gemacht. Ebenso werden die Salzreste u. Oxyde zur Ergänzung des Elektrolyten benutzt. (F. P. 797 050 vom 29/10. 1935, ausg. 20/10. 1936. A. Prior. 29/10. 1934.) GEISZLER.

Pacific Coast Borax Co., Nevada, übert. von: **Thomas M. Cramer**, Carlsbad, N. Mex., und **George A. Connell**, San Pedro, Cal., V. St. A., *Auslaugung von Kaliumchlorid aus Kalirohsalzen*. Das trockene Rohprod. wird zunächst mit W.-Dampf behandelt, bis es durchwärmt ist. Darauf wird es mit h. Lösung bedeckt. Am tiefsten Punkt wird ständig konz. Lauge in solchem Zeitmaß abgeführt, daß unter der Wrkgr. der oben zuströmenden Frischlauge die Bedeckung des zu laugenden Materials mit h. Lsg. ständig aufrecht erhalten bleibt. (A. P. 2 058 300 vom 3/11. 1933, ausg. 20/10. 1936.) NITZE.

Alexander Chmielowski, Warschau, *Verarbeitung von Kainit oder ähnlichen Salzen auf künstlichen Carnallit, Calciumcarbonat und Natriumsulfat*, dad. gek., daß man zur sulfathaltigen Kainitlsg. CaCl_2 zugibt, das swl. CaSO_4 von der Lsg. des künstlich entstandenen Carnallits abtrennt u. in bekannter Weise weiter verarbeitet. Das als Nebenprod. erhaltene CaSO_4 wird durch Sodazugabe in CaCO_3 u. Na_2SO_4 verarbeitet. (Poln. P. 22 055 vom 17/5. 1934, ausg. 5/11. 1935.) KAUTZ.

Jefferson Island Salt Mining Co., Louisville, Ky., übert. von: **Marnell Segura**, Jefferson Island, La., V. St. A., *Verhinderung des Zusammenbackens von Steinsalz* erfolgt durch einen Zusatz von $\frac{1}{20}$ — 3% Glycerin, wobei zweckmäßig bei der Mischung eine Temp. von 125 — 140°F eingehalten wird. (A. P. 2 056 540 vom 27/8. 1935, ausg. 6/10. 1936.) NITZE.

H. G. J. Lawarrée, Brüssel, Belgien, *Herstellung von Erdalkalicarbonaten*. Erdalkalihydroxyde werden als Phenolate u. Kresylate in Lsg. gebracht u. darauf aus der Lsg. mit CO_2 als Carbonate gefällt. Die Phenole werden wieder verwendet. (Belg. P. 407 451 vom 23/1. 1935, Ausz. veröff. 31/5. 1935.) NITZE.

Raffold Process Corp., übert. von: **Harold Robert Rafton** und **Arthur Minard Brooks**, Andover, Mass., V. St. A., *Herstellung von kolloidalem Calciumcarbonat*. Zur Gewinnung des CaCO_3 in kolloidaler Form wird aufgeschlämmtes $\text{Ca}(\text{OH})_2$ enthaltendes Kalkwasser bei Temp. zwischen 15 — 50° mit CO_2 gesätt., indem man dieses unter die Oberfläche der Aufschlammung einleitet. (A. P. 2 058 503 vom 4/1. 1933, ausg. 27/10. 1936.) NITZE.

Oskar Kaselitz, Berlin, *Herstellung von Monocalciumsulfat*. Rophosphat u. konz. H_2SO_4 im Gewichtsverhältnis von ca. 1 Mol: 2 Mol werden in eine Lsg. eingetragen, die ca. $2,25\%$ CaO , $40,36\%$ P_2O_5 u. $57,40\%$ W enthält; die Mischung wird auf 100° erwärmt u. vom ausfallenden CaSO_4 in der Hitze die Lsg. abgetrennt; bei ihrem Abkühlen kristallisiert $\text{CaH}_4\text{P}_2\text{O}_8$ aus; sobald die Lsg. die Zus. der Ausgangslsg. erreicht hat, trennt man Krystalle u. Mutterlauge u. verwendet letztere aufs neue. (A. P. 2 057 956 vom 22/3. 1934, ausg. 20/10. 1936. D. Prior. 31/3. 1933.) MAAS.

Brown Co., übert. von **Hugh K. Moore**, Berlin, N. H., *Verarbeitung von Bariumsulfat*. BaSO_4 wird mit C zu BaS reduziert; aus der bei der Laugung entstehenden Lsg. werden die Polysulfide durch Einw. von fein verteilten Metallen wie Cu entfernt. Das BaS wird mit in W. vermahlenem CuO entschwefelt. Das *Bariumhydroxyd* wird gewonnen. CuS wird abgeröstet u. SO_2 zu *Schwefelsäure* verarbeitet. Ein Teil des Cu wird zu Metall reduziert zwecks Entschweflung der Polysulfide (Kreisverf.). Hierfür besondere Zeichnungen u. Vorr. (A. P. 2 056 929 vom 13/5. 1933, ausg. 6/10. 1936.) NITZE.

Rud. Otto Meyer, Hamburg, übert. von: **Hans Christian August Behrens**, Duvenstedt, Post, Wohldorf bei Hamburg, Deutschland, *Krystallisieren*. Zur Herst. von mehr oder weniger groben Salzkörnern, z. B. *Bittersalz*, wird die gesätt. Lsg. durch Verdampfen unter Vakuum in mehreren Stufen derart behandelt, daß die Kühlung in den einzelnen Stufen ein Temp.-Gefälle von 5° nicht überschreitet. Vorr. (A. P. 2 034 969 vom 28/9. 1933, ausg. 24/3. 1936. D. Prior. 29/10. 1932.) E. WOLFF.

Electric Smelting & Aluminium Co., Cleveland, O., übert. von: **Roy C. Folger**, Dearborn, Mich., V. St. A., *Verarbeitung von aluminiumoxydhaltigen Rohstoffen zu Aluminiumoxyd*. SiO_2 enthaltende Al_2O_3 -Rohstoffe werden unter Zusatz von wesentlichen Mengen von Ca-Verbb. u. Na-Verbb. gesintert. Hierbei sollen auf 1 Mol SiO_2 2 Mol CaO u. 1 Mol Al_2O_3 entfallen. Aus dem Sinterprod. wird Na-Aluminat gewonnen. Hierbei soll die Umsetzung eines verhältnismäßig geringen Anteils des Al_2O_3 -haltigen Rohstoffes durch Abrösten mit dem NaCl als Na-Verb. in Ggw. von W.-Dampf durchgeführt werden. Das dabei entstehende Na-Si-Aluminat wird mit genügenden Mengen Al- u. Si-enthaltendem Rohstoff, CaCO_3 u. Abfallauge gemischt, so daß in der Mischung das erforderliche Verhältnis an SiO_2 , CaO u. Al_2O_3 herrscht. Darauf erfolgt die bekannte Aufarbeitung durch Sintern u. Auslaugen. Zeichnung hierfür. (A. P. 2 058 145 vom 27/6. 1934, ausg. 20/10. 1936.) NITZE.

Aluminium Co. of America, Pittsburgh, Pa., übert. von: **Melvin Powell Weigel**, East St. Louis, Ill., V. St. A., *Fortlaufende Auslaugung unter Druck*, z. B. von *Aluminiumoxyd* aus Al-haltigen Stoffen. Die Auslaugung findet in einer Reihe aufeinanderfolgender Stufen bei ständig zunehmendem Druck u. Temp. statt. Darauf wird das Laugeprod. in einer Reihe getrennter Abschnitte bei ständig fallender Temp. u. Druck gekühlt. Die hierbei entwickelten Dämpfe werden unter ihrem Druck gesammelt u.

zum Heizen der ersten Verf.-Stufe benutzt. Vorr. hierzu. (A. P. 2 056 993 vom 3/9. 1931, ausg. 13/10. 1936.) NITZE.

Orazio Rebuffat, Neapel, *Herstellung von reinem Aluminiumoxyd*. Rohbauxit enthaltendes Fe-Oxyd wird durch Vermahlen mit Lösungsm. u. Red.-Stoffen in Ggw. von W., z. B. HCl u. Al bzw. Mg bzw. Zn, freie reduzierende Säuren des S, wie SO₂, von unl. Fe-Verbb., wie Fe₂O₃, befreit, die dabei in l. Verbb. übergehen. (It. P. 294 165 vom 2/12. 1930.) NITZE.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Siemensstadt b. Berlin, übert. von: **Reinhold Reichmann**, Berlin, *Untersuchung von Aluminiumoxyd*. Zur Feststellung des Grades der Rekristallisation von calciniertem Al₂O₃ behandelt man es mit einer wss. Alizarinrotlsg. Völlig in α-Corund umgewandeltes Al₂O₃ wird nicht mehr angefärbt. Die Farbtiefe ist dem Geh. an γ-Corund proportional. (A. P. 2 058 178 vom 3/1. 1933, ausg. 20/10. 1936. D. Prior. 18/11. 1932.) NITZE.

Paul Prior, Frankfurt a. M., *Herstellung von reinem Zinksulfat*, dad. gek., daß man das Zn- oder ZnO-haltige Ausgangsmaterial mit äquivalenten Mengen FeSO₄ gegebenfalls mit MnSO₄, CuSO₄ usw. auf Temp. erhitzt, bei denen die Verbb. zerfallen u. die entsprechenden Metalle oxydiert werden, was aber bei niedrigeren Temp. als die Zers.-Temp. des Zn z. B. zwischen 650 u. 750° geschehen soll. (Tschechosl. P. 51 802 vom 21/3. 1931, ausg. 10/7. 1935. D. Prior. 12/9. 1930.) KAUTZ.

Montecatini Soc. à Generale per l'industria Mineraria ed Agricola, Mailand, *Herstellung von Chromsäure*. Bei der Herst. von CrO₃ aus Cr-Sulfat durch Elektrolyse ohne Anwendung von Diaphragmen wird die Stromdichte an der Kathode 5-mal so hoch gehalten wie an der Anode. Es werden Stromausbeuten von 95% erzielt. Die durch Konz. der Lsg. abgeschiedenen CrO₃-Kristalle werden auf Steinfilterplatten gesammelt. (It. P. 292 502 vom 28/3. 1930.) NITZE.

Montecatini Soc. à Generale per l'industria Mineraria ed Agricola, Mailand, *Herstellung von Chromsäure*. Bei der elektrol. Gewinnung von CrO₃ durch Oxydation von Cr-Sulfat beliebiger Herkunft wird die entstehende CrO₃-Lsg. gleichzeitig durch Stromeinw. konz., u. die sich abscheidenden CrO₃-Kristalle werden auf säurefesten Filtern gesammelt. (It. P. 292 892 vom 28/3. 1930.) NITZE.

Hughes-Mitchell Processes, Incorp., übert. von: **Thomas A. Mitchell**, Denver, Colo., V. St. A., *Behandlung von Zinkerzen*. Fein gemahlene Zn-Erze werden mit einer Lsg. von CaCl₂ u. mit CO₂ umgesetzt. Das entstandene ZnCl₂ wird mit CaS behandelt u. das sich bildende ZnS mit CaO u. Kohle in metall. Zn u. CaS umgesetzt. Letzteres wird in den Arbeitsgang zurückgeführt. Zn wird durch Verdampfen gereinigt u. gegebenenfalls mit Luft zu ZnO oxydiert. (A. P. 2 039 331 vom 5/11. 1934, ausg. 5/5. 1936.) HORN.

Hughes-Mitchell Processes Incorp., übert. von: **Thomas A. Mitchell** und **Royal L. Sessions**, Denver, Colo., V. St. A., *Behandeln von Zinkerzen*. ZnS-haltige Erze werden geröstet. ZnO wird mit H₂SO₄ ausgelaugt u. aus dem ZnSO₄ wird z. B. mit CaCl₂ eine schwache Lsg. von ZnCl₂ gewonnen. Das im Erzurückstand noch enthaltene Zn wird auf trockenem Wege chloriert u. das sich bildende ZnCl₂ mit der vorher gewonnenen schwachen Lsg. von ZnCl₂ ausgelaugt, so daß eine konz. Lsg. entsteht. Diese Lsg. wird mit Hilfe von CaCl₂ u. Ca(OH)₂ u. durch Rösten auf ZnO verarbeitet. (A. P. 2 040 867 vom 31/10. 1932, ausg. 19/5. 1936.) HORN.

Merrimac Chemical Co. Inc., Everett, übert. von: **John F. White**, Somerville, und **William S. Wilson**, Boston, Mass., V. St. A., *Gewinnung von Ferrisulfat*. Eisenspyritschlacke wird mit H₂SO₄ von 35—40° B_e behandelt. Die Rk.-Temp. wird in der Nähe des Kp. gehalten, um H₂S, der durch Rk. von in der Schlacke enthaltenen Verunreinigungen mit H₂SO₄ entsteht, aus der Lsg. auszutreiben, bevor eine nennenswerte Bldg. von Fe₂(SO₄)₃ erfolgt. (A. P. 2 045 625 vom 11/1. 1934, ausg. 30/6. 1936.) HORN.

[russ.] **B. Ja. Merenkow**, Edelsteine, technische und nutzbare Steine. Moskau-Leningrad: Onti 1936. (II, 89 S.) Rbl. 3.75.

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

C. E. Curtis, *Mitteilung über eine neue Trockenpreßentlüftungsvorrichtung*. (J. Amer. ceram. Soc. 19. 316—17. Nov. 1936. Columbus, O., Ohio State Univ., Engng. Exper. Station.) PLATZMANN.

Carl F. Mayer, *Neuzeitliche Trocknungs- und Heizausrüstungen für Fabrikate aus Porzellanemail*. (Enamelist 14. Nr. 1. 27—31. Okt. 1936. Cleveland, O., CARL MAYER Corp. PLATZMANN.)

K. E. Kjolseth, *Elektrische Öfen zur Porzellanemailierung*. Techn. Anforderungen beim Emailieren. Elektr. Öfen (Kammeröfen, kontinuierlich u. halbkontinuierlich arbeitende Öfen). Betriebswerte für kontinuierlich arbeitende Öfen. Brennatmosphäre. Vergleich der Aufwendungen. (Gen. electr. Rev. 39. 479—86. Okt. 1936. Gen. Electr. Co., Ind. Dept.) PLATZMANN.

H. H. Holscher, *Messung und Bedeutung der Emailsichtstärke*. (Vgl. C. 1936. II. 2423.) (J. Amer. ceram. Soc. 19. 298—303. Okt. 1936. Chicago, Ill., Edison Gen. Elect. Appliance Co., Engng. Dept.) PLATZMANN.

R. B. Schaal, *Gießereipraxis und Kontrollmethoden für Gußeisen zur Porzellanemailierung*. I. Rohmaterialien, II. Kupolofen, III. Metallurg. Betrachtungen, IV. Metallograph. Betrachtungen, V. Berechnung der Analyse des Kupolofenerzeugnisses aus der Kupolofencharge, VI. Gießpraxis, VII. Aufbereitung u. Lagerung der Güsse. Ein geeignetes Gußeisen enthält im Durchschnitt: Si 2,65—2,70%, Mn 0,70%, P 0,70—75%, S 0,75%, Gesamt-C 3,55%, gebundener C 0,45%, Graphit 3,10%. (Enamelist 14. Nr. 1. 18—26. 54—58. Okt. 1936.) PLATZMANN.

J. T. Irwin, *Das Beizen von Eisenblech vor der Porzellanemailierung*. Nach Beschreibung der bisher üblichen Verff. des Beizens der Bleche in Säurebädern oder des Glühens bei gleichzeitiger Säureeinw., berichtet Vf. über ein neuartiges elektr. Beizverf., das unter Verwendung von Wechselstrom erfolgt u. den Beizprozeß, der der Entfernung oxydierter Oberflächen u. Schuppenblgd. dient, beschleunigt. Weiter werden die hierauf folgenden Neutralisierverff. mit Soda, Borax u. schwachen alkal. Cyanidlsgg. behandelt. (Metal Clean. Finish. 8. 693—96. Okt. 1936. Cleveland, Ohio, Ferro Enamel Corp.) PLATZMANN.

Vielhäber, *Gase in Emails*. Emails, die transparent erscheinen sollen, müssen völlig durchgeschmolzen werden, da sonst die Transparenz unter der Entw. von Gasen leidet. Vornehmlich kommen hierfür Carbonate u. Fluoride in Betracht, da Nitrate schon bei niederen Temp. zers. u. entfernt werden. (Emailwaren-Ind. 13. 365—66. 1936.) PLATZMANN.

G. H. Spencer-Strong und **James J. Theodore**, *Verzögerte Blasenbildung im Grundemail*. Das Vorhandensein eines Cu-Films führte nicht zu Emailfehlern, sofern nicht andere, Blasenblgd. fördernde Umstände zu verzeichnen waren. Waren solche vorhanden, so wirkte allerdings der Cu-Film erschwerend. Tendenz zur Blasenblgd. wurde festgestellt bei Platten, die mit Stahlsand, der feinen Staub enthielt, abgeblasen worden waren. Weiter war Blasenblgd. bei solchen Platten festzustellen, die in Säuren gebeizt worden waren, welche Teilchen einer Tankauskleidung von Asphalt enthielten. Auch freies Harz im Reinigungsbad verursachte Entstehung von Blasen. Die Verwendung sehr harten W. im Reinigungsbad u. die daraus folgende Ablagerung von unl. Kalkseifen trug ebenfalls zur Blasenblgd. bei. (J. Amer. ceram. Soc. 19. 328—30. Nov. 1936. Baltimore, Porcelain Enamel & Mfg. Co.) PLATZMANN.

J. E. Rosenberg, *Haarrisse in Glasemails*. Die Grundursache der Haarrißblgd. sind Risse im unglasierten Material, die von der Größe und Form des Körpers, von den beim Aufbereiten hineingebrachten Spannungen, von der Aufstellung im Ofen abhängen. Hieraus kann Verziehen resultieren. Aber auch die Emailglasur kann verantwortlich sein. Hier bestimmen die Art der Fritte, die Natur u. Menge des zugefügten Tons, die Feinheit der Mahlung u. die Mühlenzusätze das Maß der Haarrißblgd. (Metal Ind. [New York] 34. 391—92. Okt. 1936. Pittsburgh, Pa., O. HOMMEL Co.) PLATZMANN.

J. Nappée, *Untersuchung über die Entemailierung*. Entemailierung mittels Sandgebläses, HCl, Alkalibäder. Vorschläge zur techn. Durchführung der Verff. (Verre Silicates ind. 4. 147—51. April 1936.) PLATZMANN.

Robert T. Kent, *Die die Wahl von Polierrädern bestimmenden Grundsätze*. (Metal Clean. Finish. 8. 713—18. Okt. 1936.) PLATZMANN.

R. S. Krishnan, *Lichtstreuung in optischen Gläsern*. Zur Aufklärung der Konst. der Gläser zieht Vf. Streulichtmessungen an opt. Gläsern heran. Untersucht wurden 17 Gläser von SCHOTT & Gen. Zunächst wurde ihr Brechungsindex n_D mit einem ZEISS-PULFRICH-Refraktometer gemessen. Die mit einem Doppelbildprisma beobachtete Farbe des Streulichts bei eingestrahlttem weißem Licht wurde beschrieben. Die Gläser zeigten schwache Fluorescenz. Anschließend wurden die drei Depolarisationsfaktoren

ϱ_u , ϱ_v u. ϱ_n für Einstrahlung von unpolarisiertem, senkrecht u. waagrecht polarisiertem Licht, wobei zur Ausschaltung der Fluorescenz ein Orangefilter eingeschaltet wurde, u. die relative Intensität des Streulichts mit einer Photozelle gemessen. ϱ_u u. ϱ_v waren von derselben Größenordnung wie die bei Gasen beobachteten Werte, ϱ_n war aber wesentlich kleiner als 100%, was auf das Vorhandensein von molekularen Komplexen hinweist, die nicht klein gegenüber der Wellenlänge sind. Die Neigung, solche Komplexe zu bilden, wächst mit wachsendem Geh. an sauren Oxyden, vor allem an B_2O_3 , u. nimmt für basischere Gläser ab. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. 3. 211—20. März 1936. Bangalore, Brit. Ind., Indian Inst. Sci., Dep. Physics.) WINKLER.

Josef Hoffmann, *Bestrahlungsveränderungen bei Quarzen und verschiedenen Gläsern*. Natürliche Quarze geben beim Durchstrahlen mit β, γ - oder Röntgenstrahlen häufig Verfärbungen, die selbst bei Quarzen gleicher Fundorte völlig verschieden sein können. Chem. reine, gefällte SiO_2 erleidet jedoch durch keine Bestrahlung irgendwelche Veränderungen. Quarze müssen daher entweder durch Bestrahlung veränderliche Fremdeinschlüsse, oder andere Feinbauverhältnisse als SiO_2 besitzen. — Durch Tempern bei hohen Temp. werden Quarze leichter anfärbbar. Vf. deutet dies durch SiO_2 -Umwandlungen oder Gitterschädigungen, die den Bestrahlungseinfluß zugänglicher machen. — Gläser, deren SiO_2 teilweise durch TiO_2 ersetzt ist, werden nach mehrwöchiger Bestrahlung (β, γ) schokoladenbraun. Scheinbar wird das nur lose im Gitter eingefügte TiO_2 ohne Red. homogen im Glas ausgeschieden (Übereinstimmung mit natürlichem Amethyst). — Vf. schließt auf Hohlräume im Atomnetz der Gläser (bedingt durch unsymm. Tetraederketten), die die Salzkomponenten (Na^+ , K^+ oder Schwermetallsalze) der Gläser einlagern, so daß diese, am eigentlichen Gitter nicht beteiligten Komponenten, Strahlungseinflüssen leichter unterliegen. — Bei ansteigendem Säuregeh. der Gläser ändern sich die durch Strahlung hervorgerufenen Verfärbungen. Vf. deutet dies durch ansteigende Mengen eingelagerte (also nicht dem ursprünglichen Gitter angeschlossene) SiO_2 . Schon bei einfachen Na-Kieselsilicaten oder Na-Borgläsern ist neben der chem. gebundenen Anionenkomponente gel. Oxyd (SiO_2 , B_2O_3) vorhanden. — Bestrahlte Gläser verlieren mit der Zeit ihre Farbe wieder unter Rückumwandlung unter Aussenden von Eigenstrahlung (Luminescenz). Natürliche Quarze verhalten sich anders. — Quarzgläser aus Quarzlampe, die lange Zeit der Bestrahlung ausgesetzt waren, zeigen Braunfärbung durch Si-Ausscheidung, die durch H_2 -Entw. mit Laugen mikrochem. festgestellt wurde (durch Gitterabbau werden die so behandelten, auch die mit Ra-Strahlen bestrahlten Quarzgläser allmählich entartet). Der Atomnetzabbau wird durch stufenweise Loslg. der O-Atome aus den Tetraederbindungen gedacht unter Zurücklassung freier Si-Bindungsstellen, so daß als Endglied dieses Abbaues freies Si auftritt. (Glastechn. Ber. 14. 281—86. Aug. 1936. Wien, Technolog. Gewerbemuseum, Chem. Inst.) MECKB.

Josef Hoffmann, *Lichtchemische Veränderungen der Manganlinsen*. Vf. berichtet über Bestrahlungsergebnisse Mn-haltiger Gläser. Die Lichtempfindlichkeit der Manganlinsen für sämtliche Lichtarten wird einmal auf die Stellung von Mn im period. System, sodann auf die valenzengesätt. Form des MnO-Mol., das in die Gitterhöhlen (vgl. vorst. Ref.) der Mn-Silicatgläser eingelagert ist, zurückgeführt. Nur wo die Mn^{II} -Form durch reduzierende Erweichung der Gläser erhalten wird, resultieren gelbliche Gläser, die bei Bestrahlung Farbumschlag nach Rot u. Blau erleiden. Die verschiedene Färbung der oxydierend erschmolzenen Mn^{IV} -Gläser u. der reduzierend erhaltenen Mn^{IV} -Gläser beruht scheinbar darauf, daß beide Vorgänge nicht über genau die gleichen Phasen laufen. Mn^{II} -Verb., die nicht eingebettet sind, bleiben bei Bestrahlung im allgemeinen widerstandsfähig. Die gelben Fe-Mn-Ketten bleiben ebenfalls beständig, rote Färbungen gehen auf Mn_2O_3 -Ionen, blaue auf Mn_3O_4 -Ionen zurück. Die violette Bestrahlungsfärbung der Mn-gedeckten Weißgläser wird hervorgerufen 1. durch Abbau der gelben Fe_2O_3 -Ionen gegen blaue FeO-Ionen u. 2. durch Oxydation der MnO-Formen $\rightarrow Mn_2O_3$ rot u. Mn_3O_4 blau. Die Oxydation der in den Gitterhöhlen eingelagerten MnO-Moll. ist möglich, 1. durch mitinkludierten O_2 , 2. durch Luft- O_2 bei oberflächlichen Färbungsvorgängen. 3. durch O_2 , der durch den Vorgang $Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$ innerhalb der Gläser frei wird. (Mitbeweisend hierfür ist, daß Mn-gedckte Weißgläser, unter Luftausschluß bestrahlt, nur schwächer angefärbt werden, d. h. der zur Oxydation erforderliche O_2 muß aus dem Inneren des Glases stammen. Solche unter Luftausschluß bestrahlte Gläser bleiben massenkonstant, während an der Luft bestrahlte vor, während u. nach der Bestrahlung Gewichtsschwankungen zeigen. Während der Bestrahlung ist das Gewicht meist größer als bei Erreichung des Sattwertes. (Stärkster Verfärbungsgrad.) Die roten Bestrahlungsphasen werden rasch, die vio-

letten nur langsam erreicht, so daß erstere auf einen Oxydationsvorgang, letztere auf langsamer verlaufenden Abbau zurückzuführen sind. Vf. gibt für den Vorgang der Bestrahlungsänderung → violett zwei Teilstufen an: 1. $2\text{MnO} + \text{O} = \text{Mn}_2\text{O}_3$ rot (einleitende Oxydation), 2. $3\text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{O} = 2\text{Mn}_3\text{O}_4$, blau (Abbauvorgang noch vor Erreichung des Bestrahlungssättwertes). (Sprechsaal Keram., Glas, Email 69. 534 bis 536. 10/9. 1936.)

MECKBACH.

J. W. Komarow, *Die spektrographische Bestimmung des Chroms in optischen Gläsern*. Nach einer spektrograph. Methode wurden Cr-Bestst. an einer Reihe von opt. Gläsern des Werkes „Leningrad“ durchgeführt, wobei das Glas vorher mit HF behandelt wurde. Es zeigte sich, in Analogie mit den von DEMKINA auf spektrophotometr. Wege erhaltenen Ergebnissen, daß die Farbe u. die Lichtabsorption auch vom Cr-Geh. abhängig ist. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.]: *Chimitscheski Shurnal*. Sser. B. *Shurnal prikladnoi Chimii*] 8. 543—46. 1935.)

KLEVER.

K. Weber, *Über die Temperaturabhängigkeit der Absorption von Filtergläsern*. Die Durchlässigkeit roter Filtergläser ist von deren Temp. abhängig. Vf. hat gefunden, daß bei einer 20 Min. dauernden Bestrahlung mittels einer 200-Wattlampe aus 15 cm Entfernung die Durchlässigkeit des SCHOTT-Filterglases RG 2 um 30% abnimmt, u. zwar infolge seiner Erwärmung. Die Durchlässigkeit steht in linearer Abhängigkeit zur Temp. (Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. 35. 193—96. Aug. 1936. Agram [Zagreb], Univ., Phys.-chem. Inst.)

RÖLL.

R. L. Müller und C. V. Weinstein, *Untersuchung der Lösungsgeschwindigkeit von Alkaliborgläsern*. Messungen der Löslichkeit u. der Auflösungs geschwindigkeit von Alkaliboratgläsern (Alkali = Li, Na, K, Rb u. Cs) in verschiedenen Zuss. bei 100° ergeben bei allen Gläsern den schon bei dem System $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ beobachteten steilen Abfall der Lösungsgeschwindigkeit bei einem Molenbruch von $q \cong 0,12$, wobei unter Molenbruch die Werte des $\text{Me}_2\text{B}_4\text{O}_7$ verstanden sind. Mit fallender Vers.-Temp. verschiebt sich dieser Sprung der Lösungsgeschwindigkeit nach der Seite der kleineren Alkalikonz. hin. Weiter wurde untersucht die Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit von der Rührgeschwindigkeit. (*Acta physicochim. URSS* 3. 465—502. 1935.)

GOTTFRIED.

John H. Thomas, *Glasgespinst*. Besprechung der auffallenden Erhöhung der relativen Reißfestigkeit des Glasfadens mit abnehmendem Durchmesser u. der Methoden zu ihrer Best. Kurzer Hinweis auf die industrielle Verwendung von Glasgespinst. (*Glass Ind.* 17. 295—96. Sept. 1936. Owen, Illinois Glass Co.)

RÖLL.

R. E. Grim und R. H. Bray, *Die mineralische Konstitution verschiedener keramischer Tone*. Die mineral. Konst. verschiedenartiger Tone wurde mit opt., analyt. u. röntgenograph. Methoden bestimmt, nachdem vorher durch Zentrifugieren Zerlegung in die einzelnen Kornfraktionen erfolgt war. Auf diese Weise war es möglich, die mineral. Zus. der feinsten Fraktionen zu ermitteln u. zwar der sog. kolloiden Fraktionen. Mit Ausnahme von Diaspor war jeder der untersuchten Tone aus einem oder mehreren Mineralien der Tongruppe zusammengesetzt. Unter diesen sind als wichtigste zu nennen: Kaolinit, Beidellit, Montmorillonit u. ein sericitähnlicher Glimmer. Auf Grund der ermittelten Werte konnte man die Verteilung der Tonmineralien in den einzelnen Arten wie Fraktionen feststellen. Die Beziehungen zwischen mineral. Tonkonst. u. den physikal. Eigg. werden kurz erörtert. Endlich werden Bestst. der Basenaustauschfähigkeit beigebracht u. deren Bedeutung zur mineral. Zus. u. zu den physikal. Eigg. erörtert. (*J. Amer. ceram. Soc.* 19. 307—15. Nov. 1936.)

PLATZMANN.

R. E. Grim, R. H. Bray und W. F. Bradley, *Die Konstitution von Binde-tonen und ihr Einfluß auf die Bindeeigenschaften*. Tone setzen sich aus einem Mineral oder deren mehreren, als Tonmineralien bekannten Stoffen zusammen, die im wesentlichen aus Aluminiumhydroxylsilicaten in Verb. mit Alkalien oder Erdalkalien bestehen. Die verschiedenen Tone weichen untereinander ab im Charakter u. in dem relativen Geh. an Tonmineralien. Tone von gleicher äußerer Erscheinung u. gleicher Korngrößenverteilung besitzen hinsichtlich Bindekraft, Beständigkeit usw. verschiedene physikal. Eigg., sofern sie aus verschiedenen Tonmineralien zusammengesetzt sind. Es ist aus diesem Grunde unmöglich, eine Reihe willkürlicher Prüfverf. für sämtliche Tone unabhängig von ihrer mineral. Zus. festzulegen. Vornehmlich aus Beidellit u. Montmorillonit zusammengesetzte Tone besitzen höhere Rohdruckfestigkeit, höheren optima-len Feuchtigkeitsgeh. u. bessere Beständigkeitseigg. als andere Tonmineralien. Auf der Grundlage der Beziehungen zwischen mineral. Zus. u. den Bindeeigg. ist es an-gängig, aus der mineral. Zus. mit hinlänglicher Genauigkeit die Bindeeigg. eines ge-

gebenen Tons vorauszusagen. Da die chem. Zus. der Tonmineralien sich sehr ähnelt, ist gewöhnlich die Analyse nicht ausreichend, um die mineral. Zus. festzulegen; sie muß vielmehr durch eine petrograph. Unters. ergänzt werden. Tone mit starker Basenaustauschfähigkeit besitzen im allgemeinen hohe Bindefestigkeit. Die Beziehungen zwischen beiden Werten ist indessen nicht genau, da sie auch von der Korngröße u. der Identität der austauschbaren Base im Ton abhängen. Die physikal. Eigg. schwanken mit der Art des austauschbaren Ions (Na, Ca, H). Dieses ist besonders für Beidellit u. Montmorillonit bedeutsam, da andere Tonmineralien nur geringe oder gar keine Basenaustauschfähigkeit besitzen. Bei erhöhten Temp. werden die Tonstoffe in andere umgewandelt, die andere physikal. Eigg. besitzen u. daher nicht mehr die Plastizität, Rohfestigkeit usw. der in ihnen enthaltenen Materialien liefern. Da eine bestimmte Wärmemenge verschiedene Tonmineralien in verschiedenem Umfang beeinflußt, so hängt die Zus. eines Bindetons von seiner mineral. Konst. ab. (Trans. Amer. Foundrymen's Ass. 7. 211—28. Okt. 1936.) PLATZMANN.

—, *Der Einfluß der Entlüftung in der Tonwarenfabrikation.* Die in der Grobkeramik bewährte Entlüftung des Tons ist auch in der Feinkeramik am Platze, da bei gleicher Tonmenge festere Ware resultiert oder aber ein gleich festes Fabrikat mit weniger Ton, also dünner, erzielt werden kann. Mit höherem Vakuum wird bessere Bildsamkeit des Tons erreicht. Der Einfluß auf die Brennzeit u. -höhe ist unwesentlich. Weiter wird die Einw. des Entlüftens auf das Trocknen besprochen. (Ceram. Ind. 27. 334—36. Nov. 1936.) PLATZMANN.

C. U. Karnes, *Der Einfluß des Gasvolumens auf das schnelle Erhitzen von Tonwaren.* Je größer das Gasvolumen ist, um so schneller erfolgt das Erhitzen. Um solches zu erreichen, ist auf richtige Konstruktion von Ofen u. Zügen sowie angepaßten Zug zu achten. (Brick Clay Rec. 89. 193—94. Nov. 1936.) PLATZMANN.

C. Goria und **G. Venturillo**, *Über die Wiederherstellung der Plastizität bei geblühten Tonen.* An drei verschiedenen Tonen werden folgende Unters. durchgeführt: Nach Glühen bei 800, 900, 1000 u. 1100° werden die Proben einer Druckbelastung bis zum Bruch ausgesetzt, im Achatmörser fein gemahlen u. in Suspension mit W. (ca. 2 g/l) homogenisiert, etwa 1/2 Stde. stehengelassen, zentrifugiert u. nochmals homogenisiert. Bei zwei Tonen erhält man im Endprod. plast. u. mechan. Eigg., die denen des Ausgangsmaterials ähneln; der dritte Ton ergibt feine, aber nicht lamellare Teilchen, die beim Trocknen in Pulver zerfallen. Die Wiederherst. der Plastizität scheint an drei Faktoren gebunden zu sein: die Teilchenfeinheit, die lamellare Struktur u. eine äußere gelatinöse Schicht. (Chim. e Ind. [Milano] 18. 453—56. Sept. 1936. Turin, Techn. Hochsch., Inst. f. allg. u. angew. Chemie.) R. K. MÜLLER.

A. T. Shak (Jack), *Forschungs- und Versuchsarbeiten der Werke von „Spezial“ auf dem Gebiete der feuerfesten Erzeugnisse.* Unters. über die Haltbarkeit von Gewölbem u. Wänden von 8- u. 15-t-Elektroöfen bei Verwendung von n. feuerfesten u. Magnesitsteinen. (Spezialstahl [russ.: Katschestvonnaja Stal] 4. Nr. 5. 58—59. 1936.) HOCHST.

R. A. Heindl und **L. E. Mong**, *Youngs Elastizitätsmodul, Festigkeit und Dehnung feuerfester Stoffe in Spannung.* An folgenden Materialien, die sich in Spannung befanden, wurden der YOUNGSche Elastizitätsmodul, die Festigkeit u. die Dehnung bei gewöhnlichen Temp. bestimmt: 16 verschiedene Chamottesteine mit starken Unterschieden im SiO₂-Geh. u. mit Repräsentierung des Trockenpreß-, Dickschlamm- u. Handformverf., weiter je eine Probe von Silicastein, Chromit, Forsterit, 60 u. 80% Al₂O₃ enthaltende Steine u. Mullit. Es wurden Vergleiche der Zugfestigkeit parallel zur Längsseite (22,8 cm) mit der parallel zur Querseite (11,4 cm) vorgenommen. Der Einfluß der Methoden des Einsetzens der Steine in den Ofen während des Brands, der Belastung während des Brands u. des Gewichts der Steine auf die Zugfestigkeiten der Chamottesteine wurde untersucht. (J. Res. nat. Bur. Standards 17. 463—82. Sept. 1936. Washington, Bur. Standards.) PLATZMANN.

Vlad. Škola, *Über den Zerfall der Mullitphase beim Glühen.* Ausführlichere Wiedergabe der C. 1935. II. 3144 referierten Arbeit. (Skláfské Rozhledy 13. 23—29. 35—39. 52—56. 71—74. 1936. Hrušov.) R. K. MÜLLER.

R. Klesper, *Das Brennen feuerfester Steine.* Einw. des Brandes auf die Eigg. der feuerfesten Steine. Betrieb von gasbeheizten Ringöfen. Maßnahmen zur Erzielung einer gleichmäßigen Beheizung, insbesondere in der Zuführung des Gases. Betriebsmäßige Überwachung u. die dazu notwendigen Aufzeichnungen. Die Zugverhältnisse u. ihre Störungsursachen. (Feuerungstechn. 24. 174—79. 25/10. 1936.) PLATZMANN.

Friedrich Lipinski, *Über die Trocknung keramischer Formkörper*. Vf. schlägt vor, die Trocknung von dem Feuchtigkeitsgeh. der Luft dadurch unabhängig zu machen, daß man die Luft wasserabsorbierende Filter (Branntkalk, Silicagel usw.) passieren läßt. (Keram. Rdsh. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email 44. 523—25. Tonind.-Ztg. 60. 1096—98. 1936.) PLATZMANN.

Fred A. Harvey und **Raymond E. Birch**, *Mullitentwicklung bei hochbeanspruchten Schamottesteinen*. Es wurden Proben von hochwertigen Schamottesteinen auf S.K. 11, 13 u. 18 erhitzt, um die Menge an gebildetem Mullit zu bestimmen. Beim Vergleich der Röntgenogramme mit Standardproben, die 40, 50 u. 60% Mullit enthielten, ergab sich, daß die Proben durchweg 50% Mullit aufwiesen. Bei der petrograph. Unters. fanden sich deutliche Mullitkristalle in den auf S.K. 18 erhitzten Proben, während bei den auf S.K. 11 erhitzten keine Kristalle feststellbar waren. Es wurde gefolgert, daß beim Erhitzen über S.K. 11 hinaus die Größe der Mullitkristalle zunimmt, die Gesamtmenge an vorhandenem Mullit aber unverändert bleibt. (J. Amer. ceram. Soc. 19. 322—27. Nov. 1936. Pittsburgh, Penn., Harbison-Walker Refractories Co.) PLATZMANN.

Oliver Bowles und **B. H. Stoddard**, *Glimmer*. (Vgl. hierzu HORTON u. STODDARD, C. 1936. I. 4346.) Bericht 1935. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1936. 1037—46.) PANGRITZ.

Oliver Bowles und **B. H. Stoddard**, *Asbest*. (Vgl. hierzu C. 1936. I. 4057.) Bericht 1935. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1936. 989 bis 995.) PANGRITZ.

H. Jordan, *Neuerungen beim Brennen von Zement*. I. An Hand der wichtigeren, im Jahre 1935 erteilten einschlägigen deutschen Reichspatente wird der Stand der Technik beim Brennen von Zement beschrieben. Neuere Verff. zur Schlamm-trocknung mit Hilfe der Abwärme der Drehöfen sind ausführlich behandelt. (Zement 25. 773—77. 5/11. 1936.) ELSNER v. GRONOW.

W. I. Sserdjukow, *Die Produktivität von Portlandzementdrehöfen*. (Trans. Inst. chem. Technol. Ivanovo [USSR] [russ.: Trudy Iwanowskogo chimiko-technologitscheskogo Instituta] 1. 110—15. 1935.) SCHÖNFELD.

T. Yoshii, *Der Ansatzring in Theorie und Praxis*. In den für die Herst. von Portlandzement benutzten Drehrohröfen setzt sich häufig das Brenngut als ringförmige Zone am Ofenfutter fest. Diese Erscheinung tritt besonders häufig auf, wenn die Schwankungen der flüchtigen Bestandteile der Kohle größer als 20% werden, wenn der Ofen einen kleinen Durchmesser besitzt u. wenn der Zement einen niedrigen Silicatmodul oder einen hohen hydraul. Modul besitzt. Ist der Restkalk-Kieselsäuremodul über 3,20, so trat bei Vers.-Bränden Ringldg. ein. In der Ringzone beträgt die Temp. des Rohmehls 800—900°, die Temp. der Innenwand des Ofens 1000—1100°, die Gastemp. 1280—1330°. Ist der Geh. an Alkalien im Rohmehl hoch, so wird die Ansatzldg. durch Angriff des Ofenfutters erleichtert. Fällt der Ansatzring im Drehofen nicht von selbst ab, was häufig infolge der Umwandlung des β -2 CaO·SiO₂ in die γ -Modifikation eintritt, so wird er mit Spießen abgestoßen. Zur Kühlung werden diese Spieße mit W. durchströmt, wobei die Zertrümmerung des Ringes durch therm. Spannungen begünstigt wird. — Die Entfernung des Schlammringes in Naßöfen geschieht meist durch den Einbau von Ketten. (Zement 25. 727—32. 15/10. 1936.) ELSNER v. GRON.

H. Elsner v. Gronow, *Thermochemische Grundlagen für die Herstellung der Zemente*. Die Unterss. am Kaiser-Wilhelm-Inst. für Silicatforschung über das Thema werden zusammengefaßt dargestellt. Sie betrafen zunächst die Messung der spezif. Wärmen der Rohstoffe bei der Portlandzementherst. sowie die der Klinkermineralien u. des Portlandzementklinkers von 20° bis zur Sintertemp. Aus den spezif. Wärmen der Klinkermineralien wird die der Zemente berechnet. Weiter wurden experimentell die wichtigsten Wärmetönungen, die beim Zementbrennen auftreten, bestimmt. Als erstes wird hierunter die Best. des endothermen Effekts der Kalksteinentwässerung bei 970° behandelt. Gegenüber bisher in der Literatur vorhandenen Angaben wurde der hierfür notwendige Wärmebetrag, der grundlegende Bedeutung besitzt, richtiggestellt. Als zweites ist der endotherme Effekt des Austreibens des W. aus dem Kaolinitmolekül bzw. aus dem Ton des Rohmehls erörtert worden. Die Umrechnung dieses bei Zimmertemp. oder wenig erhöhter Temp. in Flußsäure ermittelten Wertes auf 450° mit Hilfe der spezif. Wärmen der Komponenten erfolgt als Differenz der Lsg.-Wärmen von Kaolin u. Metakaolin. Hierauf wird die Best. des exothermen Effekts bei der Bldg. des Klinkers aus Ton u. Kalkstein u. aus Kalkstein u. Hochofenschlacke erörtert. Die

Berechnung des exothermen Effekts erfolgt aus der chem. Bruttoanalyse des fertigen Klinkers u. aus seiner mineral. Zus. Endlich werden in dieser Rubrik die für die Bldg. der Sinterschmelze erforderlichen Wärmemengen bei hoher Temp. behandelt. Aus den gewonnenen Werten wird eine vollständige Wärmebilanz für das Brennen von Zement aufgestellt. (Zement 25. 437—42. 453—58. 25/6. 1936.) PLATZMANN.

H. Elsner v. Gronow und O. F. Honus, *Zur Thermochemie der Zemente*. Ergänzungen zur vorst. ref. Arbeit. Berechnung der Wärmetönung für die Rk. $\text{Ca} + \text{O} = \text{CaO}$. Über Rk.-Drucke u. Wärmetönungen bei der Vereinigung von 2 Mol. CaSO_4 bzw. CaCO_3 mit 1 Mol. Sillimanit, Andalusit, Kyanit zu Gehlenit. Erörterung des exothermen Effekts für den Übergang bei 500° entwässerten Kaolinitis in die freien Oxide, der bei 950° das Maximum der Rk.-Geschwindigkeit aufweist. (Zement 25. 812—14. 19/11. 1936.) PLATZMANN.

A. I. Korschunowa, *Die exotherme Reaktion der Puzzolanportlandzemente*. (Vorl. Mitt.) Wird die Erhärzungswärme von Portlandzement ohne Zusatz = 100 gesetzt, dann nimmt diejenige von Portlandzement mit Zusatz von 30% Kieselgur innerhalb von 3 Monaten von 67 auf ca. 100 zu, während diejenige von Portlandzement mit 50% Traß innerhalb der gleichen Zeit konstant ca. 80 beträgt. Bei einem untersuchten Puzzolanportlandzement nimmt auch mit der Zeit die Annäherung an die Erhärzungswärme des reinen Portlandzements zu. Die Unterss. von BOGUE u. LERCH (C. 1934. II. 2731) werden krit. geprüft. Die überschüssige Wärmeentw. wird auf tiefergehende Hydrolyse der Silicatverb. des Portlandzements u. Absorption u. Bindung von CaO durch SiO_2 zurückgeführt. (Zement [russ.: Zement] 4. Nr. 7. 25—29. Juli 1936.) R. K. MÜLLER.

W. M. Leshojew und A. I. Krjagowa, *Die Krystallisation von kolloiden Neubildungen in erhärtendem Zement*. Um den Einfluß des frischen Gels auszuschalten, wird ein Zementpulver verwendet, das vollständig durch ein Sieb mit 4900 Maschen/qcm hindurchgeht; die feinsten Teilchen werden durch Zentrifugieren entfernt. Der Erhärzungsvorgang wird durch Beobachtung der Mikrostruktur der beim Zentrifugieren erhaltenen verschiedenen Schichten verfolgt. In der oberen Schicht wird nach 24 Std. ein dichtes nichtpolarisierendes Gel mit einzelnen Kalkhydratkrystallen beobachtet, die in der unteren Schicht in größerer Zahl auftreten. Nach 10 Tagen zeigt die obere Schicht feinkörnige, nicht mehr gelartige Struktur; die Körner bestehen aus hydratisiertem Ca-Silicat, daneben tritt in geringerer Menge Kalkhydrat auf. Aus der verhältnismäßig schnellen Krystallisation des neugebildeten Gels ergibt sich die Forderung, zur Beschleunigung der Erhärzung die Hydrolyse des Zements u. die Krystallisation des neugebildeten Gels zu beschleunigen, was z. B. durch Einführung von Krystallisationszentren geschehen kann. (Zement [russ.: Zement] 4. Nr. 7. 46—48. Juli 1936.) R. K. MÜLLER.

W. N. Grifzew und J. J. Kornilowitsch, *Über die Ungleichmäßigkeit der Volumenänderung*. Als Hauptursache für das Auftreten von unregelmäßigen Vol.-Änderungen beim Puzzolan-Portlandzement wird Ggw. von freiem Kalk in totgebrannter Form erkannt, der offenbar bei der Zementbldg. Verzögerungen im Ablöschen erleidet. Auch die Erhöhung des Sättigungskoeff. der Klinker entspricht der Erhöhung ihres Geh. an totgebranntem CaO . Der ungleichmäßigen Vol.-Änderung geht parallel eine Ungleichmäßigkeit der mechan. Festigkeitseigg. Bei 1- u. 2-tägigem Lagern in feuchter Atmosphäre verschwindet die ungleichmäßige Vol.-Änderung weitgehend oder völlig. (Zement [russ.: Zement] 4. Nr. 7. 6—13. Juli 1936.) R. K. MÜLLER.

B. G. Skramtajew, L. I. Panfilowa und P. F. Schubenkina, *Zur Frage des Zusatzes von Salzen zum Zement*. Ein Zusatz von NaCl bewirkt eine geringfügige Beschleunigung der Erhärzung innerhalb der ersten Erhärstufen, später ist jedoch eine Herabsetzung der Festigkeitseigg. zu beobachten. Der Beginn des Abbindens wird durch den Zusatz beschleunigt, das Ende verzögert. Je geringer der NaCl -Zusatz ist, desto später tritt die Verschlechterung der Festigkeit ein. Bei im Winter ausgeführten Betonarbeiten ist der Zusatz von NaCl unbedingt zu vermeiden. — Auch bei Zusatz von CaCl_2 wird unter n. Lagerungsbedingungen nach 23 Tagen eine Herabsetzung der Festigkeit gefunden. Nur bei Zusatz unmittelbar vor dem Anmachen wird die Druckfestigkeit erhöht, in geringerem Maße auch bei Aufbewahrung des Zementgemisches in geschlossener Flasche. (Zement [russ.: Zement] 4. Nr. 9. 19—21. Sept. 1936.) R. K. MÜLLER.

H. E. Schwiete, *Versuche zur Entwicklung von Straßenbauzementen*. (Vgl. C. 1936. II. 3457.) Der Geh. einiger Portlandzementklinker an den 5 wichtigsten Klinkermineralien C_2S , C_3S , C_4AF , C_3A u. MgO wird nach BOGUE berechnet u. mit den Werten verglichen, die mit der LEAschen Berechnungsweise erhalten werden. Zemente mit einem Tonerde-

modul über 1,7 ergeben bei der korrekten Berechnung nach LEA einen höheren Geh. an C₃S im Klinker, weil das inkongruent schmelzende C₃A bei hohen Temp. einen Teil seines Kalkes zur Überführung von C₂S in C₃S hergibt unter Bldg. von C₅A₃. Der Geh. an Sinterschmelze im Klinker bei 1400° wird für 3 prakt. alkalifreie Klinker mit MgO-Gehh. von 1%₀ zu 25,7—30,3%₀ berechnet. Wurden einem Klinker, der 58,9%₀ C₃S, 17,6%₀ C₂S, 9,1%₀ C₃A, 3,4%₀ C₅A₃ u. 7,7%₀ C₄AF enthält, 1,5%₀ Fe₂O₃ zugesetzt, so änderte sich sein Mineralbestand auf die folgenden Beträge: 51,7%₀ C₃S, 22,1%₀ C₂S, 10,3%₀ C₃A, 0,7%₀ C₅A₃ u. 12,2%₀ C₄AF. Der %-Geh. an Schmelze im Klinker stieg dabei von 27,0%₀ auf 29,9%₀. In 6 weiteren Beispielen sind noch die Veränderungen des Mineralbestandes in einem Klinker mitgeteilt, wenn dessen Zus. durch gleichzeitigen Zusatz von CaO u. SiO₂ oder Wegnahme von Al₂O₃ verändert wird. Im Großbetrieb durchgeführte Vers.-Brände verschiedener Portlandzemente, deren Geh. an C₃S zwischen 53,7 u. 70,8%₀ schwankte, so daß also ausgesprochene Silicatzemente nicht in die Unters. einbezogen wurden, ergaben eine Zunahme der Festigkeiten u. Abnahme des Schwindmaßes mit steigendem C₃S-Geh. Der in einem Ofen mit Abhitzekegel gebrannte Klinker enthielt keinen freien Kalk, die gleiche Rohmischung in einem direkt an die Esse angeschlossenen Ofen aber 0,5—0,6%₀, so daß dem Verlauf der Temp. in der zum Brennen des Zements benutzten Maschine (Drehofen) ein Einfluß auf den Mineralbestand im Klinker zuzuschreiben ist. Die Unters. der Abhängigkeit der Festigkeiten, Schwindung u. elast. Eig. eines Portlandzements von der Mahlfeinheit lehrt, daß bis zu 19%₀ Rückstand auf dem 4900-Maschensieb die Abnahme der Schwindung größer sein kann als die Abnahme der Festigkeit nach 28 Tagen kombinierter Lagerung. — Für die Verbesserung von Straßenbauementen empfohlene Zusätze, die im wesentlichen aus inertem Steinmehl bestanden, erwiesen sich trotz viel höheren Preises als minderwertig im Vergleich zu den n. Portlandzementen. (Zement 25. 791—98. 12/11. 1936.) GRON.

P. P. Budnikow und W. K. Gusew, *Der Einfluß der verschiedenen Gipsmodifikationen auf Schlackenportlandzement*. (Zement [russ.: Zement] 4. Nr. 7. 34—40. Juli 1936. — C. 1936. II. 3343.) R. K. MÜLLER.

Harlan H. Edwards, *Eigenschaften von Bauwerksbeton nach kurzen Erhärungszeiten*. Dieser Sammelbericht des Ausschusses Nr. 107 des U.S.A.-Instituts für Betonforschung gibt einen Überblick über Erfahrungen der letzten Jahre, die wesentliche Abweichungen der Festigkeiten in Betonbauwerken von den Festigkeiten der gleichzeitig hergestellten Probekörper, die normgemäß behandelt wurden, betreffen. Bei der Verdichtung weichen Betons von Hand bei Hochbauten werden häufig wesentlich geringere Festigkeiten erzielt, als durch die gesondert hergestellten Probezylinder aus Beton nachgewiesen werden. Bei der Verdichtung erdfeuchter Mischungen durch Rütteln sind diese Abweichungen von den Prüffestigkeiten geringer. Die Festigkeit des Betons u. seine Eig., auf Feuchtigkeitsschwankungen durch Raumänderungen zu antworten, sind stark von der Art u. Dauer der anfänglichen Feuchthaltung abhängig. Da in U.S.A. der frische Straßenbeton häufig durch bitumenhaltige schwarze Anstriche gegen W-Verluste geschützt wird, steigt die Temp. der Betonoberfläche im Sommer häufig um 40°; dieses starke Temp.-Gefälle im Beton verursacht die schlechte Übereinstimmung mit den Festigkeiten der gesondert hergestellten Probekörper. Die gleiche Wrkg. kann Behandlung der Betonoberfläche mit CaCl₂-Lsgg. oder Wasserglas haben. Der Güteprüfung des Betons durch Entnahme von Bohrkernen aus dem fertigen Bauwerk, die häufig höhere Festigkeiten als gesondert hergestellte Prüfkörper aufweisen, wird der Vorzug gegeben, da nunmehr in dem App. nach HOWARD eine billige Bohrmaschine zur Entnahme von Proben zur Verfügung steht. (J. Amer. Concrete Inst. 8. 41—64. Sept./Okt. 1936.) ELSNER v. GRONOW.

Fritz Weise, *Versuche mit Betonzusatzmitteln (Mörteldichtungsmittel)*. Die Beurteilung von Mörteldichtungsmitteln darf nicht allein auf Grund der chem. Zus. erfolgen, sondern vor allem durch Vers., die die prakt. Wrkg. der Zusatzmittel deutlich erkennen lassen. Mitteilungen über das an der techn. Hochschule Stuttgart übliche Prüfverf. mit Vers.-Ergebnissen. (Zement 25. 459—61. 2/7. 1936. Stuttgart, Materialprüfungsamt Techn. Hochsch.) PLATZMANN.

Edward W. Scripture, *Metallische Zuschlagstoffe für Betonfußböden*. Der Abnutzungswiderstand von Betonoberflächen wurde gemessen, in die je qm 0,2—0,5 kg Eisenpulver zur Erhöhung der Verschleißfestigkeit eingestreut u. durch Einstampfen u. Glätten eingebracht wurde. Die günstigsten Ergebnisse erhält man mit nicht zu fettem Mörtel oder Beton, der wenig W. enthält u. durch Vibration verdichtet wird,

so daß Schwindrisse nicht auftreten. (J. Amer. Concrete Inst. 8. 17—27. Sept./Okt. 1936.)

ELSNER V. GRONOW.

H. W. Gonell, *Schutz von Bauwerken aus Beton gegen angreifende Wässer und Böden*. Gute Zus. des Betons u. Bitumenanstriche oder ein Bekleben des Betons mit Dichtungsbahnen werden als Gegenmittel gegen die aggressiven Wässer empfohlen. (Vedag-Buch 9. 39—46. 1936.)

ELSNER V. GRONOW.

Nitzsche, *Bariumcarbonat als Betonschutzmittel gegen sulfathaltige Wässer*. (Vgl. C. 1936. II. 675. 1996. 3170.) Abschließende Entgegnung an JORDT. (Tonind.-Ztg. 60. 1066. 26/10. 1936.)

PLATZMANN.

Annemarie Schmölder, *Zur Entstehung der Verwitterungsskulpturen an Bausteinen*. Nach Mitteilung der Beobachtungs- u. Analysenergebnisse am Wiener Arsenal, an der Kaiserpfalz Goslar, am Tempelherrenhaus im Park zu Weimar, an den Ruinen der Klosterkirche Zsambek (Ungarn) sowie an den Pfeilern u. Stützmauern des Eisenbahndurchlasses Goslar-Oker (km 11,558) wird die Rolle der leicht löslichen Salze bei der Bausteinverwitterung unter gleichzeitiger Auswertung der vorliegenden Literatur diskutiert. Abschließend werden die anderen neben den bei Auskrystallisation u. Phasenwechsel von Salzen zur Wrkg. kommenden Druckkräften, möglichen Verwitterungsfaktoren diskutiert. (Chem. d. Erde 10. 479—520. 1936. Wien, Techn. Hochschule, Inst. Mineralogie u. Baustoffkunde II, Prüfstand für Baustoffverwitterung.)

PLATZMANN.

Albert Vasel, *Die gleichzeitige Bestimmung von Kaolin und Ton in Feldspatresten (Stalliten)*. Die Best. von Kaolin neben Ton in Feldspatresten beruht auf einer Laugenbeständigkeitsprüfung gebrannter Materialien, da nach dem Brande der Kaolin ein anderes Verh. lösender NaOH gegenüber zeigt als der Ton. Aus dem Ton entsteht nach dem Brande Metaton, aus dem Kaolin Mullit u. freie Kieselsäure. Liegt reiner Ton vor, so entspricht die Laugenbeständigkeit dem erzeugten Metaton ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$), bei reinem Kaolin hingegen dem entstandenen Mullit ($3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$). Im letzteren Falle tritt also eine Verminderung der Laugenbeständigkeit um das durch die Natronlauge herausgel. SiO_2 ein. Hieraus kann rechner. auf die Menge des im Rohstoff vorhandenen Kaolins geschlossen werden. (Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email. 44. 559—60. 19/11. 1936.)

PLATZMANN.

S. M. Rojak und E. N. Nagerowa, *Bestimmung des CaCO_3 -Gehaltes in „Schwarzmehl“*. Für die Analyse von „Schwarzmehl“ (Zementrohgemisch mit Kohle zusammen vermahlen), das in Preßlingen in automat. Schachtöfen gebrannt wird, schlagen Vff. eine Kombination der titrimetr. Best. des CaCO_3 -Geh. mit der Best. des Glühverlustes (A) vor, welch letzterer sich aus der CO_2 -Abgabe (B) u. den verbrennlichen Anteilen (C) zusammensetzt. Der Kohlegeh. (D) des Schwarzmehls ergibt sich aus dem Geh. der verwendeten Kohle an verbrennlichen Anteilen (C_1) nach $C = A - B$ u. $D = 100 \cdot C/C_1$ wobei C_1 als (100 — Asche) bestimmt wird. (Zement [russ.: Zement] 4. Nr. 9. 26—27. Sept. 1936.)

R. K. MÜLLER.

A. Panowa, *Ergebnis der Nachprüfung der Methode zur Bestimmung der „normalen Konsistenz“ von Zementbrei*. In Vergleichsvers. wird mit zwei Zementsorten der Zusammenhang zwischen der Konsistenz des Zementbreis (Best. mit VICAT-TETMAJER-App.) u. der Zerreißfestigkeit der daraus hergestellten Zementprobekörper untersucht. Es zeigt sich, daß die übliche Norm des VICAT-Tests zu etwas zu hohen W.-Gehh. führt, wodurch eine Verschlechterung der mechan. Eig. bewirkt wird. Vff. schlägt vor, die amerikan. Norm anzunehmen, d. h. Einsinken der VICAT-Nadel nicht über 10—12 mm innerhalb eines Tages. (Zement [russ.: Zement] 4. Nr. 7. 4—6. Juli 1936.)

R. K. MÜLLER.

Arnold Rhode, *Die Eignungsprüfung des Betons*. Auf die amtlichen Vorschriften für die Güte u. Beschaffenheit des bei der Herst. von Beton verwendeten Materials wird hingewiesen. Kornzus. u. günstigster W.-Geh. des Betons werden vor Baubeginn in einer Eignungsprüfung festgelegt. (Dtsch. Licht- u. Wasserfach-Ztg. 1936. 397—98. 27/8.)

ELSNER V. GRONOW.

Inge Lyse und George R. Wernisch, *Eine Untersuchung bewehrter Betonplatten*. (Vgl. C. 1936. II. 4037.) Verschiedene Bewehrungsarten in wechselnder Stärke wurden in 10,2 cm dicken u. 86 cm breiten Betonplatten verschiedener Länge untersucht. Die Fließgrenze des für die Bewehrung der Platten benutzten Eisens lag bei 2530 bis 6680 kg/qcm, die Betonfestigkeit betrug 186—411 kg/qcm. Von ihr hing aber in dem untersuchten Bereich nicht die Wirksamkeit der Bewehrung ab; ihre Abhängigkeit von der Länge der Betonplatten u. den Querschnitten der Moniereisen (bis 6,3 qcm

Querschnitte wurden geprüft) wurde untersucht. Alle Arten handelsüblicher Monier-eisen zeigten beim Biegevers. ihre volle Fließgrenze. Das erste Auftreten von Rissen im Beton war geringer bei hoher Biegefestigkeit u. hing nur wenig von den Spannungen in der Bewehrung ab. Bei einer Belastung des Stahles von 2,5 t/qcm traten Risse u. merkliche Durchbiegungen noch nicht auf u. waren unabhängig von der Stahlsorte u. dem Durchmesser der Bewehrungs-eisen. (J. Amer. Concrete Inst. 8. 1—16. Sept.-Okt. 1936.)

ELSNER v. GRONOW.

J. C. Sprague, *Die Bewertung der Feinstoffe im Beton durch ein Verfahren zur Bestimmung der Wasserabstoßung*. Um die spezif. Einw. verschiedener Feinstoffe auf die Verarbeitbarkeit u. W.-Abstoßung von Beton zu bestimmen, wurde das folgende Verf. entwickelt: In zylindr. Stahlgefäße von je $\frac{1}{2}$ Kubikfuß Inhalt wird der zu untersuchende Beton eingefüllt, nach 25 Min. auf einen Rütteltisch gestellt u. dieser zwecks Begünstigung der W.-Abscheidung an der Betonoberfläche 24-mal binnen 24 Sek. bei einer Hubhöhe von 6,3 mm gerüttelt. Nach 5 Min. wird das abgestoßene W. an der Betonoberfläche abgezogen u. der gleiche Beton wird derselben Behandlung nach 57, 78, 99, 120, 141, 162 u. 180 Min. unterworfen. Ein Vergleich der Kurven, die die Mengen des abgegebenen Anmachwassers von der Zeit darstellen, lehrt, welche Feinstoffe am wirksamsten sind, u. beim Fehlen der feinsten Kornfraktionen (Durchgang durch das Sieb Nr. 100) in den natürlichen Zuschlagstoffen diesen zugesetzt werden müssen. In U.S.A. verlangen die Heeresbauämter eine Mindestmenge von 2% solcher Feinstoffe im Beton. Eine Menge von nur 0,11% Diatomeenerde, die sich bei dieser Unters. als wirksamster Feinstoff erwies, genügte aber schon, um 1% feinsten Flußsand zu ersetzen. Das „Bluten“ des Betons wurde auch durch kolloide Kieselsäure sehr stark herabgedrückt, amorpher kolloider Ton wirkte aber in einem Fall ungünstiger als der natürliche Feinsand, dessen Wrkg. auf die W.-Abstoßung von der des n. Portlandzements nicht merklich verschieden war. (J. Amer. Concrete Inst. 8. 29—40. Sept./Okt. 1936.)

ELSNER v. GRONOW.

Wingfoot Corp., Wilmington, Del., übert. von: **Frank H. Manchester**, Akron, O., V. St. A., *Herstellung von Schleif- oder Poliergegenständen*. Ein Metallkern wird mittels einer Hartkautschukzwischen-schicht mit einer elast. Kautschukschicht (auch Dupren) überzogen u. die Oberfläche dieser Kautschukschicht mit H₂SO₄, die auch CrO₃ oder SnCl₄ enthalten kann, SnCl₄, Br, Cl₂ in W., HCl + CrO₃, K₂Cr₂O₄, KMnO₄ oder CrO₂Cl₂ gehärtet, so daß sie auf Druck o. dgl. viele unregelmäßige Risse bildet. Diese rissige Oberfläche wird mit dem Schleifmaterial mittels eines Bindemittel (Leim, Casein + Kautschukmilch) überzogen. (A. P. 2 021 371 vom 14/2. 1935, ausg. 19/11. 1935.)

PANKOT.

Carborundum Co., übert. von: **Raymond Calvin Benner** und **William George Soley**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Verstärkung für Schleifscheiben*. Auf die seitlichen Flächen derselben wird eine Schicht aus einer Mischung aus 10 (Teilen) Kautschuk, 2,5 Schwefel, 90 SiC u. 200 Bzl. aufgetragen, worauf bei 320° F u. einem Druck von 30 lbs gehärtet wird. Eine weitere Verstärkung kann dadurch erzielt werden, daß man seitlich an der Schleifscheibe mit Hilfe des obigen Bindemittels Metallscheiben, -ringe oder -spiralen anbringt u. dann wie oben härtet. Als Bindemittel kann auch eine Mischung aus 22 härtbarem Phenolaldehydharz, 68 SiC u. 10 Furfurolidienen. (A. P. 2 028 183 vom 18/4. 1930, ausg. 21/1. 1936.)

SCHWECHTEN.

Norton Co., übert. von: **Duane E. Webster**, Worcester, Mass., V. St. A., *Herstellung von Schleifgegenständen*. Man gibt in einen Knetter Schleifmittel, Vulkanisationsbeschleuniger u. Kautschuklösungsm. (Naphtha) u. erwärmt, worauf eine Kautschuk-S-Mischung zugesetzt wird. Während das Lösungsm. entweicht, entsteht bei dem Kneten eine poröse, flockige M., die zerkleinert, geformt, gepreßt u. vulkanisiert wird. (A. P. 2 044 962 vom 2/1. 1931, ausg. 23/6. 1936.)

PANKOW.

Carborundum Co., übert. von: **Maxwell Ludlum Whitcare** und **Peter de Leeuw**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Herstellung von porösen Körpern*. Eine Aufschlammung, die granulierten Stoffe mit entsprechendem Binder, H₂O₂, Leim u. Na₂P₂O₅ enthält, wird in die gewünschte Form gebracht, worauf die Prodd. in den Formstücken so lange erhitzt werden, bis sich H₂O₂ zers. hat. (Can. P. 353 932 vom 2/11. 1934, ausg. 5/11. 1935. A. Prior. 8/12. 1933.)

NITZE.

Hiram W. Edwards, Los Angeles, Calif., übert. an: **Don Baxter, Inc.**, Glendale, Calif., V. St. A., *Herstellung eines Spiegels* aus Glas, Metall oder einem sonst geeigneten

Stoff, bei dem die spiegelnde Oberfläche aus 98 (%) Al u. 2 Mg oder 92 Al u. 8 Mg oder 90 Al u. 10 Sb besteht. (A. P. 2 058 429 vom 19/6. 1935, ausg. 27/10. 1936.) KARMAUS.

Corning Glass Works, Corning, N. Y., V. St. A., *Vergüten und Härten von Glas*, indem die auf 750° in einem Ofen erhitzten Gegenstände in ein ebenfalls auf 750° erwärmtes Bad von geschmolzenem NaOH oder KOH 1 Minute getaucht werden, worauf die Gegenstände schnell auf 20° abgekühlt werden. Durch dieses Vergüten wird eine um $\frac{1}{3}$ vergrößerte Schlagfestigkeit des gehärteten Glases erreicht. Das Vergüten kann auch durch Eintauchen in eine HF-Lsg. vorgenommen werden. (F. P. 801 489 vom 1/2. 1936, ausg. 5/8. 1936. A. Prior. 11/2. 1935.) KARMAUS.

Corning Glass Works, Corning, N. Y., V. St. A., übert. von: **William W. Shaver**, Corning (**Herzogenrath Glaswerke Bicheroux & Cie.**, G. m. b. H., Herzogenrath b. Köln), *Härten von Glas*, indem die auf eine bestimmte Temp. erhitzten Gegenstände in ein Bad von fl. Öl, Fett, Harz, Teer, geschmolzenen Salzen oder Metallen getaucht u. so gehärtet werden. Um ein gleichmäßiges Härten zu gewährleisten, werden im Bad auftretende Temp.-Unterschiede durch mechan. angetriebene Rührer oder durch Einblasen von Luft oder Gasen ständig ausgeglichen. — Vorr. (A. P. 2 052 254 vom 26/12. 1934, ausg. 25/8. 1936 u. Belg. P. 403 950 vom 28/6. 1934, ausg. 26/10. 1934.) KARMAUS.

Louis Navias Schenectady, N. Y., übert. an: **General Electric Co.**, New York, und **F. P. Comp. des Lampes**, Frankreich, *Gegen Metalldämpfe beständiges Glas*, das aus 20—50 (%) B₂O₃, 0,5—15 SiO₂, 25—50 BaO, CaO oder MgO u. etwa 10 Na₂O besteht. Z. B.: 11 Na₂O, 10 Al₂O₃, 31 BaO, 40 B₂O₃ u. 8 SiO₂. (A. P. 2 056 930 vom 11/8. 1934, ausg. 6/10. 1936 u. F. P. 792 913 vom 25/7. 1935, ausg. 13/1. 1936. A. Prior. 11/8. 1934.) KARMAUS.

Josephus Antonius Maria Smelt, Eindhoven, Holland, übert. an: **General Electric Co.**, New York, *Glas von großer Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen*, wofür folgendes Beispiel angegeben wird: 65 (%) SiO₂, 2 B₂O₃, 5,5 Na₂O, 9,5 K₂O, 15 BaO, 3 ZnO u. 0,03 Fe₂O₃. Außerdem wird auf 100 kg Glas 1 kg NH₄FHF zugegeben. (A. P. 2 056 627 vom 14/4. 1931, ausg. 6/10. 1936. Holl. Prior. 20/5. 1930.) KARMAUS.

Edouard Marzel Sandoz, Frankreich, *Herstellung von lumineszierenden Glas- oder Emailgegenständen*, wobei lumineszierende Stoffe in das Glas oder Email kurz vor der Verformung bzw. vor dem Aufbringen eingefügt werden, indem diese Körper zwischen plast. Glasplatten eingebettet werden. (F. P. 801 400 vom 29/1. 1936, ausg. 3/8. 1936.) KARMAUS.

Glaswerk Gust. Fischer (Erfinder: **Hellmuth Fischer**), Ilmenau, Thür., *Verstärkung der Luminescenz anorganischen Glases*, dad. gek., daß man dem Glase, zum Zwecke der Bldg. von Erdalkalisulfid- bzw. Zinksulfidphosphoren in der Schmelze, einen Geh. an Zn-, Ca-, Ba- bzw. Sr-Sulfid sowie an Verb. zur Luminescenz erregbarer Schwermetalle, z. B. Mn, Cu, Bi, Tl, PbO, Sb, Cd, W bzw. Rb gibt, wobei die Schwermetallkonz. in der Glasmasse so gewählt wird, wie sie in dem sich bildenden Phosphor vorliegen muß. (D. R. P. 607 090 Kl. 32b vom 10/5. 1932, ausg. 31/10. 1936 u. A. P. 2 049 765 vom 24/6. 1933, ausg. 4/8. 1936. D. Prior. 9/5. 1932.) KARMAUS.

Glaswerk Gust. Fischer, Ilmenau, Thür. (Erfinder: **Hellmuth Fischer**, Ilmenau, Thür.), *Verstärkung der Luminescenz anorganischen Glases* nach Pat. 607090 durch Bldg. von Phosphoren aus Grundmaterial u. aktivierender Metallverb. in demselben, dad. gek., daß man zur Bldg. der Phosphore als aktivierende Metallverb. an Stelle von Schwermetallverb. Verb. seltener Erden verwendet. (D. R. P. 617 148 Kl. 32b vom 9/6. 1933, ausg. 31/10. 1936. Zus. zu D. R. P. 607 090; vgl. vorst. Ref.) KARMAUS.

Glaswerk Gust. Fischer, Ilmenau, Thür. (Erfinder: **Hellmuth Fischer**, Ilmenau, Thür.), *Verstärkung der Luminescenz anorganischen Glases* nach Pat. 607090, dad. gek., daß man dem Glase als Grundmaterial der sich in demselben bildenden Schwermetallphosphore einen Geh. an Zn-, Ca-, Sr- bzw. Ba-Sulfat, -Borat, -Silicat, -Phosphat bzw. -Fluorid einzeln bzw. in beliebiger Kombination miteinander gibt. (D. R. P. 636 630 Kl. 32b vom 10/6. 1933, ausg. 31/10. 1936. Zus. zu D. R. P. 607 090; vgl. 2. vorst. Ref.) KARMAUS.

Glaswerk Gust. Fischer, Ilmenau, Thür. (Erfinder: **Hellmuth Fischer**, Ilmenau, Thür.), *Verstärkung der Luminescenz anorganischen Glases* nach Pat. 607090, dad. gek., daß man in Gläsern, welche einen bestimmten Konz.-Bereich geeigneter Schwermetalle enthalten, Phosphore sich bilden läßt, deren Grundmaterial aus den Sulfiden des Mg, Be bzw. Al besteht. (D. R. P. 636 747 Kl. 32b vom 10/3. 1933, ausg. 31/10. 1936. Zus. zu D. R. P. 607 090; vgl. 3. vorst. Ref.) KARMAUS.

Soc. An. des Manufactures des Glases et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey, Paris, Herstellung von Schaumglas, indem ein aus vergasungsfähigen Stoffen bestehendes Gemenge von für die Herst. von Natron-Kalk-Glas üblicher Zus. unter Weglassung oxydierender Stoffe u. Zusatz eines reduzierend wirkenden Metallpulvers, z. B. Al, u. eines oder mehrerer dissoziierender Metalloxyde, z. B. TiO₂, MnO₂, CrO₃, geschmolzen wird, dann das Glas auf eine in der Nähe des Erweichungspunktes liegende Temp. gebracht u. auf dieser so lange gehalten wird, bis sich die Blasenbildg. vollzogen hat. (F. P. 802 838 vom 5/6. 1935, ausg. 16/9. 1936.) KARMAUS.

Adolf Kämpfer, Berlin-Charlottenburg, Herstellung von Zwischenschichten für splittersicheres Glas. Ester ungesätt. organ. Verb. werden mit bis zu 25% Weichmachungsmittel bis zur Mittelstufe polymerisiert, die unpolymersierten Monomeren durch Dest. abgetrennt, die M. schnell auf 100—120° erwärmt u. zu Platten geformt. Die Polymerisatplatten werden nach dem Anfeuchten mit hochsd. Weichmachungsmitteln (Diäthyl-, Dimethyl-, Diisobutylphthalat oder Tributylphosphat) mit den Glasplatten verpreßt. — 85 (Teile) Vinylacetat werden mit 15 Dibutylphthalat unter Druck bei etwa 80° in Ggw. eines Katalysators bis zur Mittelstufe polymerisiert. Nach dem Abdest. der Monomeren im Vakuum wird die schnell auf 100° erwärmte M. unter Druck durch Düsen gepreßt. (Aust. P. 24 593/1935 vom 25/9. 1935, ausg. 6/8. 1936. D. Prior. 1/10. 1934.) SALZMANN.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, Plastische Massen, insbesondere zur Herst. von Zwischenschichtfolien für Sicherheitsglas erhält man z. B. durch Verkneten u. anschließendes Heißenwalzen von 36 (Teilen) *Methylmethacrylat*, die in Ggw. von 94 Di-n-butylphthalat (bzw. Dialkyltartrat oder Alkylcyclohexyloxalat) u. Benzoylperoxyd polymerisiert worden sind, mit 100 alkoholfuechter *Nitrocellulose* in Anwesenheit von etwas Aceton. Das Kunstharz soll vorzugsweise in Mengen von 20 bis 50%, das Weichmachungsmittel in Mengen von 70—150% verwendet werden. Die Filme sind licht- u. wärmebeständig, sowie außerordentlich dehnbar. (F. P. 798 675 vom 3/12. 1935, ausg. 23/5. 1936. E. Prior. 3/12. 1934, 15/8. u. 22/10. 1935.) SALZMANN.

Fiberloid Corp., Indian Orchard, übert. von: Charles Sterling Webber, Springfield, und Elbert A. Wilson, Longmeadow, Mass., V. St. A., Plastische Masse aus Cellulosederivv. für geformte Gebilde, Lacke u. Überzüge, insbesondere als Zwischenschicht für temperaturbeständiges *Verbundglas*, gek. durch einen Geh. an 75—100% eines Gemisches von zwei u. mehr *Phthalsäureestern*, z. B. Dimethylphthalat + Diäthylphthalat (bzw. Dimethoxyäthyl-, Dipropyl-, Dibutyl-, Diäthoxyäthyl-, Methylmethoxyäthylphthalat, Äthylester von Methylcarboxymethylphthalat oder β -Acetyloxyäthyl- β -oxyäthylphthalat). (A. P. 2 046 281 vom 6/2. 1934, ausg. 30/6. 1936.) SALZMANN.

British Celanese Ltd. und William Henry Moss, London, Wasserlösliche Kondensationsprodukte (I) werden in der Weise erhalten, daß man Oxypolycarbonsäuren (II) [Citronen-, Weinsäure] oder eine acylierte Oxypolycarbonsäure (III) [Acetylcitronensäure] mit einem mehrwertigen Alkohol (IV) [Glykol, Propylenglykol, Glycerin, Mannit] erhitzt, wobei die Umsetzung vor der Bldg. wasserunl. I abgebrochen wird. Zu I von gleichen Eigg. gelangt man auch, wenn man a) II oder III mit IV in Ggw. eines Aldehyds (V) [Formaldehyd] oder b) IV mit einem I aus II u. V oder c) II oder III mit einem I aus IV u. V in der oben angegebenen Weise erhitzt. — 20,4 (Teile) Methylencitronensäure werden mit 6 Glycerin in einem offenen Gefäß bei 180° so lange erhitzt, bis eine Probe bei 10 Min. langem Erhitzen auf 185—190° geliert. Das erhaltene I ist von gelber Farbe. Man kann die gleiche Kondensation auch unter Verwendung von Citronensäure, Glycerin u. Paraformaldehyd durchführen. Die erhaltenen Prodd. sind mit Celluloseestern u. auch Gelatine verträglich. Sie dienen zur Herst. von *splittersicherem Glas*. (E. P. 453 833 vom 13/3. 1935, ausg. 15/10. 1936.) SCHWECHTEN.

Johns-Manville Corp., New York, N. Y., übert. von: Edward R. Powell, Alexandria, Ind., V. St. A., Mineralischer Faserstoff. Eine Schmelze eines tonhaltigen Kalkgesteins wird mittels eines Dampfstrahls zerstäubt. Nun wird gegen die entstandenen faserigen Teilchen eine h. Lsg. aus 325 (Teilen) Kolophonium, 50 Paraffinwachs u. 5 Petroleumschmieröl in Gasolin geblasen. Die Wachs- u. Harzteilchen umhüllen die Fasern u. dienen als Bindemittel. Die zu Boden gesunkenen Teilchen bilden nach dem Abkühlen eine filzartige Schicht. Die M. ist wasser- u. feuerfest u. kann zu den verschiedenartigsten Zwecken verwendet werden. (A. P. 2 055 446 vom 10/10. 1933, ausg. 22/9. 1936.) SCHWECHTEN.

Co. internationale de Produits ignifuges et calorifuges (C. I. P. I. C.), Frankreich, Herstellung feuersicherer Asbestgegenstände. Asbest wird mit einer Wasserglaslg.

u. Graphit, gegebenenfalls unter Zusatz geringer Mengen von ölsäurem Pb oder Co u. Al-Pulver vermischt, worauf die M. verformt u. unter Anwendung von Wärme getrocknet wird. (Schwz. P. 183 408 vom 25/5. 1934, ausg. 1/7. 1936. Belg. Priorr. 26/5. 1933 u. 31/3. 1934.)

HOFFMANN.

Carborundum Co., übert. von: **Raymond C. Benner, Henry N. Baumann** und **George J. Easter**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Herstellung feuerfester Gegenstände* Grobkörniges verglastes SiO₂ wird mit gepulvertem Al₂O₃ vermischt, worauf die M. nach der Formgebung bei Temp. zwischen 1350 u. 1500° gebrannt wird, wobei SiO₂ kristallisiert. (A. P. 2 047 457 vom 2/3. 1933, ausg. 14/7. 1936.)

HOFFMANN.

Silika- und Schamotte-Fabriken Martin & Pagenstecher Akt.-Ges., Köln-Mülheim, Deutschland, *Herstellung von Magnesitsteinen*. Grobkörniges (Korngröße über 2 mm) gesintertes oder geschmolzenes MgO mit weniger als 2% Fe₂O₃ wird mit feinkörnigem gesintertem oder geschmolzenem MgO mit wenigstens 4% Fe₂O₃ vermischt, worauf die M. verformt u. oberhalb von 1450° gebrannt wird. (E. P. 447 525 vom 24/8. 1935, ausg. 18/6. 1936. D. Prior. 18/9. 1934.)

HOFFMANN.

Orazio Rebufiat, Neapel, Italien, *Silicasteine*. Zur Regelung der Umwandlungsgeschwindigkeit des SiO₂, das beim Brennen der aus CaCO₃ bzw. Ton u. kristallin. SiO₂ bestehenden Grundmasse unter der Wrkg. der z. B. in einer Menge von 3% zugesetzten Katalysatoren, z. B. Mischungen von Phosphaten mit Boraten, Wolframat, Molybdaten u. dgl. in Formen von niedriger D., wie Tridymit, übergeht, setzt man der Grundmasse noch amorphes oder faseriges SiO₂ zu, wie es z. B. erhalten wird durch Fällung von Silicatlgg., Zerreiben von Naturprod., wie Chalcedon, Opal, Tripel, Kieselgur u. dgl. Gefügelockerungen durch zu plötzliche Dehnung bei der Umwandlung werden vermieden. (It. P. 294 166 vom 2/12. 1930.)

MAAS.

Jean Marcelis, Anvers, Belgien, *Herstellung von weißem Zement* aus eisenarmem Ausgangsmaterial, dad. gek., daß man auf den gebrannten u. noch h. Klinker oder bei hohen Temp. säureentwickelnde Substanzen einwirken läßt. Man kann CO₂ u. W. in dem der Formel H₂CO₃ entsprechenden Verhältnis in Mengen von 4—6% anwenden. Besonders geeignet sind hierzu sauerstoffreiche Kohlenhydrate, wie Cellulose, Saccharose, Melasse, Stärke usw., die stetig eingeführt werden u. Kohlensäure in statu nascendi erzeugen. Gewöhnliche Red.-Mittel, wie Kohle, Lignit, Öl usw., genügen für die Entfärbung nicht, dagegen empfiehlt es sich, laut obigem Verf. in bekannter Weise Chloride oder Fluoride zuzufügen. (Poln. P. 22 052 vom 24/4. 1934, ausg. 5/11. 1935. D. Prior. 25/4. 1933.)

KAUTZ.

Travaux Souterrains, Frankreich, *Behandeln von Zementgegenständen*. Um diese Gegenstände vor der Einw. angreifender Wasser zu schützen, werden sie nach dem Abbinden mit Lsgg. von Salzen getränkt, welche mit dem freien Kalk des Betons unl. Verb. bilden. Solche Salze sind vorzugsweise Carbonate, Phosphate u. Silicate der Alkalien. (F. P. 800 273 vom 5/4. 1935, ausg. 1/7. 1936.)

HOFFMANN.

Bubblestone Co., Pittsburgh, Pa., übert. von: **John A. Rice**, Berkeley, Calif., V. St. A., *Schaumbeton*. Man stellt eine Mischung aus 1 (Teil) Leim, 98,8 W. u. 0,2 CH₂O (40%/ig.) her u. läßt sie etwa 25 Stdn. stehen. Nun schlägt man die Mischung zu einem steifen Schaum u. mischt diesen mit einer Mischung aus Zement u. Sand. Als schaubildendes Mittel kann man auch Gelatine, ir. Moos, Kieselsäuregel oder eine Celluloidlgg. verwenden. (A. P. 2 053 842 vom 21/12. 1922, ausg. 8/9. 1936.)

SCHWECHTEN.

Samuel Kempson Jones, Elsternwick, Australien, *Herstellung plastischer bitumenhaltiger Mörtelmassen*. Zement wird mit einer Bitumenemulsion, Füllstoffen u. soviel W. vermischt, so daß ein plast. Mörtel entsteht, welcher mehr W. enthält, als zur Hydratisation des Zementes erforderlich ist. (Aust. P. 23 466/1935 vom 11/7. 1935, ausg. 6/8. 1936.)

HOFFMANN.

Insulite Co., Minneapolis, Minn., und **George H. Ellis**, St. Paul, Minn., V. St. A., *Wärmeisolierende und schalldämpfende Masse*. Man behandelt Holzwolle (I) mit einem Bade, das aus 100 (Teilen) W., 8 (NH₄)₂SO₄ u. 2 Ammoniumphosphat besteht u. dem als Bindemittel 10 Zellstoff zugesetzt sind. Als fäulnisverhinderndes Mittel können außerdem noch 30 Dinitrophenol zugegeben werden. Die so behandelte I wird nun zu Platten geformt u. gleichzeitig gepreßt u. getrocknet. (A. P. 2 041 120 vom 1/3. 1934, ausg. 19/5. 1936.)

SCHWECHTEN.

Barber Asphalt Co., Philadelphia, Pa., übert. von: **Harold P. Hayden**, Woodbridge, N. J., V. St. A., *Isolieren von Dampfrohren* u. dgl. Man umhüllt die Rohre zunächst mit einem Isoliermaterial, wie Asbest, umwickelt dann mit einem mit Asphalt

imprägnierten Band u. sodann mit Metallfolie (Al, Sn). (A. P. 2047 778 vom 14/8. 1931, ausg. 14/7. 1936.)

ALTPETER.

Edwin William Stanley Press, London, *Masse für die Bekleidung von Dampfkesseln und -leitungen*, bestehend aus einer Mischung aus 180 (Teilen) getrocknetem Schlamm, erhalten als Nebenprod. bei der Herst. von Papier aus Espartogras, 10 Al₂(SO₄)₃, 10 NaCl, 7,5 Kieselgur, 1 Asbestfasern u. 5 Korkmehl oder 1/2 Al-Pulver. Die M. wird in angefeuchtetem Zustand von Hand aufgetragen. (E. P. 437 458 vom 9/5. 1934, ausg. 28/11. 1935.)

SCHWECHTEN.

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

Wang Hsiao-Hai, Wen Schio-Pin und Chang Kuo-Jen, *Über die Gewinnung von Tonerde und Düngemitteln aus chinesischem Alunit*. I. Mitt. *Die chemische Zusammensetzung des chinesischen Alunits*. Vff. beschreiben die angewandten Analysemethoden u. stellen die Ergebnisse der Unters. von 70 Proben in mehreren Tabellen dar. (J. chem. Engng. China 3. 263—79. Sept. 1936.)

R. K. MÜLLER.

G. Hohorst und S. P. Wen, *Über die Gewinnung von Tonerde und Düngemitteln aus chinesischem Alunit*. II. Mitt. *Aufbereitungsversuche mit Alunit*. (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. teilen die Siebanalyse u. die SiO₂- u. Fe₂O₃-Gehh. der einzelnen Korngrößenklassen aus Unters. an einem Alunit mit 41,62% SiO₂ u. 3,5% Fe₂O₃ mit. Der Alunit wird in natürlichem u. geglühtem Zustand untersucht. Ein nach Absieben des Grobkorns (zwecks teilweiser Entfernung der SiO₂) vorgenommener Vers., Fe₂O₃ mit einem Magneten zu entfernen, ergibt eine für die Praxis ungenügende Herabsetzung des Fe₂O₃-Geh. von 4,3 auf 3,1%. (J. chem. Engng. China 3. 280—83. Sept. 1936.)

R. K. MÜ.

W. N. Prokoschew, *Die Ausnützung der Abfälle bei Magnesiumherzeugung*. Es wurde die Anwendbarkeit des abgearbeiteten Elektrolyten nach der Carnallitelektrolyse, des bei der Zers. des Carnallites entstehenden Schlammes, des Zers.-Schlammes u. des Elektrolytschlammes als Düngemittel untersucht. Im allg. ist die Wrkg. analog dem Sylvinit bzw. anderen Kali-Magnesiumdüngemitteln. Eine gute Wirksamkeit ergab sich bei den Getreidearten (Weizen, Gerste usw.). Bei Kohlarten u. Wurzelfrüchten entspricht der Ertrag der Sylvinitdüngung, wobei die Ertragssteigerung bei dem Schlamm größer war als bei der Elektrolytsg. Negative Resultate ergaben sich bei den Kartoffeln, infolge der abträgigen Wrkg. auf den Stärkegeh. (Kali [russ.: Kali] 5. Nr. 6. 48—53. Juli 1936.)

KLEVER.

Julius Stoklasa und Bohumil Havlínov, *Über die Erhöhung der physiologischen Verbrennung bei Vorhandensein von Kalium und Phosphor in der Zelle und über die Verhinderung des Erfrierens der Pflanze*. In mit P₂O₅, K u. Na gedüngten Böden erfroren die Pflanzen nicht so leicht wie in gewöhnlichen. Überall, wo ein Erfrieren eintrat, wurde ein Mangel von 7—10% P, K u. Na bei n. Böden beobachtet, jedoch durch Anwendung von Phosphaten, K- u. Na-Salzen ein n. Verlauf der Vegetation erzielt. (Sborník českoslov. Akad. Zemedělské 10. 457—69. 1935.)

SCHÖNFELD.

D. W. Charkow, *Die Wirksamkeit von Kalidüngemitteln auf die bericselten Böden Mittelasiens*. Kalidüngung unter Baumwolle äußerte nur schwache Rk. Eindeutiger war die günstige Wrkg. des Kali bei Luzerne. (Kali [russ.: Kali] 5. Nr. 7. 35—42. Aug. 1936.)

SCHÖNFELD.

K. A. Dmitrijew, *Kalidüngemittel bei Futtergräsern*. Die Wrkg. der Kalidünger unter Weidegras hängt von der Art u. Tiefe der Eintragung ab. Wichtig ist die Entfernung der Herde der Cl-haltigen Kalidünger vom Lieschgras u. Klee, was durch tiefes Eintragen erreichbar ist; man erreicht so eine erhebliche Zunahme des Futtergrasertrages. (Kali [russ.: Kali] 5. Nr. 7. 47—51. Aug. 1936.)

SCHÖNFELD.

D. W. Drushinin, *Die Rolle der Kalidüngemittel für Feld- und Weidegräser*. Über günstige Wrkgg. der Kalidüngung u. P-K-Düngung für den Klee-Ertrag. (Kali [russ.: Kali] 5. Nr. 7. 51—53. Aug. 1936.)

SCHÖNFELD.

A. Potaschew, *Die Wirkung von Kali auf den Hanfertrag*. Auf sämtlichen Bodenarten bewirkte Kalidüngung eine hohe Zunahme des Strohertrages. Besonders wichtig ist Kalidüngung auf Torfmoorböden, auf welchen das Kali für die Ernte entscheidend ist. Die Faserlänge wird durch Kalidüngung ebenfalls verbessert. (Kali [russ.: Kali] 5. Nr. 7. 43—47. Aug. 1936.)

SCHÖNFELD.

Ja. W. Peiwe, *Die Wirkung von Kalidüngemitteln auf den Ertrag und die Qualität des Flachses*. Kalidünger steigerten den Flachsertrag u. die Qualität der Flachsfaser. Kalimangel während der Blüteperiode führt zu einer starken Ertragserniedrigung. Der

Faserertrag wird durch 45 kg K₂O/ha um 1,2—2,2 Zentner (Stroh) gesteigert. (Kali [russ.: Kali] 5. Nr. 7. 28—32. Aug. 1936.) SCHÖNFELD.

Hermann Schwab, *Die Verwertung steigender Kaligaben durch die Hopfenpflanze*. Bei einer Grunddüngung von je 30 kg N u. P stand bei den zahlreichen mittleren Einzelergebnissen der 6-jährigen Verss. der Ertrag bei „ohne Kali“ keimnal, bei 20 kg K einmal, bei 30 kg 8-, bei 40 kg 15- u. bei 50 kg 10-mal an der Spitze. Ferner bewirkte die K-Düngung eine größere Widerstandsfähigkeit gegen Krankheitsbefall, sowie Qualitätsverbesserung des Hopfens. (Ernährg. d. Pflanze 32. 373—76. 15/11. 1936. Weihenstephan, Landesinspektor f. Hopfenbau in Bayern.) LUTHER.

D. W. Drushinin, *Die Bedeutung der Kalidüngung für die Zuckerrüben*. Mit Ausnahme von Tschernosem wurde unter dem Einfluß der Kalidüngung eine Zunahme der Rübenerte von 30 Zentner/ha u. eine Zunahme ihres Zuckergeh. von 0,5% erzielt. Sylvinit u. 30%ig. Kalisalz wirkten am besten. (Kali [russ.: Kali] 5. Nr. 7. 1—7. Aug. 1936.) SCHÖNFELD.

D. W. Drushinin, *Kalidüngung von Brotgetreide*. Bei Anwendung von mittleren Kalidosen (45—60 kg/ha) für sich oder auf Phosphatgrunddüngung sind bei Hafer, Winterroggen, Weizen u. Gerste Ertragssteigerungen bis 2 Zentner/ha an Korn u. 35 Zentner/ha an Stroh erreichbar. Auf Alluvialböden sind Kalidünger hochwirksam bei Reis. Auf Sumpfböden sind K-P-Dünger imstande, den Ertrag an Getreidekorn zu verdoppeln. Bei Winterroggen u. -weizen ist Sylvinit durchaus brauchbar; für Sommerweizen u. Gerste wird 40%ig. Kalisalz empfohlen. (Kali [russ.: Kali] 5. Nr. 7. 8—15. Aug. 1936.) SCHÖNFELD.

Th. Schrader, *Die Humusdüngung im deutschen Weinbau*. Die zur Deckung des großen Humusbedarfes der Weinberge als Ersatz für den fehlenden Stallmist im Handel befindlichen Humusdünger erfüllen noch nicht alle an sie gestellten Forderungen. (Forschungsdienst 1. 831—35. 1/6. 1936. Trier.) LUTHER.

K. J. Nevros und D. Zarkados, *Dreijährige Baumwolldüngungsversuche in Griechenland*. Eine Ernte von 20 dz/ha Rohbaumwolle entzieht dem Boden in kg/ha: 127,5 N, 50,0 P u. 76,7 K, also mehr als das Doppelte einer gleichgroßen Weizenernte. Als zweckmäßigste Düngung wurde eine solche von 4 N:10 P:5 K in Gaben von 750 kg/ha gefunden, von denen 500 kg bei der Aussaat, der Rest bei der 1. Hacke zu verabfolgen sind. (Superphosphate 9. 201—07. Nov. 1936. Athen.) LUTHER.

J. Clarens und H. Margulis, *Beitrag zur Kenntnis der gegenseitigen Einwirkungen von Phosphaten und Böden*. III. *Monocalciumphosphat und Calciumcarbonat für sich oder in Gegenwart verschiedener Mengen Kalk*. (II. vgl. C. 1936. I. 3390.) Wird die Fällung von Ca(H₂PO₄)₂ mit Ca(OH)₂ in Ggw. selbst geringer Mengen an CO₂ ausgeführt, dann nimmt die in Form von Ca(H₂PO₄)₂ gefällte Menge der H₃PO₄ zu bis zu 10% des gefällten Anteiles bei vollständiger Fällung. Durch verd. (ca. 1/50-n.) Ca(H₂PO₄)₂-Lsg. wird gefälltes CaCO₃ nicht angegriffen, selbst wenn die vorhandene Menge CaCO₃ an sich ausreichen würde, die gesamte H₃PO₄ als Ca₃(PO₄)₂ zu fällen; dies gilt jedoch nicht mehr, wenn man die Konz. der Ca(H₂PO₄)₂-Lsg. oder die Menge an CaCO₃ zu groß wählt. Läßt man zunehmende Mengen Ca(OH)₂ auf verd. Ca(H₂PO₄)₂-Lsg. einwirken, die geringe Mengen CaCO₃ suspendiert enthält, dann nimmt das vorhandene CaCO₃ zunächst nur in untergeordnetem Maße an der Fällung teil, dann aber fast vollständig, wie sich in einer plötzlichen Zunahme des Nd. zeigt, u. zwar geschieht dies ziemlich genau in dem Zeitpunkt, in dem Ca₃(PO₄)₂ im Nd. auftritt. Je mehr Ca(OH)₂ vorhanden ist, desto weniger beteiligt sich CaCO₃ an der Rk. Bei gleicher Menge an Ca⁺⁺ wird mehr H₃PO₄ überhaupt u. als Ca(H₂PO₄)₂ gefällt, wenn Ca⁺⁺ teilweise in Form von CaCO₃ an der Rk. teilnimmt. Wenn die Fällung von Ca(H₂PO₄)₂ vollständig ist, verbleibt im Nd. noch eine relativ große Menge (ca. 5% der gesamten H₃PO₄ unter den angewandten Vers.-Bedingungen) in Form von CaHPO₄. (Bull. Soc. chim. France [5] 3. 1053—60. Juni 1936. Toulouse, Landw. Inst., Chem. Lab.) R. K. MÜLLER.

L. Meyer, *Forschungen über die optimale Strukturform des Ackerbodens*. (Forschungsdienst 2. 236—45. 1/9. 1936. Hohenheim.) LUTHER.

Selman A. Waksman, *Mikrobiologie des Bodens*. Sammelreferat. (Annu. Rev. Biochem. 5. 561—84. 1936. New Brunswick, Agricult. exper. Station.) SCHNITZER.

L. J. Villanueva und H. E. Lumang, *Kohlenstoff-Stickstoffverhältnis von Philippinenböden*. Bericht über die Unterss. von 40 verschiedenen Philippinenböden. Nur 1 Boden zeigte ein abnorm hohes C/N-Verhältnis, bei den anderen war es n. Ein hohes Verhältnis ist kein Beweis für gute Fruchtbarkeit. (Philippine Agriculturist 24. 854—62. März 1936.) GRIMME.

K. Scharrer, *Über katalytische Eigenschaften der Böden.* (Vgl. C. 1933. II. 2314. I. 2298 u. früher.) Die Fähigkeit der Böden, H_2O_2 unter Entw. von O zu zerlegen, ist hauptsächlich auf die Tonkoll. zurückzuführen, wobei die katalyt. Wrkg. durch Acidität gehemmt, durch Basizität gefördert wird, während die organ. Substanzen, die Kleinlebewesen sowie Fe- u. Mn-Oxyde kaum eine Rolle spielen. Zur Ermittlung dieser Eig. hat sich die Messung des entwickelten O auf gasvolumetr. Wege als relativ genauestes u. brauchbarstes Verf. erwiesen. Die weitere Fähigkeit der Böden, Jodionen in elementares Jod überzuführen, ist gleichfalls durch anorgan. Oxydationskatalysatoren (Fe- u. Mn-Verbb. u. Ggw. von Luft-O) u. nicht durch Bakterien oder organ. Enzyme bedingt. Beide Eigg. lassen sich durch verschiedene Behandlung des Bodens herauf bzw. herabsetzen, teils gleichlaufend, teils entgegengesetzt. (Forschungsdienst I. 824 bis 831. 1/6. 1936. Weihenstephan, Techn. Hochsch. München, Agrik.-chem. Inst.)

LUTHER.

I. N. Antipow-Karatajew, T. F. Antipowa-Karatajewa und A. N. Jassinowski, *Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Böden in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und dem Verhältnis der Austauschaktionen.* I. Quantitative Charakteristik der Salzbodeneigg., insbesondere des Dispersitätsgrades, der Quellung, der elektrochem. Eigg., der Sorption von W.-Dampf usw. Die Bodenproben wurden durch Elektrofiltration von den Austauschaktionen befreit u. hierauf mit den entsprechenden Kationen gesätt. Zur Unters. gelangten ein Tschernosem- u. ein Lehmboden. Es wurde zunächst die Benetzungswärme von mit verschiedenen Kationen (Li, Na, K, Mg, Ca, H, Ba, sowie Na + Ca u. Na + Mg + Ca) gesätt. Tschernosem bestimmt u. in cal/1 g Boden angegeben; außerdem wurden die Hydrationswärmen für die äquivalenten Mengen der „freien“ Kationen angeführt. Nach der Größe des Verhältnisses Hydrationswärme : Benetzungswärme bilden die Kationen die Reihe: $H > Mg/2 > Ca/2 > K > Li > Na$. Kontraktion des Systems Boden + H_2O : Sie wurde durch Best. der D. der kationengesätt. Böden in W. (d_1) u. Bzl. (d_2) nach der Formel $V = 100(d_1 - d_2)/d_1 d_2$ ccm ermittelt. In Bzl. war die D. der mit verschiedenen Kationen gesätt. Bodenproben prakt. gleich. Die Kontraktion des Systems Boden + W. folgt der lyotropen Reihe der adsorbierten Kationen: $Li = Na > K > H$ u. $Ba > Mg > Ca$. Rk. der kationengesätt. Böden: Die an Tschernosem u. Ssuglin ausgeführten Vers. ergaben folgendes: Nach dem Grad der Hydrolyserk. erhält man die Reihe $Li > Na > K > Ca > Mg > Ba > H$. Der Ba-Boden war weniger hydrolysiert als die Mg-Ca-Proben. Elektr. Leitfähigkeit. Die Ergebnisse der Best. des Dissoziationsgrades des Bodenkolloidkomplexes zeigen gute Übereinstimmung mit den aus der Benetzungswärme berechneten. Die Werte der spezif. Leitfähigkeit der mit Na + Ca gesätt. Proben nehmen zu mit Steigerung des Austausch-Na u. Verminderung des Austausch-Ca. Das elektrokinet. Potential, bestimmt nach der elektroosmot. Methode, ist bis zu 5-mal kleiner als der durch Kataphorese bestimmte Wert. In den Werten der ζ -Potentiale u. der Natur der adsorbierten Kationen besteht keine strenge Regelmäßigkeit, namentlich beim Lehmboden (Ssuglin). Mit K u. Na gesätt. Proben zeigen ein höheres ζ -Potential als Li-Ssuglin, Ca- u. H-Ssuglin ein viel höheres Potential als die Ba- u. Mg-Proben. Ein besser übereinstimmender, der Leitfähigkeitskurve paralleler Verlauf der ζ -Potentialkurven wurde in Beziehung zum gegenseitigen Verhältnis der adsorbierten Na- u. Ca-Ionen erhalten. Dispersität der kationengesätt. Böden: Die Dispersität von keine organ. Substanz enthaltendem Lehm (Ssuglin) erreicht ein Maximum bei Na + Ca = 1 : 1. Die Dispersitätskurve (für Teilchen $d < 2 \mu$ u. $d < 5 \mu$) hat Parabelform, während die Menge der Kolloidfraktion geradlinig zunimmt. Die Grenze für Salzböden mit geringem Humusgeh. oder von humusfreien Böden ist bei 20% Austausch-Na (von der Summe der adsorbierten Kationen) zu setzen. Ersatz eines Teiles des Ca⁺⁺ durch Mg⁺⁺ erhöht die Dispersität nur bei großen Mg-Mengen (bis 50% der Austauschkapazität); 50% Mg entsprechen im Effekt 5% Na von der Austauschkapazität. Ggw. organ. Substanz im Boden verhindert die Dispergierung bis zu einem Geh. an Austausch-Na von 20% der Austauschkapazität; weitere Erhöhung des Na steigert stark die Dispersität, deren Grenze erst bei 100% Na erreicht wird. Die Salzbodengrenze ist bei etwa 30% Na zu setzen. Quellung: Die Ergebnisse der Best. der Quellungsgröße stehen in Übereinstimmung mit den Dispersitäts- u. Dissoziationsreihen. Unklar waren die Ergebnisse der Quellungsbest. für Na + Ca + Mg-Proben; die Quellung ist bei Mg-Böden höher als bei Ca-Böden, während in Na + Ca + Mg-Proben der Einfluß des Mg nicht merklich war. — Sorption von H_2O : In früheren Unterss.

wurde festgestellt, daß die Werte der W.-Sorption pro Bodenquerschnittseinheit der Formel $V = K t^{1/n}$ (Adsorptionsisotherme) entsprechen, worin V = spezif. W.-Sorption pro Querschnittseinheit der Bodensäule, K u. $1/n$ = Konstanten, t = Zeit in Min. Nach der Konstante K wurde folgende Reihe erhalten: Li-Boden < Na- < K- < Mg-H- < Ca- < Ba-Boden. In mit Na + Ca gesätt. Böden nimmt die Sorptionsgeschwindigkeit gesetzmäßig ab mit der Erhöhung des adsorbierten Na. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 1. 257—89. 1935.) SCHÖNFELD.

I. N. Antipow-Karatajew, T. F. Antipowa-Karatajewa und A. N. Jassinowski, Die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Böden in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und dem Verhältnis der Austauschkkationen. II. Filtrationsfähigkeit der mit verschiedenen Kationen gesättigten Böden. (I. vgl. vorst. Ref.; vgl. auch SSUSCHKO, C. 1935. I. 141.) Die W.-Sorption durch mit verschiedenen Kationen gesätt. Böden wurde nach der dynam. Methode bestimmt, u. zwar sollte vor allem die Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichtes der Dampfsorption an lufttrockenem Boden bei 25° ermittelt werden. Die mit Li-, Na-, H- u. Na- + Mg- + Ca-Tschernosem angestellten Verss. zeigen, daß die dynam. Methode die Verss. beschleunigt, während bei der stat. Methode das Gleichgewicht häufig erst nach über 100 Tagen erreicht wird. Die Ergebnisse stimmten gut überein mit der Adsorptionsisotherme von FREUNDLICH. Die Sorptionskurven zeigen nicht den bei Anwendung der stat. Methode beobachteten Knick. Die Hysteresserscheinung zeigt sich trotzdem an mit Kationen gesätt. Tschernosem beginnend mit 35% relativer Feuchtigkeit. Bei Ssuglin-Lehm-boden (mit Kationen gesätt.) tritt Hysteresis nicht auf; Capillarkondensation dürfte sich bei dem grobdispersen Ssuglin bei höheren Dampftensionen zeigen als bei Tschernosem. Bei Tschernosem zeigt sich Capillarkondensation bereits bei 35—40% relativer Feuchtigkeit. Demnach dürfte es unrichtig sein, die Gesamtoberfläche der Böden nach dem hygroskop. W. u. der maximalen Hygroskopizität bestimmen zu wollen. Selbst unterhalb des sichtbaren Punktes der Capillarkondensation wird der Vorgang der H₂O-Sorption kompliziert durch die Ggw. von Luft an der Oberfläche der Bodenteilechen. Für Tschernosem wurde folgende Lage (von oben nach unten) der Sorptionskurven festgestellt: Li > H > K = Na u. Ca > Mg, B > Na + Ca (50 + 50%)₀; für Ssuglin: Li > Na = H > K u. Ca > Na + Ca (50 u. 50%)₀ > Mg. Der Vergleich der Lage der Sorptionskurven für mit einwertigen u. zweiwertigen Kationen gesätt. Böden ergibt für Tschernosem die Reihe: Li > Ca > Mg = H > Ba > Na = K; für Ssuglin: Li > Ca = Na > H > Mg > K. Es folgt daraus, daß der Ersatz des adsorbierten Na durch Ca, was bei der Melioration von Salzböden stattfindet, die Hygroskopizität des Bodens nicht vermindert, sondern sie eher steigert. (Colloid J. [russ. Kolloidny Shurnal] 1. 333—57. 1935.) SCHÖNFELD.

K. Scharrer, Die Wanderung und Auswaschung der Pflanzennährstoffe im Boden. Die Reihenfolge der nach der Stärke ihrer Auswaschung im Boden geordneten Kationen ist (nach rechts zu abnehmend): Ca > Mg > Na > K > NH₄, die der Anionen Cl > SO₄ > NO₃ > PO₄. Cl, SO₄ u. NO₃ werden prakt. quantitativ, Ca in sehr großen Mengen, K, NH₄ u. vor allem PO₄ dagegen fast gar nicht ausgewaschen. Die Höhe der Nährstoffverluste ist von der mechan. u. chem. Zus. der Böden, der Düngung, den Nd.-Mengen u. dem Pflanzenbestand abhängig. (Forschungsdienst 1. 352—62. 1/3. 1936. Weihenstephan, Techn. Hochsch. München, Agrik.-chem. Inst.) LUTHER.

K. Scharrer, Neuere Forschungen über die Ursachen der schädlichen Wirkung stark saurer Böden auf das Pflanzenwachstum. (Vgl. C. 1935. II. 2869.) Die auf stark austauschsauren Mineralböden beobachteten Schädigungen des Pflanzenwachstums sind weniger auf die unmittelbare Wrkg. der H-Ionen als solche zurückzuführen als vielmehr in erster Linie auf die Giftigkeit der in solchen Böden vorhandenen Al-Ionen sowie auf die große Armut an bas. Nährstoffen, die schlechte P₂O₅-Ausnutzbarkeit u. das geringe Absorptionsvermögen dieser Böden. Wenn die Schäden auch erst sekundäre Wrkgg. der H-Ionen sind, so darf doch nicht eine entsprechende Änderung der Bodenrk. durch Kalkzufuhr u. eine Verstärkung der Pufferkraft des Bodens durch Stallmistdüngung unterlassen werden. (Forschungsdienst 1. 505—12. 1/4. 1936. Weihenstephan, Techn. Hochsch. München, Agrik.-chem. Inst.) LUTHER.

Rudolf Hardtmann, Neues vom Insektenpulver. Sammelbericht über die Verwendung von Insektenpulver zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen, Nagern u. größeren Tieren. (Prakt. Desinfektor 28. 259—63. Sept. 1936. Leipzig.) GRIMME.

A. V. Hill und J. M. Allan, Daunnenbrand (Blauschimmel) auf Tabak. Feldverss. mit Tabakkeimpflanzen unter Verwendung von Cu-Emulsion, kolloidaler Cu- u. Bor-

deauxbrühe zur Bekämpfung des Schädling ergaben, daß alle Behandlungen nur zu einer Hemmung, nicht aber zu einer Abtötung führen. Die Hemmung dauert ca. 6 Wochen an, eine Zeit, welche langt, um die Pflanzen auspflanzreif zu machen. Die Aussaat in sog. geheizten Saatbeeten ergab keinerlei Vorteile. (Commonwealth Australia. Council sci. ind. Res. 9. 220—32. Aug. 1936.) GRIMME.

R. L. Mitchell, *Spektrographische Bodenanalysen nach Lundegardhs Methode*. Vf. beschreibt den Zerstäuber u. Brenner nach LUNDEGARDH, das von LUNDEGARDH gebaute Mikrophotometer u. die Durchführung von Flammenanalysen nach dem LUNDEGARDHSchen Verf. Dann wird ein Verf. zur Best. der austauschbaren Kationen u. der verfügbaren Kationen u. zur Analyse von HCl-Auszügen angegeben. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. Trans. 267—69. 18/9. 1936. Aberdeen, England, Macaulay Inst. Soil Res.) WINKLER.

Georges John Bouyoucos, *Der Zustand, in welchem sich die hygroskopische Feuchtigkeit im Boden befindet, angezeigt durch ihre Bestimmung mit Alkohol*. Bei Trocknung eines Bodens bei 110° erhält man keinen Aufschluß über die Menge des hygroskop. gebundenen W., da bei diesem Verf. auch chem. gebundenes oder Konst.-W. gefaßt werden. Einwandfreie Werte erhält man nach der vom Vf. früher beschriebenen Methode der W.-Extraktion durch Methylalkohol. Aus der methylalkoh. Lsg. wird das W. mit dem von WILLIAMS empfohlenen Gemisch aus Fusöl, Toluol u. Weinsäure abgeschieden u. kann dann volumetr. bestimmt werden. Im Original sind in Tabellen die durch direkte Trocknung bei 110° u. die nach dem neuen Verf. erhaltenen Werte miteinander verglichen. (Soil Sci. 41. 443—47. Juni 1936.) GRIMME.

B. N. Singh und P. B. Mathur, *Ein neuer Apparat zur Kohlensäurebestimmung in Böden*. Inhaltlich ident. mit der C. 1936. II. 3350 referierten Arbeit. (Soil Sci. 41. 433—39. Juni 1936. Benares [Indien].) GRIMME.

B. N. Singh und P. B. Mathur, *Apparat zur Bestimmung der bei der Zersetzung organischer Substanz im Boden entwickelten CO₂*. Inhaltlich ident. mit der C. 1936. II. 3350 referierten Arbeit. (J. Amer. Soc. Agron. 28. 423—26. Juli 1936. Benares [Indien].) GRIMME.

Barrett Co., New York, N. Y., übert. von: **Jacob Frederick Carl Hagens und Ludwig Rosenstein**, San Francisco, und **Wilhelm Hirschkind**, Berkeley, Cal., V. St. A., *Düngemittel*. Festes, gemahlenes Superphosphat wird mit solchen Mengen 80%_{ig}. H₃PO₄ vermischt, daß in dem Gemisch auf 1 Mol wasserlösliches P₂O₅ 1 Mol CaSO₄ vorhanden ist. Die M. wird unter Bewegung mit solchen Mengen wasserfreien fl. NH₃ behandelt, daß wenigstens die freie Säure neutralisiert wird, eine Kühlung nicht erforderlich ist u. eine Bldg. von unl. Phosphat nicht stattfindet. Das Ausgangsprod. kann auch durch Aufschluß von Rohphosphat mit einem Gemisch aus H₃PO₄ u. H₂SO₄ hergestellt werden. (Vgl. auch A. P. 1 967 205; C. 1934. II. 3824.) (A. P. 2 057 025 vom 10/8. 1928, ausg. 13/10. 1936. E. Prior. 5/5. 1927.) KARST.

Barrett Co., New York, N. Y., übert. von: **Edward W. Harvey**, Higland Park, N. J., V. St. A., *Düngemittel*. CaH₄(PO₄)₂ enthaltende Stoffe, insbesondere Superphosphate, werden mit NH₃ u. W. (etwa 20—60 Teile W. auf 80—40 Teile NH₃) in solchen Mengen behandelt, daß auf 1 Mol wasserlöslicher P₂O₅ mehr als etwa 2 Mole NH₃ zur Rk. gelangen. Man kann auch fl. NH₃ verwenden u. die erforderliche Menge W. dann zusetzen. Man erhält Phosphatdüngemittel mit hohem N-Geh. (Can. P. 357 412 vom 3/7. 1933, ausg. 28/4. 1936. A. Prior. 18/7. 1932.) KARST.

Ugo Orlandi, Rom, *Herstellung von Ammoniakdüngemitteln und Aluminiumhydroxyd*. Feingemahlener Bauxit, Leucit oder Alluminit wird mit Mineralsäuren, wie HCl, HNO₃ oder H₂SO₄, aufgeschlossen. Nach Abtrennung der SiO₂ wird die gewonnene Al-Salzlsg. zur Krystallisation gebracht u. das krystallisierte Salz im Drehrohrfen bei Temp. von etwa 250° mit gasförmigem NH₃ umgesetzt. Das gebildete Ammonsalz gewinnt man nach Sublimation zurück, während das Al(OH)₃ im Ofen verbleibt. Die in der AufschlußBsg. gegebenenfalls enthaltenen Kalisalze werden von den Al-Salzen durch fraktionierte Krystallisation getrennt. Die Umsetzung des Al-Salzes mit NH₃ kann auch in wss. Lsgg. erfolgen, worauf das Al(OH)₃ durch Filtrieren, Dekantieren o. dgl. abgetrennt u. das Ammonsalz durch Krystallisation gewonnen wird. (It. P. 291 969 vom 27/8. 1930.) KARST.

Ruhrchemie Akt.-Ges., Oberhausen-Holteln, *Herstellung eines festen, nicht hygroskopischen Salpetersäureionen und Ammonsulfat enthaltenden Salzes*. Das Ca(NO₃)₂ wird in stark gesätt. Lsg., z. B. unter Zerstäubung mit trockenem oder gel. (NH₄)₂SO₄ bzw.

Ammonsulfatsalpeter unter gleicher Erwärmung u. anschließender Trocknung gemischt. *Düngemittel*. (It. P. 291 264 vom 8/7. 1930. D. Prior. 26/7. 1929.) NITZE.

Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H., Berlin (Erfinder: Oskar F. Kaselitz und Hans Grasshoff, Berlin), *Herstellung von Mischdüngern* aus Rohphosphat, Alkalisulfat u. HNO_3 u./oder H_2SO_4 , dad. gek., daß das Mischen der Komponenten u. der Aufschluß des Rohphosphats in Ggw. einer bei der Arbeitstemp. an den stabilen Bodenkörpern des Endprod. gesätt. Mutterlauge durchgeführt, das Rk.-Prod. von der Mutterlauge, die zum neuen Ansatz dient, getrennt u. gegebenenfalls nach Abstumpfung der in der anhaftenden Mutterlauge enthaltenen freien Säure getrocknet wird. Die Rk. wird vollständig zu Ende geführt u. nachträgliche Umsetzungen können in dem gut zu trocknenden Endprod. nicht mehr eintreten. (D. R. P. 638 010 Kl. 16 vom 11/1. 1934, ausg. 7/11. 1936.) KARST.

Friedrich Uhde, Dortmund, und **Theodor Wilhelm Pffirmann**, Castrop-Rauxel, *Überführung von Stoffen oder Stoffgemischen in einheitlich geformte Körner*. Die durch Vorbehandlung erhaltenen, noch losen Körner einheitlicher Größe werden auf einem Bande, dem außer der Förderbewegung eine Vibrationsbewegung erteilt wird, gerundet u. gefestigt. — Vorr. hierzu. — Z. B. wird grubenfeuchte Braunkohle (etwa 55% W.-Geh.) mit Kalisalz, Superphosphat oder Rohphosphat so gemischt, daß die trockene M. 1,8% P, 1,5% K_2O u. 1,2% N enthält. Die zerkleinerte M. wird bei 90° auf dem Bandgranuliertrockner gerundet u. verfestigt. Man erhält eine gekörnte *Düngekohle*. (D. R. P. 635 560 Kl. 82 a vom 23/2. 1934, ausg. 7/10. 1936.) ALTPETER.

George Edward Heyl, England, *Behandlung von Samen, Zwiebeln, Knollen und Wurzeln*. Die genannten Pflanzenteile werden zwecks Bldg. eines schützenden Überzuges mit gegebenenfalls konserviertem oder vulkanisiertem Kautschuk oder Latex in wss. Emulsion behandelt, der Düngemittel, Insekticide, Fungicide, Emulgiermittel, Leime, Nitrobakterien, regenerierte Cellulose, Nitro- oder Acetylcellulose, trocknende Öle, Harze, venezian. Terpentin, Farbstoffe, Stimulationsmittel, den Geschmack oder den Geruch der Pflanze beeinflussende Stoffe oder sogar Unkrautvertilgungsmittel zugesetzt werden können. Statt in Form einer Emulsion können die Mittel auch in Pulverform, z. B. mit Kieselgur, aufgebracht werden; oder die Mittel werden in Torf, dünnes Papier oder Gewebe imprägniert u. die Pflanzenteile darin eingehüllt. (F. P. 800 927 vom 23/11. 1935, ausg. 22/7. 1936. E. P. 448 849 vom 31/8. 1934, ausg. 16/7. 1936.) GRÄGER.

Hedwig Hiltner, München, *Beiz- und Spritzmittel* für Pflanzen u. Samen, bestehend aus fungiciden oder insekticiden Mitteln u. Reizmitteln, dad. gek., daß die Reizmittel aus wasserlöslichen Mn-Salzen bestehen. Z. B. werden Lsgg. mit 0,1% HgCl_2 u. 0,2% $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ oder mit 0,3% CuSO_4 u. 0,2% MnSO_4 verwendet. (D. R. P. 637 991 Kl. 451 vom 25/5. 1924, ausg. 7/11. 1936.) GRÄGER.

Edward P. Naus, Minneapolis, Minn., V. St. A., *Pflanzenschutzmittel*, bestehend aus feinst vermahlenem Pech vom Kohlen- oder Holzteer, das in Pulverform oder als Emulsion mit geeigneten Fll., wie W., denen gegebenenfalls Netzmittel zugesetzt sind, verstäubt wird. Es wirkt gegen fressende u. saugende Insekten, besonders den Kartoffelkäfer u. auch gegen Pilzkrankheiten der Pflanzen. (A. P. 2 045 791 vom 29/7. 1933, ausg. 30/6. 1936.) GRÄGER.

Mencci & Taddeo, Castelvetro, Trapani, Italien, *Pflanzenschutzmittel*. Zur Herst. werden Quassiaholz (1,5 kg), FeSO_4 (1,5), CaO (40), pulverisierter S (40), NaOH (3), Lysoform (0,5) u. CuSO_4 (2) in W. (500) verrührt u. etwa 12 Stdn. gekocht, abgekühlt u. filtriert. (It. P. 292 442 vom 15/9. 1930.) GRÄGER.

Giuseppe Lo Schiavo, Tripolis, *Flüssigkeit zum Schutze der Pflanzen gegen Weidtiere*. Zur Herst. dieser Fl. l. man 1 kg CuSO_4 in 100 l W. u. fügt nacheinander 2 kg $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 1 kg S-Pulver, 1 l Petroleum u. 50 kg Kuhdung hinzu. Das Mittel kann auf die zu schützenden Pflanzen mit dem Pinsel aufgetragen oder aufgesprüht werden. (It. P. 322 797 vom 18/6. 1934.) GRÄGER.

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: **Evan Clifford Williams**, Berkeley, Cal., V. St. A., *Fliegenvertreibungsmittel oder Begasungsmittel*, das als wirksame Stoffe ungesätt. organ. Sulfide (I) u. Polysulfide (II) nicht pflanzlichen Ursprungs enthält. Die I sind zweckmäßig symm. u. die II aliph. Verb. (Can. P. 353 986 vom 7/11. 1934, ausg. 5/11. 1935. A. Prior. 18/11. 1933.) GRÄGER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Adolf Steindorff und Kaspar Pfaff, Frankfurt a. M.-Höchst), *Vernichtung von Fliegen* durch Versprühen einer Lsg. eines Schädlingsbekämpfungsmittels in geschlossenen Räumen gemäß Pat. 610 409, dad. gek., daß man hierzu eine wss. Lsg. verwendet, die neben

etwa 25% substituierten oder nichtsubstituierten Benzoesäureestern, wie m-Fluorbenzoesäureäthylester, o-Oxybenzoesäureisoamylester, 5-Chlor-2-oxybenzoesäureamylester, o-Amidobenzoesäureäthylester oder o-Kresotinsäurephenylester, noch Stoffe vom Charakter eines Dispergier-, Emulgier- oder Netzmittels enthält, z. B. sulfonierte Benzole oder Naphthaline, sulfonierte Körper der Fettreihe, wie Ricinusölschwefelsäureester, sulfonierte Harze oder Pech, auch Sulfitpech, ferner Gemische, z. B. ölsaures Äthanolamin mit freier Ölsäure oder oxäthylierte Ölsäure u. oxäthylierte Ricinolsäure. Mit der 5-fachen Menge W. verd., verwendet man z. B. ein Gemisch von 100 Teilen Salicylsäureamylester mit 2,5 Teilen Ölsäureäthansulfosäureester zur Insektenbekämpfung. (D. R. P. 638 400 Kl. 451 vom 28/9. 1930, ausg. 14/11. 1936. Zus. zu D. R. P. 610 409; C. 1935. II. 270.) GRÄGER.

Yut Kiou Leung, Frankreich, *Insekticide Mittel mit orientalischem Parfüm*, besonders gegen Fliegen, Mücken oder Motten verwendbar. Drei Rezepte sind angegeben: 1. 70 g künstliche Duftstoffe, 150 g Benzogummi u. 50 g guten A. werden erhitzt u. einer Lsg. von 250 g Tragant (I) in 6 l W. unter Rühren zugesetzt. Diese Lsg. wird mit 5 kg Pflanzenkohle innig vermischt. Die erhaltene Paste wird in Bronzeformen gepreßt. 2. 1 kg feines Sägemehl wird mit 2 g S-Blume u. 100 g Pyrethrum u. darauf mit einer Lsg. von 30 g I in 1 l W. gemischt u. dann mit 10 g Citronellöl u. 20 g Kieferöl kräftig verrührt u. feinst vermahlen. 3. Bei etwa 30° werden 25 g Rosenessenz, 25 g Pfefferminzöl, 50 g Kieferöl u. 2½ kg Naphthalin vermischt u. 1,3 kg p-Dichlorbenzol u. 1 g KCl zugefügt. In die erhaltene Lsg. werden Baumwollstücke eingetaucht, die dann schnell an der Luft trocknen u. in Papier eingewickelt werden. (F. P. 776 744 vom 31/7. 1934, ausg. 1/2. 1935.) GRÄGER.

William C. Parrish, Portland, Ore., V. St. A., *Insekticid*. Ein für insekticide Zwecke geeignetes u. auf grüne Pflanzen u. Bäume in wss. Emulsion anwendbares Spritzmittel besteht aus einem Gemisch eines aus gesätt. KW-stoffen bestehenden Mineralöles, 60—84% mit 6—30% einer Mischung eines ungesätt. KW-stoffe enthaltenden Mineralöles mit Fettsäuren trocknender Öle, wie Leinöl, 2—3% Fettsäuren in Form von Alkalisifen, 1½—4% Fettsäuren als Äthylester, 1¼—3% Glycerin u. 1½—3% wasserl. Stärke mit der äquivalenten Menge Alkali. Derartige Gemische können auch Cadinen oder nichttrocknende Öle, wie Fischöl oder Baumwollsamöl enthalten. Die Mengenverhältnisse der Mischungskomponenten sind so zu wählen, daß bei ausreichender Wrkg. gegen die Schädlinge die Pflanzen nicht geschädigt werden. In den angegebenen Gemischen werden die in den Mineralölen natürlich vorkommenden Mercaptane u. S-haltigen Verb. durch die zugesetzten Fettsäuren für die Pflanzen unschädlich gemacht. Die Emulsionen üben ebenfalls auf die Larven u. Eier der Insekten u. auch auf die pilzlichen Schädlinge eine gute Wrkg. aus. (A. P. 2 034 152 vom 6/4. 1932, ausg. 17/3. 1936.) GRÄGER.

Kessler Chemical Corp., New York City, N. Y., V. St. A., übert. von: **Stefan Goldschmidt**, Karlsruhe, u. **Karl Martin**, Bruchsal, Baden, *Insekticid*. Als wirksames Mittel wird ein arom. Isothiocyanat verwendet, in dem der Isothiocyanatrest (I) unmittelbar an den arom. Kern gebunden ist, der auch noch substituiert sein kann. Der I kann auch an eine nichtacylierte Seitenkette gebunden sein. Gleichzeitig können andere Insekticide, wie Nicotin, Derrisextrakt oder Rotenon, mitverwendet werden. (Can. P. 357 959 vom 17/12. 1934, ausg. 19/5. 1936. D. Prior. 27/12. 1933.) GRÄGER.

Irwin Stone, New York, N. Y., V. St. A., *Insekticides Spritzmittel*, das neben einem wasserunl. insekticiden Mittel, wie Pb₃(AsO₄)₂ (3 Pfund), ein gegen dieses indifferentes Mittel enthält, das wasserunl. ist u. mit sauren Waschlfl., wie verd. HCl, Gase entwickelt, wie ZnCO₃ (3 Pfund auf 100 Gallonen W.), um hierdurch das mechan. Entfernen der Spritzrückstände zu erleichtern. (A. P. 2 028 109 vom 9/4. 1934, ausg. 14/1. 1936.) GRÄGER.

Krauβ-Moskowitz, **Egyesült Ipartelepek R. T.**, *Masse zur Herstellung von Schwefelbrühen zu Pflanzenschutz Zwecken*. S-Pulver von 85—90° Feinheit nach CHANCELL wird mit geringen Mengen, z. B. 0,5%, an gegebenenfalls in W. gel. Schutzstoffen, die seine Aufschlammbarkeit in W. erhöhen, wie Eiweiß, Kohlehydratderiv. u. deren Sulfosäuren, insbesondere mit ligninsulfosaurem Ca bzw. Sulficelluloseablauge, gegebenenfalls unter Zusatz von Glycerin, Stärkesirup u./oder 2—3% Melasse, sowie gegebenenfalls von Kresol oder anderen Desinfektionsmitteln zu einer bildsamen M. verknetet. Die M. wird zu Stäbchen, Plätzchen u. dgl. Formkörpern gepreßt u. bei Temp. < 100° getrocknet; sie zerfällt dann leicht in W. (Ung. P. 114 950 vom 23/7. 1934, ausg. 15/7. 1936.) MAAS.

American Agricultural Chemical Co., Newark, übert. von: **Simon Klosky**, Roselle, N. J., V. St. A., *Herstellung von Calciumarsenat enthaltenden Insekticiden*. Calciumarsenate, wie $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$, das bas. Arsenat oder ein Gemisch des Arsenats mit einem Überschuß von $\text{Ca}(\text{OH})_2$, werden in wss. Aufschwemmung mit einer l. F-Verb. behandelt. Hierdurch wird das Arsenat gegenüber den Atmosphärien beständig gemacht, so daß auf den Pflanzen l. As-Verbb. mit schädlichen Einww. nicht entstehen. Es werden beispielsweise 100 Teile Arsensäure mit 75% As_2O_5 u. 75 Teile CaO in Form von Kalkmilch zu einer dünnen Paste verrührt. Diese wird in 2000 Teilen W., in dem 8 Teile NaF gel. sind, bei einer Temp. von etwa 80° suspendiert. Der sich bildende Nd. wird filtriert, gewaschen u. getrocknet. (A. P. 2 029 264 vom 22/3. 1933, ausg. 28/1. 1936.) GRÄGER.

Thomsen Chemical Corp., übert. von: **Alfred M. Thomsen**, San Francisco, Cal., V. St. A., *Bleiarsenatherstellung*. Zur Gewinnung eines flaumigen, als *Schädlingsbekämpfungsmittel* geeigneten Bleiarsenats wird einerseits As_2O_3 in HNO_3 , die mit N_2 -Oxyden gesätt. ist, gel. u. soviel Na_2CO_3 zur Lsg. gegeben, daß sie noch saurer reagiert als Na_2HAsO_4 ; andererseits wird PbO in einer an N_2 -Oxyden gesätt. HNO_3 gel.; diese Lsg. gibt man zur ersteren bis Pb im Überschuß vorliegt; anschließend setzt man zur Mischung solange abwechselnd Na_2CO_3 u. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg., bis in der Lsg. As_2O_5 mittels AgNO_3 nicht mehr nachweisbar ist, wobei stets gel. überschüssiges Pb zugegen sein u. die Lsg. gegen Methylorange sauer reagieren soll. Der Nd. wird dann von Na-Salzen frei gewaschen. Man kann ihn vorher mit soviel frisch gefälltem $\text{Pb}(\text{OH})_2$ mischen, daß das entstehende Prod. weniger als 30% As_2O_5 enthält. Das NaNO_3 wird zur Gewinnung der erforderlichen HNO_3 verwertet. (A. P. 2 057 985 vom 24/2. 1933, ausg. 20/10. 1936.) MAAS.

Grasselli Chemical Co., Cleveland, übert. von: **Fred C. Carlson**, Lakewood, O., V. St. A., *Kieselfluorbarium*. H_2SiF_6 -Lsg. wird mit BaS -Lsg. solange neutralisiert, bis in einer entnommenen Probe eine weitere Fällung mittels BaS -Lsg. nicht mehr eintritt. Nach Absetzen des Nd. entfernt man durch baldiges Abgießen der Mutterlauge mit dieser das durch Hydrolyse der H_2SiF_6 entstandene $\text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, bevor es koaguliert. Der Nd. wird durch nochmaliges Aufschlämmen in W. gereinigt u. dann getrocknet; er reagiert durch einen geringen Geh. an $\text{Ba}(\text{HF}_2)_2$ sauer u. ist als *Schädlingsbekämpfungsmittel* verwendbar. (A. P. 2 058 664 vom 24/3. 1934, ausg. 27/10. 1936.) MAAS.

Dow Chemical Co., übert. von: **Lindley E. Mills**, Midland, Mich., V. St. A., *Herstellung von Erdalkalisalzen von 2,4,5-Trichlorphenol (I)*. Man setzt I mit Erdalkalihydroxyd oder ein Alkalisalz von I mit einem l. Erdalkalisalz um. Das Ba-Salz von I ist ein weißes Pulver, zl. in k. W., ll. in h. W. Das Ca-Salz ist ebenfalls weiß u. wl. in k. W.; durch h. W. wird es hydrolysiert. Die Lsgg. der Salze werden durch CO_2 zers. Sie dienen als *fungicide* Mittel. (A. P. 2 039 434 vom 2/5. 1932, ausg. 5/5. 1936.) NOUVEL.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

F. Friedensburg, *Die neuere Entwicklung des nordschwedischen Erzbergbaus*. Es werden der Eisenerzbergbau u. (kurz) der Golderzbergbau Schwedens nach verschiedenen Gesichtspunkten besprochen. (Glückauf 72. 1073—85. 24/10. 1936. Berlin-Wannsee.) SKALIKS.

G. G. Jegorow, *Versuche über die Anreicherung von eingesprengten Eisenerzen aus den Fundorten des Tulabzirktes*. Kurze petrograph. Kennzeichnung der bei Tula gewonnenen eingesprengten Eisenerze. Stückigkeit u. chem. Zus. der Erze. Verf.-Angaben über die meehan. Aufbereitung sowie der nachfolgenden Naßaufbereitung unter ausführlicher Mitteilung der chem. Zus. von Roherz, angereichertem Erz u. Rückstand nach den einzelnen Aufbereitungsstufen. (Berg-J. [russ.: Gorny Shurnal] 112. Nr. 3. 58—69. März 1936.) HOCHSTEIN.

Ernst Diepschlag, *Die Reduktion von Eisenerz unter Anwendung höherer Drücke*. Laboratoriumsverss. an Roteisenerz mit H_2 u. CO als Red.-Mittel. Einfluß des Druckes auf die Umsetzungen. Die Red. unter Druck durch CO geht weiter als durch H_2 , im Zusammenhang mit der das Erz auflockernden C-Abscheidung. Bei Drücken bis zu 3 atü ist die Red. größer als bei höheren Drücken. (Arch. Eisenhüttenwes. 10. 179—81. Nov. 1936. Breslau.) HABEL.

T. L. Joseph, *Porigkeit, Reduzierbarkeit und Stückgröße von Eisenerzen*. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 120. 72—89. 1936. — C. 1936. II. 1785.) HOCHSTEIN.

E. W. Schilling und Harwick Johnson, *Scheidung von Hämatit (Roteisenerz) durch hysteretische Abstoßung*. Unters. über die Wrkg. mehrphasiger Wechselstrommagnetfelder auf das Eisenerz Hämatit. Wrkg. des Luftspalts. Einfluß der Frequenz (25—90 Perioden/Sekunde) auf die Bewegungsgeschwindigkeit der Erzteilchen. Abhängigkeit zwischen Frequenz u. Gewicht der in Bewegung versetzten Erzteilchen. Wrkg. einer konstanten Frequenz auf den Erregerstrom. Warmbehandlung u. Unters. von rotem Hämatit. Beschreibung der Vers.-Einrichtung. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 120. 57—67. 1936.)

HOCHSTEIN.

W. J. Gulyga, *Agglomeratschmelze aus den Kussinschen Titanmagnetiten im Kuschwinwerk*. Hochofenschmelzungen von Agglomeraten der Zus. 7,5—10% SiO₂, 59,5—62% Fe, 20—30% FeO, 2,8—4,5% TiO₂ u. 0,85—0,9% V. Außer Agglomerat wurden noch geringe Mengen von Erz folgender Zus. verhüttet: 4,75% TiO₂, 4,95% SiO₂, 5,93% Al₂O₃, 0,08% Cr₂O₃, 53,75% Fe₂O₃, 24,1% FeO, 4,25% MgO u. 0,75% V₂O₅. Der verhüttete Koks enthielt 12,17% Asche, 0,46% S u. 1,96% flüchtige Bestandteile, während der Kalk eine Zus. hatte von 2,2—3,12% SiO₂, 2,6—3,16% Al₂O₃, 1,08% Fe₂O₃, 52,29—51,84% CaO u. 0,45—0,34% MgO. Angaben über die Zus. der Möllierung u. Schmelzsergebnisse. Das erschmolzene Roheisen enthielt nicht über 0,04% S, im Mittel 0,63% V (d. h. ca. 80% des Agglomerats), 0,06—0,07% P, 1,4 bis 2,7% Si, 0,76—2,05% Mn, 0,29—0,36% Ti u. 4,03—4,37% C. Angaben über die Schlackenzuss. (Sowjet-Metallurgie [russ.: Ssowjetskaja Metallurgija] 8. Nr. 1. 20—25. 1936.)

HOCHSTEIN.

W. W. Kondakow, *Zum Problem des Sauerstoffs. Die Anwendung von mit Sauerstoff angereicherter Luft im Hochofenprozeß*. Der Vf. schildert ausführlich die Ergebnisse mehrjähriger Verss. mit dem neuen Arbeitsverf. am Hochofenprozeß durch Einblasen von mit O₂ (bis 60%) angereicherter Luft. — Die dabei entstehenden hohen Temp. ändern die Einzelheiten des Hochofenprozesses, u. a. die Zus. der Gichtgase. — Die erhaltenen Gichtgase können zur Herst. von NH₃ verwendet werden. Nach diesem Verf. wurden auch Verss. mit Torf (anstatt Koks) durchgeführt, wobei es sich zeigte, daß es nach diesem Verf. möglich ist, ein billiges u. vollwertiges Gas zu erhalten. (Anz. Ing. Techniker [russ.: Westnik Inshenerow i Technikow] 1936. 466—69. Aug. Moskau.)

ROITMANN.

N. P. Pogorelow, *Reinigung von Hochofengas beim Schmelzen von Ferromangan*. Zweistufige Elektrofilterreinigung von Gichtgas beim Schmelzen von Ferromangan mit einer Leistung von 5000 cbm/Stde. Beschreibung der Anlage. In der ersten Elektrofilterstufe wurden von einem Staubgeh. von 0,2—1,5 g/cbm ca. 70—80% bei folgenden Verhältnissen ausgeschieden: Gastemp. ca. 70—90°, Gasfeuchtigkeit 100—130 l/cbm u. 10—30 mA bei 35 000—40 000 Volt. Nach einer weiteren Gasabkühlung auf 38—40° wurde in der 2. Reinigungsstufe das Gas bis auf 20—50 mg/cbm bei 25—40 mA u. 37 000—45 000 V gereinigt. Angaben über Gasgeschwindigkeit in den beiden Stufen, W.-Verbrauch u. Staubzus. (Sowjet-Metallurgie [russ.: Ssowjetskaja Metallurgija] 8. Nr. 2. 46—47. Febr. 1936.)

HOCHSTEIN.

W. F. Holbrook und T. L. Joseph, *Einfluß der Hochofenschlacke auf die Entschwefelung*. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 120. 99—116. 1936. — C. 1936. II. 1785.)

HOCHSTEIN.

P. C. Hodges, *Gewinnung und Aufbereitung von Hochofenzuschlägen*. Geolog. Verhältnisse des amerikan. Kalksteinbruches der MARBLE CLIFF QUARRIES CO., Columbus, Ohio. Arbeitsbedingungen. Brecher- u. Siebanlage. Zus. des gewonnenen nassen Kalksteins mit 1,74% SiO₂, 0,2% Fe, 0,006% P, 1,1% Feuchtigkeit, 0,45 Al₂O₃, 50,03% CaO, 3,39% MgO u. 42,97% CO₂. Ergebnisse des Calcinerens bei Temp. von 970°. Fortschritte der Aufbereitung. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 120. 121—31. 1936.)

HOCHSTEIN.

M. M. Leibowitsch, *Theoretischer Kohlenstoffverbrauch beim Erschmelzen von Roheisen*. Best. der theoret. Menge an Red.-Mitteln bei der Red. von Eisenoxyden. Errechnung der Menge an Red.-Mitteln bei gleichzeitiger direkter u. indirekter Red. von Eisenoxyden im Hochofen. Gesamter Wärmearaufwand des Hochofens u. theoret. Errechnung des geringsten C-Verbrauchs beim Erschmelzen von Roheisen. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 1936. Nr. 3. 38—47. Nr. 4. 21—33. April. Leningrad, Industrie-Institut.)

HOCHSTEIN.

J. L. Francis, *Richtiges Erschmelzen von Gußeisen*. Übersicht über die verschiedenen Faktoren, welche die Güte eines Gußeisens bestimmen, wobei Vf. besonders auf das Problem der Gußbruch- bzw. Stahlschrottverwendung u. auf die Bedeutung

der Legierungselemente Chrom u. Nickel für die Erzielung eines einwandfreien, dichten Gusses eingeht. (Iron Steel Ind. 10. 130—34. Nov. 1936.) FRANKE.

A. L. Mirny und **J. B. Chasan**, *Einfluß der Ofenauskleidung auf das Verhalten der Grundelemente beim Schmelzen von Temperguß*. Unters. des Einflusses einer sauren oder bas. Elektroofenauskleidung auf das Verh. von C, Si, Mn u. S während der Schmelzung von Tempergußeisen. Berechnung des elektr. Energieverbrauchs in Abhängigkeit von der Schmelzdauer bei sauer u. bas. ausgekleideten Elektroschmelzöfen. (Gießerei [russ.: Liteinoje Djelo] 7. Nr. 1. 25—28. 1936. Autowerk Stalin.) HOCHSTEIN.

André Babinet, *Die Nitrierung von Eisen und Gußeisen*. Überblick über die Entw. der Nitrierung von Eisen. Eig. von nitriertem Fe (Härte, kein Verzug, Härtebeständigkeit bis 500°, Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation, Verschleiß u. Ermüdungsfestigkeit). Beschreibung des Nitrierverf., der Nitrieröfen u. der Nitrierüberwachung. Nitrierstähle u. Anwendung nitrierter Gegenstände im Auto- u. Flugzeugbau, Maschinen-, Lokomotiv- u. Bergbau, sowie in der Textilindustrie. Nitrierung von Gußeisen unter Besprechung der Hypothese des Härtovorgangs beim Nitrieren. (Bull. Soc. Encour. Ind. nat. 135. 510—23. Aug./Sept. 1936.) HOCHSTEIN.

Je. P. Babitsch, *Warmbehandlung von Gußstücken durch Regelung der Abkühlungsgeschwindigkeit*. Unters. über die Bedingungen zur Bldg. von inneren Spannungen u. über Verff. zu ihrer Beseitigung. Herst.-Bedingungen von Rädern mit gehärtetem Kranz, ihre Bauart u. techn. Bedingungen für die Abnahme. Formerei, Gattierung u. Abguß. Einfluß verschiedener Legierungselemente. Ersatz des Ausglühens von Gußstücken durch eine langsame Erkaltung des Stückes in der Form. Angaben über diese „Selbstaussglühung“ im Verlauf der Gußstückerkaltung. Folgerungen für die Entw. des Verf. der Warmbehandlung von Gußstücken durch Regelung der Abkühlungsgeschwindigkeit. (Gießerei [russ.: Liteinoje Djelo] 7. Nr. 3. 9—20. 1936. Kiew, Industrie-Inst.) HOCHSTEIN.

Ja. S. Ginzburg und **S. I. Krassnitzki**, *Versuche über die thermomechanische Bearbeitung von weißem Gußeisen*. Schmiedeverss. mit weißem Gußeisen verschiedener Zus. Die Cr-Gehh. des Gußeisens betragen 1,5—6% u. die C-Gehh. 2,6—3,5%. Die Ausschmiedung begann bei ca. 1050° u. endete bei ca. 850°. Bei vorsichtigem Ausschmieden u. sorgfältiger Temp.-Überwachung ließen sich die Gußblöcke ohne innere u. äußere Risse ausschmieden. Zwecks Feststellung der günstigsten Warmbehandlung für Drehstähle aus ausgeschmiedetem weißem Gußeisen mit 3,35% Cr wurden Gußeisenproben von 760—1100° in W. oder Öl abgeschreckt u. bei 150° angelassen. Es wurde das Gefüge u. die Rockwellhärte ermittelt. Die besten Härte- u. Schneidresultate wurden bei einer Ölabschreckung von 850° erhalten. (Sowjet-Metallurgie [russ.: Ssowjetskaja Metallurgia] 8. Nr. 1. 68—73. 1936.) HOCHSTEIN.

J. W. Donaldson, *Festigkeit und elastische Eigenschaften von Gußeisen*. Unters. von gußeisernen Röhren bei innerem Druck auf Zerreiß- u. Biegefestigkeit. Durchführung der Unters. in einer besonderen Prüfeinrichtung, durch welche die Belastungsvorgänge künstlich hervorgerufen werden. Ausführung von vereinigten Zug-Biegeproben. Angabe der sich aus den Verss. ergebenden Schlüsse auf die mechan. Eig. von Gußeisen. (Foundry Trade J. 55. 338. 342. 29/10. 1936.) HOCHSTEIN.

M. M. Sakladny, *Die Empfindlichkeit von grauem Gußeisen in Abhängigkeit von der Dicke des Querschnittes. (Dünnwandiger Guß)*. Erstarrungsvorgang bei grauem Gußeisen. Unters. über die günstigste Metallzus. für die verschiedenen Abkühlungsgebiete. Probeabgüsse des Werkes Rostelmasch u. ihr Feingefüge. Die Gefügeausbildg. von grauem Gußeisen in Abhängigkeit vom Gußquerschnitt. Besprechung diesbezüglicher Arbeiten von HELLER, JUNGBLUTH, PIWOWARSKY, LEMOINE. Unters. dieser Frage auf Werk Rostelmasch auf Grund von Härteunterss. bei Probeabgüssen, wobei ebenfalls der Einfluß der verschiedenen Gehh. an C, Si, u. a. m. bestimmt wurde. Folgerungen für den prakt. Betrieb. (Gießerei [russ.: Liteinoje Djelo] 7. Nr. 3. 1—8. 1936. Zentrallabor. Rostelmasch.) HOCHSTEIN.

Paul Schafmeister, *Die räumliche Anordnung des Graphits im Gußeisen*. Mittels eines Chloraufschlusses bei 650° wurde aus Gußeisen Graphit u. Temperkohle unter Erhaltung ihrer räumlichen Form ausgesondert u. stereoskop. untersucht. Die Unterss. ergaben im wesentlichen, daß den Kieselsäureresten eine erhöhte Bedeutung als impfenden Keimen bei der Graphitkrystallisation zukommt u. daß die Temperkohle, zum Unterschied vom Graphit im Grauguß, als einzelne nicht miteinander zusammenhängende Kügelchen in der Grundmasse vorliegt. (Arch. Eisenhüttenwes. 10. 221—22. Nov. 1936. Essen.) FRANKE.

Albert Portevin und Robert Lemoine, *Einfluß von verschiedenen Faktoren auf die Graphitbildung bei der Erstarrung*. (Vgl. C. 1936. II. 1233. 2604.) Vff. untersuchen den Einfluß von Ca, CaSi mit 25% Ca sowie von CaSi mit oxydierenden Salzen (1% CaSi + Na₂Cr₂O₇ bzw. Na₂CO₃), die in der Pfanne zugesetzt wurden, auf die Graphitausbildung, gekennzeichnet durch die Anzahl der Graphitpartikel pro qmm, u. auf die mechan. Eig., wie Härte, Biege- u. Scherfestigkeit. Es wurde, besonders bei letzteren Zusätzen, neben einer Entschwefelung (bis 50%) eine Wärmesteigerung um 70–80° u. die Bldg. einer leicht trennbaren Schlacke beobachtet. Diese Methode ist zur Herst. von feinkörnigem Gußeisen mit niedrigem Si-Geh. u. zur Verbesserung der mechan. Eig. von P-haltigem Gußeisen sehr geeignet. Durch den niedrigen Si-Geh. erlangt das gewöhnliche Gußeisen eine beträchtliche Hitzebeständigkeit. (Bull. Ass. techn. Fonderie 10. 333–34. Sept. 1936.)

FRANKE.

A. L. Norbury und E. Morgan, *Der Einfluß nichtmetallischer Einschlüsse auf die Größe des Graphits im grauen Gußeisen*. Es wurden Unters. an aus verschiedenen Roheisensorten sowohl im Tiegel- wie auch im Kupolofen erschmolzenem Grauguß angestellt, um den Einfluß von Gasen u. nichtmetall. Einschlüssen auf die Graphitausbildung u. die mechan. Eig. zu klären. Hierbei wurde festgestellt, daß die Anwesenheit von 0,1–0,2% Ti u. die Durchleitung von CO₂ durch die Schmelze bei allen im Tiegel hergestellten überdeckt. Gußeisenschmelzen eine bedeutende Graphitverfeinerung hervorruft, während durch eingeleitetes H₂ der Graphit bedeutend vergrößert wurde. Der Ti-Geh. des Roheisens u. der Ferrolegierungen war gleichfalls bestimmend für die Graphitausbildung, wenn sie unter oxydierenden Bedingungen umgeschmolzen wurden. Für die Wrkg. des CO₂ u. des Ti geben Vff. eine Erklärung, die besagt, daß infolge der niedrigen E.-Temp. des Ti dieses während der Erstarrung des Graphits noch fl. ist u. folglich nicht als Keim für die Entstehung grober Graphitblätter dienen kann. Im Gegensatz hierzu werden durch Zugabe von Si, Calciumsilicid u. Al feste Einschlüsse, wie Silicate, CaC₂ u. Al₂O₃ gebildet werden, die nun als Keime wirken u. die Vergrößerung des Graphits herbeiführen. Die Wrkg. des H₂ wird zurückgeführt auf die Red. des Eisenoxyds aus den Ti-Einschlüssen u. die dadurch bewirkte Erhöhung der Erstarrungstemp. Die auf Grund dieser Feststellungen im Kupolofen durchgeführten prakt. Anwendungen zeigten die Schwierigkeit der Graphitverfeinerung, da sich Ti teilweise mit den bereits im Eisen vorhandenen Einschlüssen verbindet u. in die Schlacke geht. Es wurde weiter beobachtet, daß Schmelzen gleicher Zus. bei der Herst. im Tiegel eine feine Graphitausbildung zeigten, die im Kupolofen erschmolzenen dagegen einen groben Graphit. Diese Vergrößerung wird von Vff. darauf zurückgeführt, daß die in bestimmten Teilen eines Kupolofens stattfindenden reduzierenden Vorgänge auf die sich vorher durch Oxydation gebildeten Einschlüsse einen ähnlichen Einfluß wie H₂ ausüben. — In einem Anhang wird sowohl auf einige Verss. über den Einfluß von Gasen auf Gußeisen, die im Verlauf der vorhergehenden Unters. angestellt wurden, näher eingegangen wie auch von einigen eutekt. Fe-C-Si-Legierungen die Erstarrungstemp. mitgeteilt, die mit steigendem Si-Geh. bis ungefähr 5,5% Si ansteigen, darauf bis ungefähr 8,5% Si abfallen u. durch weitere Si-Zusätze wieder erhöht werden. (Foundry Trade J. 55. 272–74. 297–98. 15/10. 1936. Birmingham, British Cast Iron Research Association.)

FRANKE.

N. P. Kolaschnikow, *Der Einfluß der Gießtemperatur auf den Verteilungsgrad des Graphits im Gußeisen*. Verss. über den Einfluß des Haltens von Gußeisen bei möglichst hohen Schmelztemp. sowie bei möglichst niedrigen Gießtemp. auf die Graphitausbildung von Gußeisen. Abhängigkeit der so erhaltenen verschiedenen Graphitausbildung auf die Festigkeit u. Härte des Gußeisens. Best. des Einflusses der Graphitausbildung bei einem bei 1500° geschmolzenen Gußeisen mit ca. 3,5% Gesamt-C, davon 2,7–2,8% Graphit, 2,24–2,31% Si, 0,77–0,83% Mn, 0,2–0,25% P, 0,078–0,084% S von der zwischen 1180–1400° schwankenden Gießtemp. Mit fallender Gießtemp. nahm die Festigkeit von 17,7 auf 24,1 kg/qmm u. die Brinellhärte von 143 auf 163 Einheiten zu. (Gießerei [russ.: Liteinoje Djelo] 7. Nr. 2. 11–12. 1936.)

HOCHSTEIN.

A. S. Kuschnirski, *Einfluß der Keimwirkung, der Graphitform der Ausgangswerkstoffe, der submikroskopischen Einschlüsse und des Schlackencharakters auf das Gefüge und die mechanischen Eigenschaften von Gußeisen*. Einfluß der Keimwrkg. in Gußeisen. Besprechung verschiedener Theorien zur Erklärung dieser Erscheinung. Theorie von PIWOWARSKY über den Einfluß der Schmelzüberhitzung auf den Charakter der Graphitausbildung. Theorie von HANEMANN. Theorie von KEIL über den Einfluß submkr. Einschlüsse auf den Graphitisierungsvorgang. Unters. des Vf. über den Ein-

fluß der Graphitart der Ausgangswerkstoffe auf die Eigg. des Gußeisens u. Rückschlüsse auf die Graphitkeimwrkg. Bedeutung des Charakters von Schlackeneinschlüssen auf die Graphitbildg. u. die mechan. Eigg. des Gusses. Besprechung der Unters. von KEIL, DIEPSCHLAG, MISCHALKE, BARDENHEUER u. REINHARDT. (Gießerei [russ.: Liteinoje Djelo] 7. Nr. 2. 13—18. 1936. Moskauer Werk ITR.) HOCHSTEIN.

A. Di Giulio und A. E. White, *Faktoren, die das Gefüge und die Eigenschaften von Grauguß beeinflussen*. Es wird über den Einfluß einer Überhitzung bis 1700°, ferner der Gießtemp. auf die Graphitausbildg. u. somit auch auf die mechan. Eigg. eines unlegierten Graugusses für Automobilzylinder berichtet. Die günstige Wrkg. der Überhitzung macht sich bereits bei 1370° bemerkbar u. ist bei 1670° am größten, während hinsichtlich der günstigsten Gießtemp. das Temp.-Intervall zwischen 1370 u. 1565° ermittelt wird. Die Verbesserung der mechan. Eigg. durch eine Überhitzung auf eine geeignete Temp. u. durch ein Vergießen von der günstigsten Temp. wird auf eine Verfeinerung der Graphitausbildg. zurückgeführt, was wiederum auf eine vollständige Auflsg. der Graphitkeime in der Schmelze zurückzuführen ist. Abschreckverss. mit eutekt. Gußeisen ergeben, daß der Graphit beim Schmelzen des Gußeisens nicht sofort vollständig in Lsg. geht, wobei allerdings einwandfreie Poliermethoden u. starke Vergrößerungen erforderlich sind, um die Graphitreste im Schliffbild nachzuweisen. Verss. an dem überhitzten u. von der sonstigen Gießtemp. abgeschreckten Proben ergeben, daß der einmal in Lsg. gegangene Graphit sich in der Schmelze nicht mehr ausscheidet. (Trans. Amer. Foundrymen's Ass. 7. 531—72. Juni 1936. Michigan, Univ.) EDENS.

A. Mitinski, *Der Elastizitätsmodul von Gußeisen*. Es werden die Ergebnisse von Bestst. des E-Moduls bei Biegeverss. für verschieden hohe Belastungen u. verschieden zusammengesetztes Gußeisen zahlenmäßig wiedergegeben, wobei darauf hingewiesen wird, daß die Höhe des E-Moduls von grauem Gußeisen von seiner Zus. u. von den Faktoren, welche die Graphitisierung bestimmen, beeinflußt wird u. daß ferner die Werte des E-Moduls, gemessen an Probestäben mit 30 mm Durchmesser, nicht den wirklichen Werten der Gußstücke mit ihren unterschiedlichen Wandstärken entsprechen u. daß der E-Modul in keiner direkten Beziehung zur Biege- u. Zerreißfestigkeit steht, wenn es auch bei Gußeisensorten hoher Festigkeit den Anschein hat. (Rev. Métallurgie 33. 498—501. Aug. 1936.) FRANKE.

H. Jungbluth, *Einfluß der Wandstärke auf die mechanischen Eigenschaften von Gußeisen*. In Fortsetzung seines Aufsatzes (vgl. C. 1936. II. 2781) behandelt Vf. die Beziehung zwischen den mechan. Eigg. der Probestäbe u. denen des Gußstückes selbst, wobei betont wird, daß bisher nur einwandfrei festgestellt worden ist, daß die Werte bei hochwertigem Gußeisen einigermaßen übereinstimmen u. daß im übrigen in dieser Hinsicht noch viele Probleme ungel. sind. Schließlich weist Vf. darauf hin, daß die Wandstärkenempfindlichkeit nicht eine Eigenart des Gußeisens ist, sondern daß die gleiche Erscheinung auch bei anderen Legierungen, z. B. Aluminium, beobachtet worden ist. Die Wandstärkenempfindlichkeit ist beim Schwarzkerntemperguß nur gering u. beim Stahlformguß überhaupt nicht vorhanden. (Foundry Trade J. 55. 45—47. 16/7. 1936. Essen.) FRANKE.

G. L. Harbach, *Bestimmung der Zähigkeit von Gußeisen auf Grund von Biegespannung-Dehnungskurven*. Die Zähigkeit eines Gußeisens läßt sich aus dem Verlauf der Biegespannung-Dehnungskurven ablesen. Ein Gußeisen, das eine geringe bleibende Dehnung aufweist, ist spröde, während ein Gußeisen, das eine große bleibende Dehnung aufweist, zäh ist. Dabei sind die Gußeisensorten, bei denen die bleibende Dehnung in der Nähe des Bruches eintritt, zäher. Bei Ni-Resist-Gußeisen ist die bleibende Dehnung meist größer als bei gewöhnlichem Gußeisen, was gleichbedeutend damit ist, daß es nicht so spröde ist. Besitzt dieses Gußeisen außerdem noch gute Elastizitätsmodulwerte u. eine verhältnismäßig hohe Zerreißfestigkeit, so ist die Neigung zum Bruch kaum größer als bei Bronze. Es ergibt sich aus den Verss., daß entsprechend große Werte der plast. Dehnung die geringen Festigkeitswerte ausgleichen bzw. daß eine gute Zähigkeit nicht unbedingt eine gute Festigkeit voraussetzt. (Foundry Trade J. 55. 141—45. 20/8. 1936.) EDENS.

Gustav Meyersberg, *Versuche zur Feststellung der Abweichungen bei den verschiedenen Untersuchungsmethoden des Gußeisens*. Es werden in zahlreichen Tabellen die Ergebnisse einer Gemeinschaftsarbeit deutscher u. belg. Eisengießereien, die zur Best. des Streubereiches bzw. Abweichungen der mittels der üblichen Verff. bestimmten mechan. Eigg. sowie der chem. u. der Gefügeunters. von Gußeisen verschiedener Zus.

durchgeführt wurden, mitgeteilt. Aus diesen Ergebnissen, die rund 6500 Einzelunterss. umfassen, geht hervor, daß die Biegefestigkeiten, die an deutschen Probestäben (Stabquerschnitt: 30 mm Durchmesser, Auflagerentfernung: 600 mm) festgestellt wurden, sich von denen mit belg. prismat. Probestäben (Stabquerschnitt: 10×7 mm, Auflagerentfernung: 50 mm) ermittelten nicht wesentlich unterschieden u. daß auch die Fehlergrenzen beider Methoden ziemlich gleich sind. Die für die Zerreißfestigkeit erhaltenen Werte hängen stark von den Vers.-Bedingungen ab, u. die Abweichungen der Ergebnisse untereinander betragen im Mittel 3,7%. Die Streuungen bei der Härtebest. der Gußeisen erreichen sogar 5% u. bei den Scherverss. nach SIPP-RUDELOFF im Mittel 2,7%, nach THYSEN-BOURDOUXHE sowie nach DELEUSE übereinstimmend 3,3% u. nach FRÉMONT 7,3%. (Fonderie belge 1936. 384—401. März/April 1936.) FRANKE.

Cyril Stanley Smith und Earl W. Palmer, *Über einige Wirkungen von Kupfer im Temperguß*. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 116. 363—85. 1935. — C. 1935. II. 743.) HOCHSTEIN.

M. T. Andrejew, *Hochchromhaltiges Gußeisen, seine Eigenschaften und Gewinnung*. Kennzeichnende Eigg. von hochchromhaltigem Gußeisen mit 1,4—2% C, 1,4% Si, 0,4% Mn, 0,1% P, 0,8% S u. 30—35% Cr, sowie Gefüge u. seine mechan. Eigg. Herst. der Gießformen, Schmelzverf. u. Abguß. Das Schmelzen des Gußeisens im bas. Elektrolichtbogenofen geht ohne besondere Schwierigkeiten vor sich. Zur Verdünnung der Schlacken wird die Verwendung von Flußspat oder Soda empfohlen. Der Abbrand an Cr beträgt ca. 1—1,5%. Bei hochbas. Schlacken kann der Cr-Abbrand auf 0,8% verringert werden. (Gießerei [russ.: Liteinoje Djelo] 7. Nr. 1. 37—42. 1936.) HOCHST.

C. C. Henning, *Erzeugung und Eigenschaften von Bessemerstahl*. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 116. 137—58. 1935. — C. 1935. II. 3151.) HOCHSTEIN.

L. F. Reinartz, *Neuere Entwicklung im Bau und Betrieb von Siemens-Martin-Ofen*. (Blast Furnace Steel Plant 24. 594—97. 714—16. Aug. 1936. — C. 1936. II. 3718.) HOCHSTEIN.

H. H. Gorrie, *Martinofenüberwachung*. Der Vf. verweist auf die Wichtigkeit einer einfachen, aber sicheren Martinofenüberwachung im laufenden Betrieb hin, insbesondere der Überwachung des Verhältnisses Brennstoff: Luft, sowie der Deckentemp. Besprechung entsprechender Überwachungsvorr. (Blast. Furnace Steel Plant 24. 322—25. April 1936.) HOCHSTEIN.

D. L. Treuheit, *Stahlguß*. Herst., Abnahme u. Eigg. von Stahlguß, insbesondere seine Dauerstandsfestigkeit, Warmstreckgrenze u. sein Verh. in der Kälte. Die Wärmebehandlung von unlegiertem und legiertem Stahlguß. Hochverschleißfester 12—14%ig. Manganhartstahl mit 1% C. Hitzebeständiger sowie rost- u. säurefester Stahlguß. Die Zerspanung des Stahlgusses. Gestaltungsforderungen an den Stahlguß. (Maschinenbau. Der Betrieb 15. 563—66. Okt. 1936.) HOCHSTEIN.

M. Renaud, *Qualitätsverbesserung der Gießereierzeugnisse durch elektrisches Schmelzen*. Vf. beschreibt die modernen elektr. Öfen, ihre Verwendung bei den einzelnen Stahlherst.-Verf. u. ihre qualitätssteigernde Wrkg. (Electricité 1936. 242—49. Juli.) HABB.

E. E. Callinan, *Feuerfeste Steine beim Vergießen. Ihr Einfluß auf die Güte von legiertem Stahl vom amerikanischen Standpunkt*. (Refractories J. 12. 475—79. Sept. 1936. — C. 1936. II. 3719.) HOCHSTEIN.

A. L. Worobjew, *Zur Frage der chemischen Zusammensetzung der Flocken im Stahl und die Ursache ihrer Bildung*. Bei Verss. des Vf. über die Wrkg. verschiedener Abkühlungsbedingungen auf die Flockenbildg. in Cr-Stählen der Martinschmelze zeigte sich, daß bei Luftabkühlung des Walzmetalls eine Flockenbildg. eintritt, bei langsamerer Kühlung dagegen (in Infusorienerde) keine Flocken entstehen. — Die Analysen der Flocken zeigte das Vorhandensein von Cr u. Mn in größeren Mengen als im übrigen Stahl. (Anz. Ing. Techniker [russ.: Westnik Inshenerow i Technikow] 1936. 491. Aug. Stalingrad.) ROITMANN.

W. R. Maddocks, *Stahlschmelzschlacken*. Angaben über die Wrkg. bas. Schlackenzuss. beim Stahlschmelzen im Martinofen u. elektr. Lichtbogenofen auf die Oxydation u. Red. des Schmelzbades. Vergleich zwischen bas. u. sauren Schmelzschlacken. (Blast Furnace Steel Plant 24. 347. April 1936.) HOCHSTEIN.

René Perrin, *Schnelle Reaktionen durch Schlacken*. Beschreibung des vom Vf. ausgearbeiteten Verf. Seine Grundlagen. Einfluß der Eingießgeschwindigkeit auf den Wrkg.-Grad u. die Vorgänge beim Mischen von Stahl u. Schlacke. Besprechung der nach obigen Arbeitsverf. erzielten Ergebnisse. (Bull. Soc. Encour. Ind. nat. 135. 499—509. Aug./Sept. 1936.) HOCHSTEIN.

E. Maurer und W. Bischof, *Die Verteilung des Schwefels zwischen Metall und Schlacke im basischen und sauren Herstellungsverfahren*. Inhaltlich gleich mit der C. 1936. II. 3719 referierten Arbeit. (Blast Furnace Steel Plant 24. 410—12. Mai 1936.) HOCHST.

J. H. Hruska, *Das Fertigmachen von Stahl*. 39. u. 40. Mitt. (38. vgl. C. 1936. I. 4355.) (Blast Furnace Steel Plant 24. 68—70. 160—61. Febr. 1936.) HOCHSTEIN.

J. H. Hruska, *Das Fertigmachen von Stahl*. 41. Mitt. (40. vgl. vorst. Ref.) Angaben über die Herst. von Stahlblöcken für Schmiedezwecke. (Blast Furnace Steel Plant 24. 239—40. 257. März 1936.) HOCHSTEIN.

J. H. Hruska, *Das Fertigmachen von Stahl*. 42. Mitt. (41. vgl. vorst. Ref.) Herst. u. Zus. von Stählen für Sonderzwecke, z. B. für Maschinenteile, Zylinder, Lokomotiven, Wellen, Panzerplatten usw. Herst. von Stahlgußblöcken bis zu 70 t für Schmiedezwecke mit folgenden Zus.: 0,27—0,49% C, 0,73—0,92% Mn, 0,19 bis 0,31% Si, 0,017—0,027% P, 0,019—0,027% S, mit oder ohne geringe Ni- u. Mo-Gehb. Die Gießgeschwindigkeit betrug hierbei 1,204—1,586 t je Minute. Herst. von Blöcken für Stahlröhre. (Blast Furnace Steel Plant 24. 336—37. 355. April 1936.) HOCHSTEIN.

J. H. Hruska, *Das Fertigmachen von Stahl*. 43. Mitt. (42. vgl. vorst. Ref.) Herst. von Stahlblöcken, bei denen der Stahl unter starker Gasentw. zu Randblasenbildung neigt. Entstehung der Gase unter Berücksichtigung der Stahlzus. u. -herst. (Blast Furnace Steel Plant 24. 422—23. Mai 1936.) HOCHSTEIN.

J. H. Hruska, *Das Fertigmachen von Stahl*. 44. Mitt. (43. vgl. vorst. Ref.) Schmelzen u. Gießen von, zur starken Gasentw. u. Randblasenbildung neigenden Stählen. Einfluß der Chargenzus., des Schmelzverlaufs u. der Schmelzbedingungen, der Stahlzus. u. der Blockabmessungen bei Bessemer- u. Martinstahl auf die Gasentw. beim Erstarren. (Blast Furnace Steel Plant 24. 514—15. 520—21. Juni 1936.) HOCHSTEIN.

N. P. Gretsehko und M. I. Korjukow, *Die Bedeutung von unterkühltem Austenit bei der Warmbehandlung von Stahl*. (Vgl. C. 1936. II. 167.) Unters. über den Einfluß einer mehrstufigen u. isotherm. Härtung sowie der Abkühlungsgeschwindigkeit bei einer Stufenhärtung auf die mechan. Eigg. von Stahl. Bedeutung der Temp. bei der isotherm. Umwandlung von Austenit auf die mechan. Eigg. u. die Härte von Stahl. Die Unterss. ergaben, daß die mechan. Eigg. u. Härte von der Temp. der Austenitumwandlung bestimmt werden. Die Möglichkeit, den Austenit bis zu niedrigen Temp. zu unterkühlen, schafft eine neue Warmbehandlungsmethode zwecks Herst. einer verzugs- u. rissfreien Härtung. Bei der Stufenhärtung werden die gleichen mechan. Eigg. wie bei einer n. Härtung erzielt, jedoch besitzen Gegenstände mit großem Querschnitt wesentlich geringere Spannungen. Die Größe der Abkühlungsgeschwindigkeit nach dem Halten bei 400—500° zeigt sich von großem Einfluß auf die Schlußhärte des Stahles. Daher soll die Abkühlungsgeschwindigkeit so groß gehalten werden, daß die Austenitbeständigkeit in dem Gebiete von 540—300° (beim Durchlaufen der zweiten Stufe der Umwandlung) gewährleistet ist. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 1936. Nr. 4. 3—14. April. Zentral-Institut f. Metalle.) HOCHSTEIN.

I. S. Jasnogorodski, *Das Anlassen der Schnelldrehstähle*. Unters. dreier Schnelldrehstähle folgender Zus.: 0,72% C, 4,2% Cr, 17,2% W, 1,08% V bzw. 0,69% C, 4,35% Cr, 11,25% W, 2,04% V, sowie 0,62% C, 2,97% Cr, 17,7% W, 0,72% V u. 6,5% Co zur Best. der günstigsten Anlaßtemp. u. deren Einfluß auf die erzielbare Härte u. Schneideigg. der Stähle. Bei einer Abschrecktemp. der Stähle von 1250—1300° lag die günstigste Anlaßtemp. bei 500—550°. Eine höhere Anlaßtemp. führt bei sonst gleichen Bedingungen zu einer Beschleunigung des Martensitzersfalls u. damit auch zu einer Verringerung der Härte. Ein mehrmaliges Anlassen führt im Vergleich zu einem andauernden Anlassen zu einem beschleunigten Austenitzerfall. Auf Grund der Unterss. empfiehlt der Vf. alle Maßnahmen zur Beschleunigung des Austenitzerfalles in Martensit, insbesondere das mehrmalige Anlassen. (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] 4. Nr. 4. 29—36. 1936. Charkow, Traktorenwerk.) HOCHSTEIN.

C. A. Edwards, D. L. Phillips und C. R. Pipe, *Einfluß des Kaltwalzens und der Glühtemperaturen bei weichen Stahlblechen*. Wichtigkeit der Ausgangskorngröße u. Einfluß der festen γ -Lsg. beim Kaltwalzen von Blechen. Einfluß des Kaltwalzens u. der nachfolgenden Glühtemp. auf die ERICHSEN-Tiefzieherte u. die Gefügebildg. von dünnen Stahlblechen mit geringem C-Geh. Wrkg. verschiedener Verformungsgrade des Kaltwalzens u. der Ausglühtemp. auf die Eigg. von Karosserieblechen. Auftreten u. Ursache der sogenannten LÜDERS-Linien (Werfen der Blechoberfläche durch Spannungsverzerrungen). Ausführung u. Vorschläge zur Best. der Tiefziehfähigkeit von Blechen. (Sheet Metal Ind. 10. 518—22. 598—600. Aug. 1936.) HOCHSTEIN.

Anton Pomp und Herbert Ruppik, *Einfluß der Durchlaufgeschwindigkeit beim Bleipatentieren auf die Festigkeitseigenschaften von Stahldraht*. Stahldrähte mit 0,66% C wurden bei wechselnden Abschreck- u. Pb-Badtempp. mit jeweils 3 verschiedenen Durchlaufgeschwindigkeiten patentiert. Gemessen wurde die „Zeit des Verweilens oberhalb des A₂-Punktes“. Der patentierte Draht wurde in 11 Zügen gezogen von 3,46 auf 0,96 mm Durchmesser bei Querschnittsabnahme von ca. 20% je Zug. Festigkeitseigg. wurden gemessen nach dem Patentieren u. nach jedem Zug. Ergebnis: Eine Veränderung der Durchlaufgeschwindigkeit beeinflusst das Abhängigkeitsverhältnis der Festigkeitseigg. von der Abschreck- u. Pb-Badtemp.; unabhängig von diesem Temp.-Einfluß wird durch Steigerung der Durchlaufgeschwindigkeit eine gleichmäßigere Änderung der Biegefähigkeit u. der Verwindezahl durch das Ziehen erreicht; während Zugfestigkeit u. Dehnung erhöht werden; Höchstwerte an Biegefähigkeit u. Verwindezahl erfordern mittlere bzw. niedrige Durchlaufgeschwindigkeiten. (Stahl u. Eisen 56. 899—903. 6/8. 1936. Düsseldorf.)

HABEL.

M. W. Wratzki, *Die Druckhärtung*. Die zuerst von AUSTEN beobachtete Verschiebung der Umwandlungstemp. durch den Druck (4700 kg/qcm) wird vom Vf. zur Härtung von Stahl unter Druck (20 000—15 000 kg/qcm) benutzt. Eine bis auf 900—950° erhitze Stahlprobe (mit ca. 0,4—0,75% C) wurde in einer dickwandigen Form einem Druck von 20 000 kg/qcm unterworfen u. bis zur Abkühlung auf 100—150° unter Druck gehalten; die so behandelten Proben zeigten eine den gehärteten Proben analoge Struktur (Martensit + Troostit) u. eine Härtezunahme von 170—290 auf 300—500 BRINELL-Grade nach der Behandlung. Zur Erkennung des Umwandlungsvorganges wurde eine Abkühlungskurve der bis 1150° erhitzten u. bei 930° unter Druck gesetzten Probe aufgenommen. In den ersten 5 Sek. erfolgt ein Absinken der Temp. auf 900°, dann innerhalb 10 Sek. ein sprunghaftes Ansteigen auf 1150° u. darauf innerhalb 5 Sek. ein Abfall auf 800°; bei dieser Temp. ist der erste Haltepunkt zu erkennen (wahrscheinlich eine Umwandlung von β -Fe \rightarrow α -Fe); weiter sinkt die Temp. gleichmäßig bis auf 200°, wo wiederum ein undeutlicher Haltepunkt auftritt. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technicheskoi Fiziki] 5. 1178—82. 1935. Charkow.) v. FÜNER.

A. Schechter, *Notiz zur Frage nach dem Mechanismus der Nitrierung von Stählen*. Es wird die thermodynam. u. kinet. Rolle der Rk.-Übersättigung beim Nitrierprozeß berichtet, wobei die Faktoren besprochen werden, die die prakt. Anwendung dieses Prinzips begrenzen. Experimentell wird nachgewiesen, daß es unmöglich ist, den Nitrierungsprozeß mit N-Atomen in elektr. Entladungen durchzuführen. Diese Tatsache ist auf den Zerfall des Eisennitrids u. die Wiedervereinigung der Stickstoffatome zurückzuführen. (Acta physicochimica U. R. S. S. 4. 767—74. 1936. Leningrad, Inst. Chem. Phys., Lab. Katalyse.)

EDENS.

C. S. Cutcher, *Nitrierstähle und Nitrieren*. Einteilung von Nitrierstählen mit 0,35% Si, 0,65% Mn, 0,02% P u. S, 0,25% Ni, 1,4—1,8% Cr, 0,9—1,3% Al, 0,1 bis 0,25% Mo in 4 Gruppen in Abhängigkeit vom C-Geh. u. Verwendungszweck u. zwar in Stähle mit 0,2—0,26% C, 0,26—0,35% C, 0,35—0,45% C u. 0,45—0,55% C. Behandlung der Nitrierstähle u. Beschreibung des Nitrierverf. Eigg. der nitrierten Oberflächenschichten in bezug auf Härte, Korrosionsbeständigkeit u. Haarrisse. Anwendung nitrierter Stähle in Amerika. (Heat Treat. Forg. 22. 178—81. April 1936.)

HOCHSTEIN.

M. G. Pjatigorski, *Einsatzhärtung von Stahl mit karburiertem Holzkohlegeneratorgas*. Herst. eines aufkohlenden Gases, das in einem mit Holzkohle betriebenen Generator unter Zusatz von Naphthaprod. als Carburierungsmittel hergestellt war. Best. der Herst.-Bedingungen für das Zementiergas mit der Zus. 2,6—4,1% CO₂, 3,5—4,2% schwere KW-stoffe, 0,9—1,4% O₂, 23,8—29,2% CO, 9,7—11,4% CH₄, 25,45 bis 31,2% H₂ u. 23,15—30,3% N₂ sowie Best. der Zementationsdauer bei legierten Stählen bei Temp. von 850, 900 u. 940° zur Erzielung von einer 3 mm starken C-Eindringtiefe. Die ermittelten Zementationszeiten waren wesentlich kürzer als die bei festen Aufkohlungsmitteln für die gleiche Aufkohlung erforderliche Zeit. (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] 4. Nr. 4. 43—49. 1936. Industrie-Akademie namens Stalin.)

HOCHSTEIN.

D. W. Peressypkin, *Anthrazitkupolöfen für die Herstellung von gehärteten Walzen*. Beschreibung der Größe u. Leistung von mit Anthrazit betriebenen Kupolöfen zur Herst. von härtbaren Walzen der Zus. 0,5—0,8% Si, 0,5—1,0% Mn, 0,4—0,5% P u. 0,09—0,14% S. Einfluß der Anthrazitzus. u. Beschaffenheit auf die erschmolzenen Walzen. Die Unterss. zeigen, daß der Ersatz von Koks durch Anthrazit im Kupol-

ofenbetrieb bei der Herst. von Walzen erfolgreich durchführbar ist. (Metal Ind. Herald [russ.: Westnik Metallopromyschlenosti] 15. Nr. 9. 50—60. 1935.) HOCHSTEIN.

Paul Schafmeister und Georg Moll, *Die Verwendbarkeit polarisierten Lichtes bei der Gefügeuntersuchung von Eisen und Stahl*. VII. besprechen in ihrem reich bebilderten Artikel zunächst die physikal. Grundlagen der Gefügeunters. im polarisierten Licht. Die eigenen Unters. wurden mit einem ZEISS-Neophot durchgeführt. Es wird die Erscheinungsweise u. die Erkennbarkeit beschrieben von: Fe- u. Mn-Silicatschlüssen, der Sulfide von Mn, Fe, Co, Ni, Mo, Cr, von $AlCO_3$, von Chromit, von FeO u. Fe_2O_3 , Nitriden, Carbiden u. einigen weiteren nichtkub. Gefügebestandteilen. Spannungsanisotropie konnte nicht festgestellt werden. (Arch. Eisenhüttenwes. 10. 155—60. Okt. 1936.) WINKLER.

W. C. Elmore und L. W. McKeehan, *Oberflächenmagnetisierung und Blockstruktur von Ferrit*. Es wird über die Erzeugung von BITTERSchen Figuren auf einem Material folgender Zus.: 0,05% C, 0,15% Mn, 0,038% P, 0,026% S u. 3,24% Si, ferner auf einem Draht aus einem Material mit 0,02% C, 0,008% Si, 0,012% P, 0,005% S, 0,36% Al, 0,04% Cu, 0,02% Pb berichtet. Dabei wird der Einfluß der Schnittichtung durch die Krystalle auf die Ausbildg. der Figuren untersucht, ferner der Einfluß der Magnetisierung der Proben. Die Ergebnisse sind in zahlreichen Lichtbildern wiedergegeben. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 120. 236—52. 1936. New Haven, Conn., Yale Univ.) EDENS.

I. N. Zavarine, *Über die Anfangsstadien der magnetischen und Austenitumwandlung in einem Kohlenstoffstahl*. (Vgl. C. 1935. II. 745.) Es wird beim Abschrecken von Stählen mit mittlerem u. hohem C-Geh. in einem erhitzten Salzbad festgestellt, daß die magnet. Umwandlung verzögert wird, u. zwar in Abhängigkeit von den Abschreckbedingungen u. vom C-Geh. des Stahles. Weiterhin wird auf Grund von Unters. an einem Stahldraht mit 0,87% C nachgewiesen, daß die Gitterumwandlung des eutektoiden Stahles, der in einem erhitzten Salzbad abgeschreckt wurde, nicht mit der magnet. Umwandlung zusammenfällt, sondern daß die Gitterumwandlung vor der magnet. Umwandlung stattfindet. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 120. 253—57. 1936. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. Technology.) EDENS.

Pierre Bricout, *Prinzipien der magnetischen Kontrolle*. Die magnet. Kontrolle von Werkstoffen ist nur anwendbar auf Stücke von gleichen Dimensionen aus homogenen Stählen guter Eigg. Man kann heute nur die Best. der Gleichförmigkeit zweier Proben von ihr verlangen u. mit Sicherheit nur eine ausgeführte Behandlung kontrollieren. Trotzdem ist sie durch die Schnelligkeit der Ausführung u. durch die Billigkeit in einer Reihe von Industriezweigen zur serienweisen groben Auslese sehr geeignet. (Rev. Métallurgie 33. 638—40. Okt. 1936.) FAHLENBRACH.

M. L. Becker und C. E. Phillips, *Innere Spannungen und deren Einfluß auf die Dauerfestigkeit von Federstählen*. Inhaltlich ident. mit C. 1936. II. 684. (Heat Treat. Forg. 22. 227—32. 240. J. Iron Steel Inst. 133. Proc. 427—53. 1936. Nat. Phys. Lab.) EDENS.

J. M. Schwetkowa, *Mathematische Behandlung von „Temperatur-Schlagzähigkeits“-Kurven von Stahl*. Mathemat. Unters. von Diagrammen, in denen die Schlagzähigkeit von Stahl in Abhängigkeit von der Temp. im Gebiete von -200° bis $+150^{\circ}$ kurvenmäßig aufgetragen ist. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 4. 694—99. Juni 1935.) HOCHSTEIN.

A. J. Brjuchanow, *Krystallorientierung in Blechen auf Grund der Elastizität*. Best. der Krystalltexturen in ausgewalzten Eisenblechen in Abhängigkeit vom Elastizitätsmodul. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 1936. Nr. 3. 60—66. März. Nishnij Nowgorod [Gorki], Univ., Physikal. techn. Inst.) HOCHSTEIN.

P. B. Michailow-Michejew, *Ermüdungswiderstand und Warmbehandlung von Turbinenwellen*. Unters. von 17 Stahlproben für Turbinenwellen, die verschiedener Warmbehandlung u. verschiedenen Schmelzherst.-Verff. unterzogen waren. Die Ermüdungsgrenze der Stähle wurde durch Vergleichsbest. nach der Methode von WELER u. durch Prüfungen unter Vibration ermittelt. Es wurde die Abhängigkeit der Ermüdungsgrenze von der durch die vorangegangene Warmbehandlung hervorgerufenen Gefügeausbildg. bestimmt. Bei den Vibrationsproben besaßen die vergüteten Wellen mit sorbit. Gefüge die höchste Festigkeit, während normalisierte Wellen mit n. perlit.-ferrit. Gefüge bereits eine geringere Festigkeit aufwiesen u. die geglühten Wellen mit sehr verschiedener Perlitausbildg. am schwächsten waren. Der Ermüdungswiderstand

eines bas. C-Stahles unterschied sich von dem eines sauren Stahles nicht. Bei den meistens zu Turbinenwellen verwendeten normalisierten oder geglühten C-Stählen liegt die Ermüdungsgrenze sehr nahe bei der Fließgrenze. Für die genaue Ermittlung der Ermüdungsgrenze empfiehlt der Vf. die Dauerprüfung nach WELER. (Metal Ind. Herald [russ.: Westnik Metallopromyschlennosti] 16. Nr. 1. 11—25. Jan. 1936.)

HOCHSTEIN.

C. B. Connell, *Über die Bestimmung der Beziehungen zwischen dem spezifischen Flächendruck und den durch die Konstruktion bedingten Spannungen bei Zahnradern.* (Steel 99. Nr. 14. 36—40. 66. 5/10. 1936. Westinghouse Electric Mfg. Co.) EDENS.

Richard Walzel, *Stahl als Grundwerkstoff in der Oberflächenschutztechnik.* Es werden einige wichtige Eigg. jener Arten u. Formen des Stahls, mit denen der Oberflächenschutztechniker am häufigsten zu tun hat, gekennzeichnet u. dabei auf die Möglichkeit der Beeinflussung dieser Eigg. durch die Arbeitsgänge der Oberflächenschutztechnik hingewiesen, wobei ausschließlich der Oberflächenschutz gegen Korrosion berücksichtigt wird. In einem Anhang wird an einem Beispiel aus der österreich. Industrie die wirtschaftliche Bedeutung von Erzeugnissen aus Stahl mit Oberflächenschutz gezeigt. (Berg- u. hüttenmänn. Jb. montan. Hochschule Leoben 84. 95—103. 28/8. 1936. Leoben.)

FRANKE.

Eric N. Simons, *Stahllegierungen im Bergbau.* Die Verwendung von verschleißfestem, mit Ni-legiertem Gußeisen, von Cr-Ni-Stahl mit 1,5—2% Ni, 1% Cr u. 0,35 bis 0,45% C, von niedrig- u. hochlegierten Borstählen, von Mn-Cr-V-Stählen mit 1,05 bis 1,3% Mn, 0,3—0,4% Cr, 0,08—0,11% V u. 0,27—0,45% C, von V-, V-Ni- u. V-Mn-Stählen, von Mo-Cu-Stählen mit 0,1—0,3% Mo, von nichtrostenden austenit. Cr-Ni-Stählen, sowie von Nitrierstählen für die verschiedenen Bauteile u. Werkzeuge im Bergbau. (Mines Mag. 54. 284—87. 1936.)

HOCHSTEIN.

Kl. Bischoff, *Röhrenstähle für die Erdölgewinnung.* Für Gestänge bei drehender oder schlagender Betriebsweise verwendet man niedrig legierte Röhrenstähle mit hoher Streckgrenze, guter Kerbzähigkeit, Wechselfestigkeit u. Dauerfestigkeit, wie z. B. Cr-Cu-, Cr-Mo-, Cr-Ni-Mo-Stähle, sowie auch die ausscheidungshärtbaren Cu-Mn-Cr-Si-Stähle. Der Gesamtgeh. an Legierungselementen liegt unter 2,5%. Stähle für die Erdölverarbeitung (Spaltverf.) arbeiten bei 250—600° bei Drucken von 20 bis 80 at, weshalb von ihnen hohe Dauerstandsfestigkeit, sowie Zähigkeit im Dauerbetrieb verlangt wird. Je nach den an sie gestellten Anforderungen werden Cr-Stähle, gering legierte (1—1,5%) Cu-Mo- u. Cr-Mo-Stähle, mittellegierte (bis 8%) Cr-Stähle mit Al, Si- u. Mo-Zusätzen, hochlegierte (bis 30%) ferrit. Cr-Stähle mit Gehh. an Al, Si u. Mo, sowie hochlegierte (bis 40%) austenit. Cr-Ni-Stähle verwendet. Für Hydrierungszwecke werden 2% Cr-Stähle mit Zusätzen an V oder Ti empfohlen. Für Kühler u. Behälter verwendet man alterungsbeständige Stähle u. solche mit bis 3,5% Ni. Für Treibgasflaschen werden in Deutschland Cr-, Cr-Mo-, Cr-Ni-Mo-Stähle mit maximal 2,5% Legierungsbestandteilen gebraucht. (Z. Ver. dtsch. Ing. 80. 1328—29. 31/10. 1936.)

HOCHSTEIN.

S. I. Wolfsson, *Perlitische Stähle für Erdölapparaturen.* Unters. von Stählen zwecks Verwendung beim Bau von Vererackungsanlagen. Es wird große Dauerstandsfestigkeit bei hohen Temp., unveränderliches Gefüge, geringe Korrosionsneigung gegenüber den mineral. Ölen, leichte Bearbeitbarkeit u. Schweißbarkeit sowie gute Wärmeleitfähigkeit von diesen Stählen, die je nach Verwendungszweck 0,1—1,18% C besitzen, gefordert. Unter den perlit. Stählen haben die 4—6%ig. Cr-Stähle die 3—10-fache Korrosionsbeständigkeit gegenüber den Mineralölprodd. wie reine C-Stähle u. sind auch gegen die Oxydation von Ofengasen beständiger. Bei einer Glühtemp. von 860° erhält dieser Stahl eine beträchtliche Zähigkeit (26% Dehnung), welche im wesentlichen bei der Herst. nahtloser Rohre u. dgl. für Crackanlagen ausgenutzt wird. Durch Zusatz von W oder Mo werden die Eigg. der 4—6%ig. Cr-Stähle hinsichtlich der Dauerstandsfestigkeit u. der chem. Widerstandsfähigkeit noch verbessert. So besitzt ein CrMo-Stahl bei Temp. von 485—650° bei den gleichen Vorzügen, die die Cr-Stähle haben, die doppelte Festigkeit gegenüber den Cr- oder C-Stählen. Ferner wird ein Stahl mit 0,15% C, 1,25% Cr u. 0,54% Mo empfohlen, der eine höhere Dauerstandsfestigkeit als der CrMo-Stahl mit 4—6% Cr besitzt, jedoch ist er weniger korrosionsbeständig. Das Gleiche gilt auch für einen MnMo-Stahl mit 1,25% Mn. (Metal Ind. Herald [russ.: Westnik Metallopromyschlennosti] 15. No. 11. 65—73. 1935.)

HOCHSTEIN.

N. W. Grum-Grshimailo, *Die Arbeiten der Auto- und Traktorwerke auf dem Gebiete der Ersatzstähle*. (Vgl. C. 1936. I. 4495.) (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] 4. Nr. 5. 13—14. Juli 1936.) HOCHSTEIN.

F. Roll, *Gegossene Kurbelwellen*. Verwendung von Stahlguß, Gußeisen u. Temperguß für unlegierte Kurbelwellen. Vorzüge von hochwertigem Gußeisen infolge seiner großen Kerbunempfindlichkeit auf die Wechselfestigkeit, seines Dämpfungsvermögens u. seiner guten Laufeigg. bei der Verwendung als Baustoff von Wellen. Die hochwertigen Festigkeitseigg. von Stahlguß, Temperguß u. Gußeisen, insbesondere in schwingungstechn. Hinsicht lassen diese gegossenen Werkstoffe als geeigneten Baustoff für Wellen erscheinen. (Z. Ver. dtsh. Ing. 80. 1365—68. 14/11. 1936.) HOCHSTEIN.

J. C. Alexander, *Kaltschlagwerkzeuge*. Schlagwerkzeuge zum Kaltschlagen der Köpfe von Schrauben u. Nieten. Lochstempel. Ihre Zus., Eigg. u. Warmbehandlung. (Heat Treat. Forg. 22. 171—73. April 1936.) HOCHSTEIN.

D. S. Burwood, *Die Herstellung von Reinstzink und zinkreichen Kokillengußlegierungen*. Die Herst. von Zn u. Zn-Legierungen sowie die spektralanalyt. Kontrolle der Reinheit werden beschrieben. (Metal Ind. [London] 48. 455—57. 17/4. 1936.) BARNICK.

E. T. Richards, *Das Ausgießen von Lagerschalen mit zinnreichem Weißmetall*. Nach Besprechung des Einflusses des Schalenmaterials u. des Bearbeitungsgrades auf die Haftfähigkeit der Ausgüsse wird die Verzinnung der Schalen beschrieben. Der für die Praxis überaus wichtige Einfluß der Schalen- u. Gießtemp. auf die technolog. Eigg. wird eingehend behandelt. Abschließend geht der Vf. auf die Frage der Erwärmung des Kerndornes ein. (Metall-Woche 1936. 281—83. 11/4. 1936.) BARNICK.

H. Gleichmann, *Die Aufbereitung der Siegerländer Kupfererze*. Nach Erörterung der mineralog.-geolog. u. physikal.-chem. Grundlagen der Aufbereitung der Cu-Erze werden die verschiedenen Aufbereitungsverf. einem krit. Vergleich unterworfen. Die Unters. der naß- u. trockenmagnet. Trennung u. der Flotation als Ergänzungsverf. sowie der Allflotation zeigt die günstigsten Ergebnisse bei Anwendung der Allflotation. Abschließend werden kurz die Edelmetallanreicherung u. die Zweckmäßigkeit der chlorierenden Röstung u. Laugung besprochen. (Metall u. Erz 33. 193—201. 1936.) BARNICK.

H. Wölbling, *Zur Nutzbarmachung des Kupferschiefers von Taliter*. Vf. gibt eine Möglichkeit zur Aufbereitung kalkreicher Cu-Schiefer mittels NH₃-Laugung an. Durch Verarbeitung des vorher red. Röstguts können mehr als 90% des Cu-Geh. gewonnen werden. Die Verwendbarkeit der Laugenrückstände als Kalkdüngemittel gestattet die Herabsetzung der Kosten dieses Verf. (Metall u. Erz 33. 143—44. 1936.) BARNICK.

Fritz Thomas, *Abmessungen und Ausstattung von Trommelschmelzöfen für die Kupferraffination*. Nach Mitteilung der Arbeitszeiten eines 10-t-Cu-Raffinierofens wird auf die günstigsten Abmessungen (Durchmesser, Länge) von Trommelöfen eingegangen. Verwickelte Formen der Trommel (quadrat. Querschnitt, der Flammenentw. angepaßter Doppelkonus) bringen wegen der verschiedenen Wärmeausdehnung des Futters, der der Eisenmantel nicht folgen kann, keinen Vorteil. Die Zus., Herst. u. Kosten des erwähnten 10-t-Ofens werden mitgeteilt. Besonders wichtig für die Herst. der Ausfütterung u. den Betrieb des Ofens ist seine Kippbarkeit um die waagerechte Querachse. (Metall u. Erz 33. 538—42. Okt. 1936. Düsseldorf.) GEISLER.

Friedrich Weibke, *Zur Systematik der Bronzen*. Vf. entwickelt eine Systematik der Cu-Legierungen vom Standpunkt des Chemikers. Nach Besprechung der Zustandsdiagramme der Systeme des Cu mit Be, Mg, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn u. Pb werden Ergänzungen zum Syst. Cu-Ge auf Grund eigener Unters. mittels therm. Analyse, Gefügeunters. sowie röntgenograph. Prüfung mitgeteilt. Die beobachteten Erstarrungs- u. Umwandlungsvorgänge von 18 Legierungen im Gebiet von 14,4—31,7 Atom-% Ge u. der Verlauf der α -Phasengrenze durch Best. der Gitterkonstanten der α -Mischkristalle mit einem Ge-Geh. von 0—12,0 Atom-% gestatten die Aufstellung eines Teildiagrammes des Syst. Cu-Ge. Als Löslichkeit des Ge im Cu im festen Zustand werden bei 700° 11,7 Atom-%, bei 400° u. Raumtemp. 11,1 Atom-% angegeben. Die γ -Phase entsteht durch peritekt. Umsetzung primär ausgeschiedener β -Mischkristalle mit Schmelze bei 746°. Ihr Homogenitätsgebiet wird mit fallender Temp. schmaler, bei 570° tritt ein eutektoider Zerfall in $\beta + \epsilon$ ein. Die Existenz der β -Phase wird bestätigt, ihr Homogenitätsbereich bei Raumtemp. weicht von früheren Angaben etwas ab. Im Gebiet bei 25 Atom-% Ge tritt bei Raumtemp. nur

die Phase ε auf (Homogenitätsgebiet 24,3—26,0 Atom-% Ge). Als Temp. der eutekt. Erstarrung $\delta + \theta$ wird 640° angegeben. Der Vf. führt einen Vergleich der oben genannten Systeme durch. Das Lösevermögen des Cu für die Metalle der zweiten, dritten u. vierten Nebengruppe des period. Syst. wird eingehend durchgesprochen. Anschließend werden Vergütungserscheinungen behandelt u. Vergleiche der in den einzelnen Systemen auftretenden Phasen nach ihrer Lage im Zustandsschaubild angestellt. Die Besprechung der Eutektoidlegierungen u. ihres Zerfalles sowie röntgenograph.-struktureller Vergleiche der intermediären Phasen u. der Valenzelektronenkonz. nach HUMEROTHERRY bilden den Abschluß der Arbeit. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 15. 299—307. 321—25. 27/3. 1936. Hannover, T. H., Inst. f. anorgan. Chemie, Abt. f. Metallchemie.) BARNICK.

D. Hanson und M. A. Wheeler, *Eigenschaften einiger Sonderbronzen*. Der Einfluß von Al, Mn, Al + Mn, Fe u. Si in Cu-Sn-Bronzen auf die Verarbeitbarkeit u. Festigkeit wird untersucht. Homogene Al enthaltende Legierungen lassen sich ohne Schwierigkeit k. u. w. verarbeiten. Bei Auftreten von mehreren Gefügebestandteilen wird vor allem die Warmverarbeitbarkeit herabgesetzt. Die höchste Zugfestigkeit von 45,7 kg je qmm wurde bei einer Legierung mit 4% Al, 5% Sn, Rest Cu erreicht. Legierungen mit 2 u. mehr % Al sind zunderfest. Im polierten Zustand laufen sie nicht an. Der beim Erhitzen gebildete Zunder war mechan. u. chem. nur sehr schwer zu entfernen. Mn hatte nur geringen Einfluß auf die Verarbeitbarkeit von 5% Sn enthaltenden Bronzen. Erst Legierungen mit über 6% Mn wurden merklich spröde. Die Erweichungstemp. wird durch Mn herabgesetzt. Manganhaltige Bronzen mit über 0,25% Al lassen sich im ungeglühten Zustand schwer k. verarbeiten. Geglüht können Legierungen mit bis 3% Al k. verarbeitet werden. Al steigert die Festigkeit der manganhaltigen Bronzen, ohne ihre Geschmeidigkeit wesentlich herabzusetzen. Bronzen mit bis 4% Fe lassen sich gut gießen. Legierungen mit 5% Sn u. bis 4% Fe können gewalzt werden. Eine Erhöhung der Festigkeit auf Kosten der Geschmeidigkeit konnte erst bei Legierungen mit über 2% Fe festgestellt werden. Legierungen mit 3% Si konnten im Gußzustand nur mit Schwierigkeiten k. verarbeitet werden. Nach 4-std. Glühen bei 800° konnte eine geringe Verbesserung der Verarbeitbarkeit festgestellt werden. Legierungen mit 4% Si u. 5% Sn waren nicht verarbeitbar. Si ruft eine bedeutende Steigerung der Festigkeit hervor. (J. Inst. Metals 57. 93—108. 1935.) GEISZLER.

R. Irmann, *Die Dauerfestigkeit der Aluminiumlegierungen*. Da die Dauerfestigkeit der Leichtmetalle erst nach einer außerordentlich hohen Lastwechselzahl erhalten wird, gibt man im allgemeinen die Zeitfestigkeit bei 100×10^6 oder 20×10^6 Lastwechseln an. Die Zeitfestigkeit der Leichtmetalle wird durch den Gefügebau, den Herst.-Gang (Warmbehandlung, Kaltverformung) u. Oberflächeneinw. durch Oxydation u. Korrosion beeinflusst. Die Zeitfestigkeit des Hydronaliums (13 kg/qmm) ist um 117% höher als die des Rein-Al. Die Warmbehandlung, die beim Duralumin die Aushärtung u. damit eine fast 100%ig. Festigkeitssteigerung bewirkt, wirkt auf die Zeitfestigkeit nur wenig ein. (Rev. Metallurgie 33. 231—36. April 1936.) GOLDBACH.

M. Prever, *Der Elastizitätsmodul, die Elastizitätsgrenze und die Streckgrenze verschiedener Legierungen vom Typ des „Duralumins“*. Elastizitätsmodul, Elastizitätsgrenze, Streckgrenze, Dehnung u. Brinellhärte der Legierungen XA 51 St (0,70% Si, 0,60% Mg, 0,15% Cr), RR 59 (2,4% Cu, 0,70% Si, 1,6% Mg, 1,2% Ni, 0,06% Ti), 17 St (4,25% Cu, 0,75% Si, 0,75% Mg, 0,75% Mn) u. 32 St (0,90% Cu, 12,5% Si, 1,2% Mg, 0,90% Ni) werden angegeben in Abhängigkeit von der Vorbehandlung. (Ind. meccan. 18. 485—89. Aug. 1936.) BARNICK.

Georg Masing und Günther Ritzau, *Zur Frage des Automatenaluminiums*. Die spannabhebende Bearbeitbarkeit von Duraluminlegierungen wird durch Pb-Zusatz erhöht, dabei muß ein geringes Sinken der Festigkeit u. der Korrosionsbeständigkeit mit in Kauf genommen werden. Um das Pb in möglichst gleichmäßiger Verteilung in das Al hineinzubringen, wurden drei Wege beschrieben: Anwendung reduzierbarer Pb-Salze, da heftige Rk. zur guten Verteilung beitragen sollte; Zulegieren des Pb in Form einer möglichst homogenen Vorlegierung (Cu-Pb, Cu-Ni-Pb, Mg-Pb); Behandlung der Schmelze mit mechan. Schwingungen (Schall- u. Ultraschallwellen). Am günstigsten wirkte die Pb-Ni-Cu-Vorlegierung. (Z. Metallkunde 28. 293—97. Sept. 1936. Berlin-Siemensstadt, Abt. f. Elektrochemie d. SIEMENS & HALSKE A.-G.) GOLDBACH.

Hans Bohner, *Automaten-Leichtmetalllegierungen auf der Grundlage von Aluminium-Magnesiumlegierungen*. Als Ersatz für Automatenmessing sind die durch ihre mechan. u. chem. Widerstandsfähigkeit bekannten Al-Mg-Legierungen (Hydronalium) besonders

geeignet. Für die Weiterentw. dieser Werkstoffe zu Automatenlegierungen ist beachtlich, daß die Spanbildg. bei ihnen abhängig ist von 1. dem Mg-Geh., 2. dem Verformungsgrad, 3. der Wärmebehandlung, 4. von der Art u. Menge weiterer Legierungsbestandteile, besonders von solchen die mit Al, Mg oder Al₂Mg₂ harte intermetall. Verb. bilden, 5. von den sich bei der Verarbeitung oder bei der Wärmebehandlung abspielenden Rkk. (Z. Metallkunde 28. 290—93. Sept. 1936. Bitterfeld.)

Paul Brenner, *Neuere plattierte Aluminium-Kupfer-Magnesiumwerkstoffe und ihre Eigenschaften*. Korrosionsverss. (zum Teil unter gleichzeitiger Biegebeanspruchung der Proben) nach dem DVL-Schnellprüfverf. zeigten, daß die Beständigkeit von Al-Cu-Mg-Legierungen schon durch sehr dünne Al-Auflagen (1% der Blechdicke), die die Festigkeit des plattierten Bleches nur wenig herabsetzen, wesentlich erhöht wird. Eine dickere Plattierung aus Rein-Al oder einer Al-Mg-Si-Legierung (beiderseitig etwa 5% der Blechdicke) ergibt noch größere Korrosionsbeständigkeit; die Festigkeitseinbuße beträgt jedoch 5—7%. Durch Plattieren mit hoch Mg-haltigen Al-Legierungen wird höchste Korrosionsbeständigkeit ohne Festigkeitseinbuße u. hohe Oberflächenhärte erhalten. Auch die Gefahr der Cu-Diffusion wird vermieden. (Z. Metallkunde 28. 276—80. Sept. 1936. Hannover.)

E. Schiedt, *Über den Zusammenhang zwischen Röntgenbefund und Festigkeit bei gegossenen und gepreßten Kolbenlegierungen*. An verschiedenen Leichtmetallkolbenlegierungen wurden Röntgengrobstrukturunterss. (40—50 kV) u. vergleichende Festigkeitsunterss. durchgeführt. Stellenweise auftretende Schwermetallverarmungen, die keine Festigkeitsverminderung mit sich bringen, ergaben besonders in Cu-reichen Al-Legierungen bei der Durchleuchtung Aufhellungen, die Lunker, Poren u. Risse vortäuschen können. Bei den eutekt. u. übereutekt. Al-Si-Legierungen werden solche Aufhellungen im Röntgenbild durch Poren u. Feinlunker verursacht. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 15. 857—62. 11/9. 1936. Berlin-Adlershof, Dtsch. Vers.-Anstalt f. Luftfahrt, E. V.)

H. Reininger, *Der technische Entwicklungsstand der Leichtmetallgußverwendung für Flugzeugmotoren im Auslande*. An Hand von Beispielen (französ., russ., tschechoslowak., engl., amerikan. Flugzeugmotoren) wird gezeigt, in welchem Umfang die Flugzeugindustrie auf Leichtmetalle zur Erreichung einer bestmöglichen Totlastverringerung angewiesen ist. (Leichtmetall 1936. 8—13. 15/9. Leipzig.)

Zay Jeffries, *Leichtmetalle im Beförderungswesen*. Die mechan. Eigg. der hauptsächlich für Beförderungszwecke verwendeten Al- u. Mg-Legierungen werden tabellar. erfaßt. Die Entw. der Leichtmetallbauweise bei den verschiedenen Transportmitteln wird geschildert u. die Verwendbarkeit der Leichtmetalle für bestimmte Fahrzeug-, Flugzeug- u. Schiffsteile im einzelnen besprochen. (Metals Technol. 3. Nr. 7. Symposium 21—39. Okt. 1936.)

James W. Rickey, *Die Bedeutung der Wasserkräfte für die Aluminiumherstellung*. Nach kurzem Überblick über die Bedeutung der Al-Herst. in den V.St.A. wird auf den Einfluß der Verbilligung der durch Wasserkräfte erzeugten Elektrizität auf die Al-Erzeugung eingegangen. Auf Grund genauer Kostenberechnungen wird festgestellt, daß die durch Wasserkraft erzeugte Elektrizität billiger ist als der durch Dampf oder Dieselmotoren erzeugte Strom. (Trans. electrochem. Soc. 70. Preprint 28. 11 Seiten. 1936.)

S. I. Mitrofanow, *Über die Größe und Form der Goldteilchen und die Anreicherung des Erzes der Kotschkarlagerstätte*. Nach der Unters. der Größe u. der Form der Goldteilchen in den Konzentraten u. Abgängen der Flotationsaufbereitung des Erzes der Kotschkarlagerstätte kommt der Vf. zu folgendem Schlußergebnis: der volle Flotationsprozeß ohne Kombination mit anderen Anreicherungsverf. kann bei der zur vollständigen Befreiung des Goldes von den Sulfiden notwendigen Zerkleinerung (unter 35 Maschen) die vollständige Gewinnung des Goldes aus dem Erz nicht garantieren, da im Erz auch Teilchen von 0,6—1 mm vorhanden sind, die nicht durch Flotation erfaßt werden; ein Teil der feineren, mit Fe-Oxyden umhüllten Au-Teilchen wird ebenfalls nicht flотиert. Die Kombination der Flotation mit Schleusen, die zweckmäßig hinter der Flotationsvorrichtung aufgestellt werden sollen, ist vorteilhafter als die Erzamalгамиierung mit nachfolgender Flotation, da die Amalгамиierung die Erfassung der durch Flotation nicht erfaßten umhüllten Teilchen ebenfalls nicht sichert; die Schleusen dagegen erlauben die Erfassung nicht nur der groben sondern auch eines Teiles der feinen (bis zu 10 μ) freien u. umhüllten Au-Teilchen. Es erscheint angebracht, die größten Au-Teilchen im Gang der Erzzerkleinerung u. Klassifizierung

mit Hilfe einfacher Vorr. (hydraul. Falle, Wellenrinne) oder durch Benutzung einer Flotationszelle mit hydraul. Konus abzufangen. (Soviet Gold Min. Ind. [russ.: Ssowjetskaja Solotopromyschlennost] 1935. Nr. 11. 34—37.)
v. FÜNER.

B. A. Dawidowitsch, *Die Anreicherung des Schliches von Schachtoma*. Vf. vergleicht die Ergebnisse der Anreicherung des Schliches von Schachtoma auf dem hydraul. Klassifikator von RICHARDSON u. auf dem Setztisch von WILFLEY u. zeigt den großen Vorteil des ersten gegenüber dem zweiten. Wird der Schlich unter Benutzung des Klassifikators, magnet. Trennung u. des Setztisches aufgearbeitet, so können neben einer Ausbeute von 97% Au noch Zr-Konzentrate mit 52% ZrO₂ (80% Ausbeute) u. Ti-Konzentrate mit 95% Titaneisen (34% des Ausgangsschliches) erhalten werden. (Soviet Gold Min. Ind. [russ.: Ssowjetskaja Solotopromyschlennost] 1936. Nr. 2. 55—58. Febr.)
v. FÜNER.

I. W. Tschipanin, *Anreicherung der Schliche auf Konzentrationstischen*. Vf. bespricht die Möglichkeiten der nachträglichen Aufbereitung von noch beträchtliche Mengen Au enthaltenden Abgängen der einmaligen oder zweimaligen Erzkonzentrierung u. gibt die günstigsten Aufbereitungsverf. für verschiedene Sorten solcher Materialien an. (Soviet Gold Min. Ind. [russ.: Ssowjetskaja Solotopromyschlennost] 1936. Nr. 2. 59—62. Febr.)
v. FÜNER.

B. Newski, *Die Cyanschmelze und ihre Auflösung*. Vf. lehnt die von PARAMONOW (C. 1937. I. 704) vorgeschlagene Regeneration der gebrauchten Cyanidlsgg. durch das in den frischen Cyanidlsgg. in großer Menge vorhandene Na₂S ab, da der von PARAMONOW angegebene Na₂S-Geh. viel zu hoch angenommen wird u. die Filtration des unl. Rückstandes der Cyanidlsg. sehr schlecht sich ermöglichen läßt. Eine zweckmäßigere Einrichtung zur kontinuierlichen langsamen Auflsg. der Cyanidschmelze unter Benutzung eines Absitzgefäßes für den unl. Rückstand u. nachfolgendes Filtrieren der Lsg. durch ein Sandfilter wird beschrieben. (Soviet Gold Min. Ind. [russ.: Ssowjetskaja Solotopromyschlennost] 1936. Nr. 1. 51—52. Jan.)
v. FÜNER.

I. N. Plakssin und W. A. Puchowa, *Die hyroskopische Eigenschaft von Cyanschlamme (Präzipitat)*. Vf. untersuchen die W.-Aufnahme durch verschiedene Cyanschlämme (6 Proben verschiedener Au-Laugereien) bei 25 u. 35° aus mit W.-Dampf gesätt. Luft u. bestimmen die Geschwindigkeiten u. die Grenzwerte der W.-Aufnahme. Aus der chem. Analyse der Schlämme werden die die W.-Aufnahme begünstigende Beimengungen bestimmt (SiO₂-Gel, Sulfate). Die Unterss. erlauben die durch den schwankenden Feuchtigkeitsgeh. der Luft verursachten Veränderungen des Gewichtes von Cyanschlamme bei der Probenahme bei der Au- u. Ag-Gewinnung zu berücksichtigen. (Soviet Gold Min. Ind. [russ.: Ssowjetskaja Solotopromyschlennost] 1936. Nr. 1. 44—50. Moskau, Inst. für Buntmetalle u. Gold.)
v. FÜNER.

Ernst Beyers, *Die Löslichkeit von Gold und Silber in Cyanidlösungen*. Die Löslichkeit von reinem Au u. Ag in KCN-Lsgg. mit 0,1—0,2% KCN u. verschiedenen Gehh. an gel. O₂ u. an Verunreinigungen (Fe-, Ni-, Pb-, Cu-, Ca-, Hg-, Mn- u. Zn-Salzen) wird untersucht. Außerdem wird das Elektrodenpotential von Au u. Ag in diesen Lsgg. mit Elektroden, die, bezogen auf die Lsg., ruhen oder sich bewegen, festgesetzt. Weitere Unterss. erstrecken sich auf die Löslichkeit von Au-Ag-Legierungen mit 10% Ag in Cyanidlsgg. mit 0,01—0,2% KCN u. wechselnden Gehh. an O₂. (J. chem. metallurg. Min. Soc. South Africa 37. 37—39. Aug. 1936.)
GEISZLER.

Gotthard Lenk, *Raffination eines vor allem mit Blei und Selen-verunreinigten goldhaltigen Rohsilbers auf elektrolytischem Wege ohne vorhergehende Feinbrennung*. Vork., Zus. u. Aufarbeitung eines goldhaltigen Rohsilbers aus Niederländ.-Indien werden mitgeteilt. Die in Niederland vorgenommene elektrolyt. Raffination ohne vorhergehende Feinbrennung wird beschrieben u. mit dem im Großbetrieb üblichen Verf., Scheidung nach vorangehendem Feinbrennen, verglichen. (Metall u. Erz 33. 201—07. 1936.)
BARNICK.

P. Krusch, *Das Vorkommen des Platins und der Platinmetalle und ihre Verwendung*. Nach kurzem geschichtlichem Überblick über die Entw. der Pt-Gewinnung u. -preise wird auf die Pt-Erze u. ihre Lagerstätten eingegangen. Von den Erzen hat fast nur das Arsenid Sperryolith wirtschaftliche Bedeutung. Wichtig sind auch die platin- u. nickelhaltigen Magnetkiese des Sudburybezirks, des heutigen Hauptproduzenten. Die primären Gesteine werden heute noch nicht abgebaut. Beschrieben werden die Vorkk. in Kanada, Kolumbien, Südafrika, Abessinien, V. St. A., Belgisch-Kongo u. Deutschland. Eingehend behandelt wird die Verwendung des Pt, das heute meistens nicht mehr für chem. Zwecke, sondern in der Schmuckindustrie gebraucht wird. Nächst Pt ist

Pd wichtig. Wachsende Bedeutung haben beide als Katalysatoren. (Metall u. Erz **33**. 481—87. 510—15. 1936.)
GEISLER.

Charles Engelhard, *Platin als chemischer Rohstoff*. Zusammenstellung über Vork., Gewinnung, Verwendung u. Preisentw. der Pt-Metalle. (Chem. Industries **39**. 361—62. Okt. 1936.)
DREWS.

Carl Benedicks und Ragnar Treje, *Die Verwendung der Mikrochemie bei metallurgischen Untersuchungen*. Allgemeine Übersicht über die mkr. u. mikrochem. Best. von Schlackeneinschlüssen u. über die Verteilung einzelner Legierungsbestandteile in Stählen. Ferner wird die Anwendung der Strichprobe, der Fluoreszenzanalyse u. die mikrochem. Analyse korrosionsfördernder Bestandteile erörtert. Ausführliches Schrifttumsverzeichnis. (Rev. Metallurg. **33**. 203—08. März 1936.)
ECKSTEIN.

G. Mesmer, *Fließerscheinungen beim Spannungsmessverfahren nach J. Mathar*. (Vgl. C. 1936. II. 2787.) Es wird gezeigt, daß beim Bohrverf. nach MATHAR auch bei „behinderter Formänderung“ Fließerscheinungen auftreten können. Aus Zugverss. wird abgeschätzt, welche Wrkg. derartige Fließschichten auf die Verschiebungen in der Umgebung des Bohrloches haben. Die Ergebnisse durchgeführter Bohrverss. an Schweißnähten werden hiernach korrigiert, wobei sich die scheinbar gemessenen Spannungen um bis zu 35% vermindern. (Elektroschweiß. **7**. 218—20. Nov. 1936. Aachen.)
FRANKE.

Kent R. Van Horn, *Radiographie der Metalle, Grundlagen und Praxis*. Übersicht: Grobstrukturunters. mit Röntgen- u. γ -Strahlen. (Metal Progr. **30**. Nr. 2. 45—51. Aug. 1936. Cleveland, Ohio, Aluminium Res. Lab.)
SKALIKS.

B. M. Rowinski und G. F. Kossolapow, *Reflektometrische Untersuchung zur Überwachung des Zustandes bearbeiteter Oberflächen*. Reflektometr. Unters.-Methode zur Überwachung mechan. bearbeiteter Oberflächen von Metallgegenständen. Die Auswahl der Unters.-Optik — Makro- oder Mikrounterss. — hängt von der Art der Oberfläche, den Abmessungen der zu untersuchenden Gegenstände u. der Unters.-Aufgabe ab. Die reflektometr. Unters.-Methode ermöglicht eine Vergleichsbeurteilung von bearbeiteten Gegenständen, die aus dem gleichen Metall hergestellt sind, u. zwar durch den Vergleich des bearbeiteten Gegenstandes mit der Oberfläche einer Standardprobe. Das Verf. ermöglicht die Best. einer mechan. oder chem. Gleichartigkeit der Oberflächen sowie deren Verschmutzung. (Metal Ind. Herald [russ.: Westnik Metallopromyschlennosti] **15**. Nr. 10. 157—60. 1935.)
HOCHSTEIN.

H. J. Seemann, *Metallforschung mit Ultraschall*. „Der eigentliche Zweck dieses Artikels ist es, die an der Weiterentw. des metall. Werkstoffes interessierten Kreise in Theorie u. Praxis auf die Ultraschallmethode hinzuweisen u. womöglich anregend zu wirken, was deshalb gerechtfertigt erscheint, weil im deutschen metallkundlichen Schrifttum solche Beiträge bisher kaum zu finden sind“. Zusammenfassende Darst. Ultraschallsender (Luftstrahl, Magnetostriktion, Piezoquarz), Durchmischung von Schmelzen, die nicht miteinander mischbar sind (z. B. von Fe/Pb), Entgasen von Metallschmelzen, Befördern von Schlackeneinschlüssen an die Oberfläche von Metallschmelzen, Darst. von hochdispersen metall. Zuständen, Bldg. von Mischkristallen u. von intermetall. Verb., Einw. auf die Gefügeausbildg., Verbesserung von Stählen, zerstörungsfreie Werkstoffprüfung. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **15**. 1067—69. 6/11. 1936. Berlin, Techn. Hochschule, Inst. f. angewandte Metallkunde.)
FUCHS.

P. A. Alexandrow und N. F. Laschko, *Über die Breitung der Metalle beim Walzen*. Unters. über den Einfluß der Walzgutabmessungen, der Reibung, Temp., Walzgeschwindigkeit, Verfestigung, Rekristallisation u. der Abnahme auf die Breitung des Metalles beim Walzen. Aufstellung einer Berechnungsformel zur angenäherten Best. der Breitung. (Spezialstahl [russ.: Katschestwannaja Stal] **4**. Nr. 4. 20—29. 1936. Charkow, Metallinst.)
HOCHSTEIN.

A. Ja. Freidlin, *Zur Frage des heutigen Standes der Ziehetechnik*. Überblick über den heutigen Stand der Ziehetechnik von weichem Stahl, Messing, Neusilber u. Aluminium mit Angabe der für das Ziehen von Gegenständen erforderlichen Berechnungen. (Metal Ind. Herald [russ.: Westnik Metallopromyschlennosti] **16**. 83—107. 1936.)
HOCHSTEIN.

Rudolf Plücker, *Schneid- und Kühlmittelöle bei der spangebenden Formung*. Anforderungen u. Angabe der bei verschiedenen Metallen verwendeten Öle für Schneid- u. Kühlmittelöle, sowie deren Einfluß bei der Metallbehandlung. (Seifensieder-Ztg. **63**. 866—67. 14/10. 1936.)
NEU.

Otto Bondy, *Anwendung und Aussichten des Schweißens*. Allgemeiner Überblick über die neuzeitliche Anwendung der verschiedenen Schweißverf. u. über den modernen Stand der Schweißnahtprüfung. Ausblick. (Engineer 162. Suppl. I—II. 23/10. 1936.)
FRANKE.

R. M. Rooke und **F. C. Saacke**, *Mehrschichtige Acetylen-Sauerstoffschweißung von Rohren*. I. Nach Beschreibung der prakt. Durchführung der mehrschichtigen Schweißung von Rohren, besonders der Dreischichtenschweißung, u. nach einem Überblick über die Anordnung der Schweißlagen werden die Ergebnisse von vergleichenden Festigkeitsunterss., durchgeführt an Proben, die in einer u. in drei Lagen geschweißt worden waren, mitgeteilt. Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß durch Anwendung der mehrschichtigen Ausführung der Naht sowohl die Dehnungs-, wie auch die Kerbzähigkeitswerte verbessert u. die Zerreißfestigkeit ein wenig verringert werden. Die Durchführung der mehrschichtigen Schweißung bei Rohren mit Wandstärken über 12 mm wird durch Verkleinerung der Schweißmulde erleichtert. Der Gasverbrauch u. die Schweißdauer werden durch Anwendung der mehrschichtigen Schweißung gegenüber der Schweißung in einer Lage um 20—25% verringert. (Amer. Weld. Soc. J. 15. Nr. 10. 2—7. Okt. 1936. Air Reduction Sales Company.)
FRANKE.

Arthur N. Kugler, *Mehrschichtige Acetylen-Sauerstoffschweißung von Rohren*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Es wird über die prakt. Anwendung der mehrschichtigen Schweißung bei der Herst. von Druckrohrleitungen berichtet u. die hierbei erreichten Festigkeitswerte zahlenmäßig wiedergegeben. Vf. weist schließlich darauf hin, daß bei Rohren mit Wandstärken über 10 mm die mehrschichtige Schweißung durchaus zu empfehlen ist. (Amer. Weld. Soc. J. 15. Nr. 10. 6—12. Okt. 1936. Air Reduction Sales Company.)
FRANKE.

H. Wilbert, *Die Entwicklung der elektrischen Punktschweißmaschinen*. Überblick über Einzelpunkt-, Schneltpunkt- u. Mehrpunktschweißmaschinen u. ihre Antriebe sowie über Punktschweißzeuge u. Steuereinrichtungen, unter besonderer Berücksichtigung der Zeitbegrenzung durch Stromrichtersteuerung. (Apparatebau 48. 231—37. 9/10. 1936. Abteilung Industrie der SSW.)
FRANKE.

Arshag G. Solakian, *Einfluß des Eindringens von Schweiß auf die Spannungen in Kehlschweißungen*. Vf. verfolgt unter Anwendung der photoelast. Methode die Spannungsverteilung bei doppelten Laschenverbb. u. untersucht den Einfluß der Spannungsverteilung u. des Einbrandes auf die mechan. Eigg. der Schweiß. (Amer. Weld. Soc. J. 15. Nr. 9. Suppl. 13—16. Sept. 1936. Columbia, Univ.)
FRANKE.

Gilbert E. Doan und **William C. Schulte**, *Die Metallurgie der „reinen“ Eisenschweißen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1936. II. 3182 referierten Arbeit. (Amer. Weld. Soc. J. 15. Nr. 9. Suppl. 5—11. Sept. 1936. Bethlehem, Pa., Lehigh Univ. u. Coatesville, Lukens Steel Co.)
FRANKE.

E. S. Davenport und **R. H. Aborn**, *Metallurgische Betrachtungen über das Schweißen von Stahl*. Da beim Schweißen von Stahl in der der Schweißzone unmittelbar benachbarten Zone eine Veränderung der Struktur u. damit der Eigg. durch die Einw. der Schweißhitze unvermeidlich ist u. Lage u. Ausdehnung dieser Zone nicht nur von der Zus. des Stahles, sondern auch weitgehend von den Schweißbedingungen beeinflusst werden, so verfolgen Vf. die verwickelten Vorgänge, die sich beim Schweißen von unlegierten u. legierten Stählen sowie bei der Erstarrung bzw. Abkühlung der Schweißzone abspielen, an Hand des Fe-C-Schaubildes, um vom metallurg. Standpunkt eine Erklärung der Vorgänge zu geben. (Amer. Weld. Soc. J. 15. Nr. 10. 21—31. Okt. 1936. U. S. Steel Corporation.)
FRANKE.

I. T. Hook, *Das Schweißen von Kupferlegierungen*. Nach einem kurzen Überblick über die Verwendung von Kupfer als Werkstoff für geschweißte Konstruktionsteile wird das Löten u. Schweißen von Kupferkesseln, Röhren aus Kupferlegierungen sowie von Al-Bronzen, Be-Cu-, Cu-Ni- u. anderen Legierungen mittels der verschiedensten Schweiß- u. Lötverf. beschrieben. (Trans. Amer. Soc. mech. Engr. 58. 535—39. Okt. 1936. Waterbury, Conn., The American Brass Co.)
FRANKE.

J. W. Willstrop, **A. J. Sidery** und **H. Sutton**, *Flußmittel für Weichlöten*. Inhaltlich ident. mit dem C. 1936. II. 3942 referierten Aufsatz. (Sheet Metal Ind. 10. 779—80. Okt. 1936.)
FRANKE.

L. E. Kunkler, *Spritzmetallüberzüge*. Nach allgemeinen Hinweisen auf die Zus., Eigg. u. Dicke der Überzüge wird auf die Vorbereitung der Metalloberfläche für das Aufspritzen näher eingegangen. Gespritzte Metallüberzüge werden mit durch Schweißen aufgetragenen verglichen. Es wird über Unterss. zur Feststellung der Haftfähigkeit u.

Verschleißfestigkeit von gespritzten Überzügen berichtet. Die hauptsächlichsten Anwendungsgebiete für Spritzmetallüberzüge u. ihre Herst.-Kosten werden genannt. (Mech. Engng. 58. 639—40. Okt. 1936.) **GEISZLER.**

A. Chaplet, *Das Kupfer bei den Tauch- und Anreibeverfahren der Metallabscheidung*. Zusammenstellung von Vorschriften für die Metallabscheidung ohne äußere Stromquelle (Cu auf Fe u. Zn, Sn auf Cu u. Messing, Ni auf Cu-Legierungen, Ag auf Cu u. Messing, Au auf Messing). Das in Frankreich am meisten angewendete Verf. der Anodieverzinnung ist die „Duclanisation“. (Cuirre et Laiton 9. 421—24. 30/9. 1936.) **KUTZ.**

Richard M. Wick, *Die Verwendung von Metallgleichrichtern in der Galvanostegie in England*. Vf. berichtet nach den bei einer Studienreise gewonnenen Eindrücken über die Bedeutung der Cu₂O-Gleichrichterplatten für die Galvanotechnik. (Monthly Rev. Amer. Electro-Platers' Soc. 23. Nr. 8. 7—13. Aug. 1936. Nat. Bureau of Standards.) **KUTZELNIGG.**

S. G. Clarke, *Die Bestimmung der Dicke von Überzügen. Die B. N. F.-Strahlprobe für Nickel und andere Überzüge*. Die früher (C. 1933. II. 2888) für Cd auf Stahl vorgeschlagene Tropfprobe wird in eine Strahlprobe umgewandelt, deren Anwendbarkeit auf andere Überzüge ausgedehnt wird. Man läßt die Reagenslg. in dünnem Strahl aus einer Bürette auf das unter einem Winkel von 45° mit der Horizontalen eingespannte Probestück fließen u. beobachtet in Intervallen von 5—10 Sek. dessen Aussehen. Aus Eichkurven, die die bis zur Durchdringung eines Nd. von 0,0001 Zoll bei verschiedenen Temp. nötigen Zeiten darstellen, kann die Niederschlagsdicke entnommen werden. Das Lösungsm. ist von Fall zu Fall verschieden zusammengesetzt. Beispiele: Ni: 150 g/l FeCl₃, 100 g CuSO₄, 250 ccm/l Eg. Ist das Grundmetall Stahl, so ist der Endpunkt an dem Auftreten eines Cu-Fleckens zu erkennen, der einige Sek. nach dem Abstellen des Fl.-Strahles erscheint. Auf Al u. Zn-Spritzguß entsteht ein schwarzer Fleck. Glanz-Ni nach SCHLÖTTER gibt abweichende Werte. — Cu: Für Überzüge auf Ni, Al, Zn dient dieselbe Lsg. wie für Ni; für solche auf Stahl die folgende: 150 g FeCl₃, 20 g Sb₂O₃, 200 ccm HCl (1,16/l), 250 ccm Eg./l. — Cd: 17,5 g/l NH₄NO₃, 17,5 ccm/l n-HCl. — Zn: 70 g/l NH₄NO₃, 70 ccm/l n-HCl. (Metal Ind., London 49. 419—22. 23/10. 1936.) **KUTZELNIGG.**

W. A. Koehler und **R. O. Burford**, *Porigkeitsproben für mit Zink überzogenes Eisen*. Das zu prüfende Muster wird anod. geschaltet u. auf seine Oberfläche wird ein mit Agar-Agar, K₂Fe(CN)₆ u. NaCl imprägniertes Filterpapier aufgequetscht. Bei Stromdurchgang entstehen dort, wo Poren vorhanden sind, blaue Flecke. (Trans. electrochem. Soc. 70. Preprint 22. 4 Seiten. 1936. Morgantown, West Virginia, Univ.) **KUTZELNIGG.**

Juan López Cayetano, *Korrosion*. Entw. des Korrosionsbegriffs, physikal.-chem. Grundlagen, die Korrosion beeinflussende Faktoren: Natur des Metalls, korrodierendes Medium, äußere Einflüsse. (Afinidad 16. 303—06. 321—23. 355—57. 378—82. Juli 1936.) **R. K. MÜLLER.**

Gottwalt Schaper, *Der jährliche Rostverlust an Stahl in Deutschland*. Vf. schätzt den Rostverlust an Stahl auf Grund des Verbrauches an Walzstahl u. der Korrosionsgefährdung der einzelnen Walzstahlgruppen auf rund 120 Mill. RM. (Stahl u. Eisen 56. 1249—50. 15/10. 193. Berlin.) **FRANKE.**

P. Chevenard, *Die Ungleichmäßigkeit von festen Lösungen und die Erscheinungen der örtlichen Korrosion*. Infolge Bldg. von Lokalelementen sind nicht homogenisierte Legierungen leichter als homogenisierte korrodierbar. Wenn das korrodierende Medium keine Fl., sondern ein Gas oder Dampf ist, tritt eine örtliche Korrosion durch die leichtere Angreifbarkeit einzelner Bestandteile ein. Die Ursachen der Ungleichmäßigkeit der Zus. u. ihre Meßbarkeit auf Grund des verschiedenen magnet. Verh. der verschieden zusammengesetzten Stellen werden an einem Stahl der Zus. 0,3% C, 35% Ni, 11% Cr, 2% Mn beschrieben. Der Einfluß des Glühens u. Anlassens bei verschiedenen Temp. auf die Ungleichförmigkeit im Gefüge u. auf die phys. u. chem. Eig. des Werkstoffs wird festgestellt. Außerdem wird das Verh. eines Stahls mit 0,5% C, 22% Ni, 2% Cr in Heißdampf untersucht. (Rev. du Nickel 7. 135—43. Sept. 1936.) **GEISZLER.**

F. H. Rhodes und **John M. Clark**, *Korrosion von Metallen durch Wasser und Kohlendioxyd unter Druck*. Es wurde der Widerstand von Metallen gegen den Angriff von CO₂ unter hohem Druck u. bei Anwesenheit von W. geprüft. Die Unters. wurden an C-Stahl, Cr- bzw. Cr-Ni-Stählen, Messing, Monelmetall, Nickel, Kupfer, Aluminium, Duralumin, Blei u. Zink durchgeführt u. hatten folgende Ergebnisse: Die Korrosionsgeschwindigkeit nahm bei C-Stahl bei Erhöhung des Druckes bis zu 0,21 kg/qmm rasch

zu. Eine weitere Druckerhöhung auf 0,32 kg/qmm hatte dagegen nur einen geringen Einfluß. Die meisten Metalle zeigten höhere Beständigkeit als Stahl. So wurde z. B. bei Nickel u. Monelmetall bei einem Druck von 0,32 kg/qmm nur eine Eindringungsgeschwindigkeit von $3,5 \cdot 10^{-4}$ mm/Monat gegenüber einer Eindringungsgeschwindigkeit von $2,43-4,97 \cdot 10^{-3}$ mm/Monat beim C-Stahl festgestellt. Die rostfreien Stähle dagegen waren bei den gegebenen Vers.-Bedingungen prakt. vollkommen korrosionsbeständig. (Ind. Engng. Chem. 28. 1078—79. Sept. 1936. Ithaka, N. Y., Cornell Univ.) **FRANKE.**

R. W. Müller, *Zusätze von schützenden Erzeugnissen zu Lösungen, die Aluminium korrodieren.* Übersicht über die Möglichkeiten, die Aufslg. des Al durch Zusätze zu hemmen. Vergleich der Gewichtsverluste von Al-Blech in HCl mit u. ohne Zusatz von Nicotin, Nicotinsulfat, Brindisinharz u. J. J bewirkt nur eine Verzögerung der Aufslg. Die Einw. h. Na_3PO_4 -Lsg. auf Al u. noch mehr auf eloxiertes Al kann durch Zusatz von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ verringert werden. Hinweis auf Anwendungen in der Industrie. (Korros. u. Metallschutz 12. 299—300. Okt. 1936. Freiburg.) **KUTZELNIGG.**

Philip H. Stevenson, Philip A. Witt und Geraldine A. Witt, Denver, Colo., V. St. A., *Herdaufbereitung.* Um auch die feinst verteilten Metallmengen zu erfassen, koaguliert man sie mit Hilfe von $\text{Al}(\text{OH})_3$, indem man die Erztrübe auf dem Tisch an verschied. elektr. geladenen Streifen aus Al oder seinen Legierungen vorbeiführt. Das dabei durch Elektrolyse gebildete $\text{Al}(\text{OH})_3$ ist, da es in statu nascendi zur Einw. gelangt, besonders wirksam. (A. P. 2 052 809 vom 9/10. 1934, ausg. 1/9. 1936.) **GEISZLER.**

Ventures Ltd., Canada, übert. von: **Peter P. Alexander**, Marblehead, Mass., V. St. A., *Gewinnung von Metallen aus ihren Oxyden oder Sulfiden durch Rk. der Verbb. mit metall. Ca.* Zur Herabsetzung des Verbrauchs an Ca wendet man dieses in feinst verteilter oxydfreier Form an. Ca-Barren werden in ein zweckmäßig rohrförmiges elektr. beheiztes Gefäß eingetragen u. hierin mit H_2 oder einem anderen Ca spröde machenden Gas (N_2 , A) auf beginnende Rotglut erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Metall mit Hilfe von Kugeln durch Drehen des Rohres zerkleinert, worauf dem Pulver die zu reduzierenden Metallverbb. beigemischt werden. Nach Entfernung des H durch Vakuumbehandlung wird die Mischung auf Rk.-Temp. erhitzt. (A. P. 2 043 363 vom 7/7. 1934, ausg. 9/6. 1936.) **GEISZLER.**

Rudolf Gahl, Berkeley, Calif., V. St. A., *Reduzieren von Metallsauerstoffverbindungen.* Oxyde u. Carbonate von Cu, Sn, Zn, Cd, Fe, Co u. Ni werden bei Temp., bei denen ein Sintern noch nicht eintritt, mit CO u. H_2 reduziert. Die hierbei entstehenden Gase CO_2 u. H_2O werden mit CH_4 in CO u. H_2 umgesetzt, welche wieder in das Verf. eingeführt werden können. (A. P. 2 048 112 vom 31/7. 1933, ausg. 21/7. 1936.) **HORN.**

Union Carbide and Carbon Co., New York, übert. von: **Augustus B. Kinzel**, Douglaston, N. Y., *Schmelzen und Raffinieren von Metallen im Flammofen.* Die Beheizung des Ofens erfolgt durch im Gewölbe verteilte, auf das Bad gerichtete Brenner, welche mit Öl u. unter hohem Druck (etwa 10 at) stehender, an O_2 angereicherter Luft (27% O_2) gespeist werden. Es entsteht eine lange Flamme, deren höchste Temp. sich in der mit dem Bad in Berührung stehenden Spitze befindet. Die Gase ziehen durch seitlich am Ofen angeordnete Fische ab. Durch diese Beheizung, die infolge der hohen Flammentemp. zu einer Beschleunigung des Verf. führt, entsteht unter dem in verhältnismäßig großer Entfernung vom Metallbad befindlichen Ofengewölbe ein dickes Polster von Gasen geringer Temp., das das Mauerwerk vor vorzeitiger Zerstörung schützt. (A. P. 2 039 087 vom 25/4. 1934, ausg. 28/4. 1936.) **GEISZLER.**

Buffalo Electric Furnace Corp., V. St. A., *Raffination von Metallen.* Zur Entfernung von oxydierbaren Verunreinigungen, z. B. C, aus Mn- oder Fe-Legierungen, schm. man die Metalle ein u. läßt in die Schmelze ein oxydhaltiges Metall eintropfen, das folgendermaßen hergestellt wurde: Über dem zu reinigenden Metallbad erstrecken sich in einem geschlossenen Ofen 2 hohlzylindr. Elektroden, zwischen denen ein Lichtbogen überspringt. Durch den Hohlraum der Elektroden werden ununterbrochen den ganzen Querschnitt ausfüllende Formlinge geschoben, die, wenn sie in den Bereich des Lichtbogens kommen, schmelzen. Die Formlinge bestehen aus oxyd. Metallverbb. u. unterschüssigen Mengen von Red.-Mitteln. Das in den Elektroden reduzierte Metall schm., wird überhitzt u. nimmt in diesem Zustand die nicht reduzierten Oxyde der Beschickung auf. Beim Eintropfen des oxydhaltigen Metalls in das Metallbad findet

eine heftige Rk. zwischen dem Oxyd u. den oxydierbaren Verunreinigungen unter Gasentw. u. Durchwirbelung des fl. Metalls statt. Die Überhitzung des reduzierten Metalls im Elektrodenkanal wird durch Regelung der Durchgangsgeschwindigkeit u. durch Zusätze (Anstief- oder Flußmittel) erreicht. Mn, Si u. C lassen sich durch gel. Cr₂O₃, Cr, Mn, Si durch gel. FeO entfernen. Zur Ausscheidung von C aus Fe-Mn-Legierungen benutzt man zweckmäßig Ferromangan, in dem Mn-Oxyde gel. sind. Bei der Raffination wird in inerte Atmosphäre u. unter Überdruck gearbeitet. (F. P. 801 752 vom 8/2. 1936, ausg. 17/8. 1936.) GEISZLER.

Titanium Alloy Mfg. Co., New York, übert. von: **Charles J. Kinzie**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Reinigung von Metallen mit Ti- oder Zr-Carbid enthaltenden Stoffen*. Aus den fein verteilten Carbiden, einem Metall, z. B. Fe, das sich mit ihnen leicht legiert u. gegebenenfalls einem Bindemittel werden Brikette hergestellt, die dem zu reinigenden Metallbad, vorzugsweise Fe oder Stahl, zugesetzt werden. Gegenüber dem üblichen Ferrotitan mit 16% Ti, 8% C, Rest Fe besitzen die Brikette den Vorteil, daß ihr C-Geh. nur etwa die Hälfte beträgt, so daß eine Kohlung des zu behandelnden Metalls vermieden wird. Geeignete Brikette können aus 100 Teilen Ti-Carbid, 400 Teilen Fe-Pulver u. 75 Teilen einer Wasserglaslg. (D. 1,3) hergestellt werden. Auch natürliche Gummiarten, Leim, Dextrin, ferner synthet. plast. oder harzige Stoffe können als Bindemittel für die Brikette dienen. Schließlich kommen hierfür auch Metalle mit niedrigem F., z. B. Zn u. Sn, in Betracht. (A. P. 2 044 908 vom 2/12. 1933, ausg. 23/6. 1936.) GEISZLER.

Hochofenwerk Lübeck Akt.-Ges (Erfinder: **Eberhard Jung**), Lübeck-Herrenwyk, *Herstellen von grauem Roheisen mit niedrigem, 0,6% nicht übersteigendem Siliciumgehalt*, dad. gek., daß im Hochofen ein Roheisen erzeugt wird, das nur einen Teil des gewünschten Si-Geh., z. B. 0,2%, aufweist u. dem nach dem Abstich Si-Legierungen, z. B. in Form von Ferrosilicium, bis zu einem Höchstgeh. von 0,6% Si zugegeben werden. — Möglichkeit zur Vereinbarung der Forderung nach grauem Gefüge u. gleichzeitig niedrigem Si-Geh. (D. R. P. 635 189 Kl. 18 a vom 13/10. 1934, ausg. 11/9. 1936. E. P. 449 594 vom 7/9. 1935, ausg. 30/7. 1936. D. Prior. 12/10. 1934.) HABEL.

Schumacher & Co., Dortmund, und **Erich Schumacher**, Unna-Königsborn, bzw. **Maschinenfabrik Esslingen**, Deutschland, *Herstellen von Gußeisen und Temperrohguß unter Verwendung von brikkettierten Ferrolegierungen*, die desoxydierend u. legierend wirken u. mit einer Schutzhülle aus feuerfesten Stoffen versehen sind, dad. gek., daß die der Bindung des O₂ dienenden Bestandteile der Brikette, z. B. Ferrosiliciummangan, dadurch zuerst durch die Schlackendecke u. in das Eisenbad gelangen, daß sie aus größeren Stücken bestehen u. außerdem mit einer schneller schmelzenden, z. B. nur aus Zement bestehenden Umhüllung versehen sind, als die zum Legieren dienenden Bestandteile der Brikette, z. B. Ferrochrom, zu deren Umhüllung schwerer schmelzende Stoffe verwandt werden, z. B. eine Mischung aus Zement u. CaCO₃. — Ersparnis an meist teureren, hochwertigeren u. nicht inländ. Legierungsbestandteilen der Brikette. (D. R. P. 624 233 Kl. 18 b vom 25/11. 1934, ausg. 26/8. 1936. F. P. 798 112 vom 23/11. 1935, ausg. 9/5. 1936. D. Prior. 24/11. 1934. E. P. 453 317 vom 25/11. 1935, ausg. 8/10. 1936. D. Prior. 24/11. 1934.) HABEL.

Sheepbridge Stokes Centrifugal Castings Co. Ltd. und **James Edgar Hurst**, Chesterfield, *Herstellung von Zylindern und Zylinderbüchsen für Innenverbrennungsmaschinen, Luftverdichter, Pumpen u. dgl.* Verwendet wird ein Gußeisen mit 2 bis 3% C, 0,5—3% Cr, 1—2% Si u. 3—18% W; es können weiter vorhanden sein 0,5 bis 1,25% Mn, bis 0,1% S u. 0,1—0,75% P. — Geringer Verschleiß. (E. P. 453 118 vom 31/12. 1934, ausg. 1/10. 1936.) HABEL.

Terni (Società per l'Industria e l'Electricità), Italien, *Verwendung flüssiger Brennstoffe im Martinofen*. Die hochwertigen Brennstoffe werden vergast u. mit Abgasen oder anderen inerten Gasen in dem Maße verd., daß zunächst der O₂-Geh. der Abgase neutralisiert u. dann alle CO₂ zu CO reduziert wird u. dann daß die Abgase zur Regelung u. Geschwindigkeitsvergrößerung der Flamme beitragen. — Beibehaltung der bei Gasfeuerung üblichen Erschmelzungsverf. trotz Verwendung von Heizstoffen höheren Wärmeinhalts. (F. P. 793 563 vom 8/8. 1935, ausg. 27/1. 1936. Belg. P. 410 860 vom 13/8. 1935, Auszug veröff. 24/12. 1935.) HABEL.

Soc. d'Électrochimie, d'Électrometallurgie et des Aciéries Électriques d'Ugine, Frankreich, *Entphosphorung von Gußeisen und Stählen*, insbesondere harten Stählen. Man läßt auf das Metall eine bas. u. oxydierende Schlackenschmelze von derartiger Zus. u. bei derartiger Temp. einwirken, daß beim Zusammentreffen von

Metall u. Schlacke FeO durch den C des Bades reduziert wird u. daß durch das intensive Freiwerden von CO ein Aufwallen hervorgerufen wird, welches ein Durcheinanderröhren von Metall u. Schlacke erzeugt. Bei diesem nicht explosivem Vermischen von Metall u. Schlacke tritt die Entphosphorung ein. Beim Entphosphoren von saurem Bessemerstahl kann vor der Entphosphorung eine Rückkohlung des Stahles u. das Zusetzen von Mn z. B. als Ferro-Mn, stattfinden. Vgl. F. P. 724 369; C. 1932. II. 2523. (F. P. 800 837 vom 16/4. 1935, ausg. 20/7. 1936.) HABELL.

Forges et Acières de la Bérardière Bedel & Cie., Frankreich, *Reinigen von Stählen*, die C im Überschuß u. Verunreinigungen wie FeO enthalten. Der geschmolzene Stahl wird in innigen Kontakt gebracht mit dem Oxyd eines Metalls oder Metalloides (Cr, Si, Al), das schwerer reduzierbar ist als das Fe-Oxyd; über der Schmelze wird ein Vakuum erzeugt; es wird unter der Wrkg. des Vakuums die Red. zunächst des Fe-Oxydes durch den überschüssigen C u. dann ganz oder teilweise des schwerer reduzierbaren Oxydes derart herbeigeführt, daß durch Rk. mit dem schwer reduzierbaren Oxyd der C vollständig entfernt wird. — Man erhält einen sehr reinen Stahl mit hohem Widerstand gegen Hitze, Korrosion u. physikal. u. chem. Alterung. (F. P. 800 003 vom 1/4. 1935, ausg. 25/6. 1936.) HABELL.

Vereinigte Stahlwerke Akt.-Ges., Düsseldorf, *Beseitigung der Oberflächenrissigkeit in Teilen, die bei der Warmverarbeitung ganz oder zonenweise auf Zug beansprucht werden*, dad. gek., daß das Erhitzen auf die Warmverarbeitungstemp. in einem Gas erfolgt, welches die Oberfläche der Werkstücke so stark angreift, daß hierbei ein bevorzugter Angriff auf die Korngrenzen nicht mehr stattfindet. Hierfür können Beheizungs-gase mit genügendem Luftüberschuß oder mit mindestens 0,2% S verwendet werden. Zur Erzielung eines genügenden S-Geh. kann den Gasen vor oder während der Verbrennung S zugesetzt werden. Nach dem Zus.-Pat. werden den Beheizungs-gasen P oder P-Verbb. zugesetzt, so daß die Gase einen Mindestgeh. von 0,1% P haben. — Besonders vorteilhaft für S.-M.- u. Elektrostähle. (D. R. PP. 633 694 Kl. 18 c vom 30/8. 1934, ausg. 4/8. 1936, u. 634 903 Kl. 18 c [Zus.-Pat.] vom 9/6. 1935, ausg. 5/9. 1936.) HABELL.

Otto Radtke, Deutschland, *Herstellung von Rohrverbindungsstücken*. Die Fittings werden durch Gießen aus einem weichen, schweißbaren u. dünnfl. Stahl hergestellt der vorzugsweise 0,1—0,5% C, 0,1—0,5% P, 0,06—0,35% S, 0,5—1,5% Mn u. unter 0,6% Si enthält. Die Rohlinge werden nach dem Vergießen kurze Zeit geglüht, um Werkstoffspannungen zu beseitigen u. um ein gleichmäßiges u. feines Korn zu erhalten. — Herst. einfacher als aus Temperguß; leichte Bearbeitbarkeit. (F. P. 802 166 vom 21/2. 1936, ausg. 29/8. 1936.) HABELL.

P. Blanc und R. Le Guillochet, Argenteuil, Frankreich, *Verbesserung von Metallen und Legierungen, insbesondere Stählen, durch Spezialelemente*. Die Zusatzelemente werden für sich aluminotherm. geschmolzen u. dann dem gleichfalls geschmolzenen Ausgangsmaterial, namentlich Stahlschmelzen, zugesetzt. (Belg. P. 412 079 vom 2/11. 1935, Auszug veröff. 14/4. 1936.) HABELL.

Follsain Syndicate Ltd., England, *Eisenlegierung*, enthaltend 2—3% C, 0,3 bis 1,2% Si, 0,5—1,3% Mn, 1,75—4% Cr, bis 1% P u. bis 0,15% S, insbesondere mit 2—2,5% C, ca. 0,7% Si u. ca. 1,75—2% Cr. Zur Herst. der Legierung wird Stahlschrott mit geringem C-, P- u. S-Geh. geschmolzen (z. B. im Sesci-Drchofen); sobald die Schmelze den gewünschten C-Geh. besitzt, werden Si, Mn u. Cr zugesetzt. Die gegossenen Stücke werden dann einer Wärmebehandlung unterzogen, bestehend im Erwärmen auf hohe Temp., z. B. 950°, dort einige Zeit Halten u. dann langsame Abkühlung. — Die Gußstücke besitzen große Verschleißfestigkeit u. geringe Bruchigkeit. (F. P. 801 572 vom 5/2. 1936, ausg. 7/8. 1936.) HABELL.

Fried. Krupp Akt.-Ges., Essen (Erfinder: **Hugo Bansen**, Rheinhausen), *Erzeugen von Ferromangan im Hochofen* aus Mn-haltigen, beim Frischen von Mn-haltigem Roheisen, z. B. Spiegeleisen, gewonnenen Schlacken, dad. gek., daß der eine Teil des Roheisens in einem sauren u. der andere Teil des Roheisens in einem bas. Verf. gefrischt wird u. die hierbei entfallenden Schlacken gemeinsam im Hochofen in üblicher Weise verhüttet werden. Es kann auch das ganze Roheisen zunächst in einem sauren Verf. bis zur Verschlackung eines Teiles, etwa der Hälfte, seines Mn-Geh. u. sodann in einem bas. Verf. bis zur Verschlackung des Mn-Restes gefrischt werden. Die Mn-haltigen Schlacken können für ihre Verhüttung im Hochofen in einem solchen Verhältnis gemöllert werden, daß der Basenüberschuß der einen Schlacke den Säureüberschuß der anderen Schlacke sättigt. — Verhüttungsmöglichkeit von Fe-haltigen

Erzen mit verhältnismäßig geringem Mn-Geh., wie sie z. B. in Deutschland vorkommen, auf ein allen Anforderungen genügendes Ferromangan. (D. R. P. 633 254 Kl. 18a vom 12/4. 1935, ausg. 23/7. 1936. F. P. 799 754 vom 21/12. 1935, ausg. 19/6. 1936. D. Prior. 11/4. 1935.) HABELL.

Deutsche Edelstahlwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Hochlegierte Manganstähle*. Um die Stähle mit bis 1,5% C u. 10—35% Mn im austenit. Zustand leicht mit Schneidwerkzeugen bearbeitbar zu machen, erhalten sie einen Zusatz von 1—20% Co. (F. P. 802 495 vom 2/3. 1936, ausg. 5/9. 1936. D. Prior. 4/3. 1935.) HABELL.

Union Carbide & Carbon Corp., übert. von: Frederick M. Becket, New York, und Russell Franks, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Warmbehandlung von Chromstählen*. Ferrit. Stähle mit bis zu 0,5% C, 4—30% Cr u. Nb in mindestens 6—8-facher Menge des C-Geh., jedoch nicht über $8 \times C + 1,5\%$ werden bei 700—1000°, vorzugsweise 800—900°, nicht über 2 Stdn. geglüht u. dann abgekühlt. Statt Nb kann der Stahl Ti enthalten. — Die Stähle sind u. bleiben bei jeder weiteren Wärmebehandlung weich u. duktil u. verändern ihre Eigg. nicht. Vgl. A. P. 2 024 561; C. 1936. II. 372. (A. P. 2 046 012 vom 9/4. 1934, ausg. 30/6. 1936.) HABELL.

National Malleable and Steel Castings Co., Cleveland, übert. von: Harry Adolph Schwartz, Cleveland-Heights, O., V. St. A., *Eisenlegierung mit über 16% Cr, 6—11% Mn u. bis 2,5% C*; bevorzugt enthält die Legierung 20% Cr, 8% Mn, 0,5% Si u. 2% C. — Verschleißfest; nicht bearbeitbar; geeignet für Zerkleinerungsmühlen. (Can. P. 355 657 vom 23/1. 1933, ausg. 28/1. 1936.) HABELL.

Uddeholms Aktiebolag, Schweden, *Eisenlegierung, besonders für Schneidwerkzeuge*, enthaltend 0,7—1,1% C, 10—16% Cr u. 0,75—2% Mn. Nach dem Zus.-Pat. soll bei gleichem Cr-Geh. der C-Geh. 1,1—1,3% u. der Mn-Geh. 0,75—1% betragen. — Gute Schmitthaltigkeit u. Korrosionssicherheit, besonders gegen Säuren. (It. PP. 253 027 vom 30/10. 1926 u. 292 054 [Zus.-Pat.] vom 6/6. 1930.) HABELL.

John A. Zublin, Bel Air, Cal., V. St. A., *Eisenlegierung mit 13—18% Cr, 5—25% Cu, 10—14% Mo, Rest Fe, eventuell mit 2,5—4% C u. bis 1% Si*. Infolge des hohen Cu-Geh. bleibt ein Teil des Cu ungel. u. liegt als freie Cu-Teilchen fein zerstreut in der Grundmasse. — Besonders geeignet für Schweißstäbe für verschleißfeste Auftragschweißungen. (A. P. 2 051 358 vom 6/8. 1934, ausg. 18/8. 1936.) HABELL.

Vanadium-Alloys Steel Co., übert. von: James P. Gill, Latrobe, Pa., V. St. A., *Rostfreie Eisenlegierung mit 0,05—0,5% C, 8—20% Cr, 0,1—0,5% Si, 0,05—0,25% Mn, bis 0,04% P u. 0,15—0,5% S*, wobei der größere S-Anteil als Cr-Sulfid vorliegt. — Gute Bearbeitbarkeit ohne verminderte Schmiedbarkeit. (A. P. 2 052 136 vom 7/1. 1933, ausg. 25/8. 1936.) HABELL.

Soc. An. Etablissements Jacob Holtzer, Frankreich, *Oxydationssichere Eisen- oder Stahllegierung mit 0,02—0,3% C, 16—23% Cr, 1,3—3% Mn u. 1,5—6,5% Ni*. Die Legierung enthält im Gefüge Ferrit neben Austenit, ist schweißbar, ohne spröde zu werden, ist sicher gegen interkristalline Korrosion, gegen feuchte, oxydierende Reagenzien u. gegen Oxydation durch h. Gase. Zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit gegen nichtoxydierende Reagenzien (z. B. H₂SO₄) können die Legierungen noch 0,01—2,5% Cu u./oder je 0,01—3% Mo u./oder W enthalten. (F. P. 803 361 vom 17/6. 1935, ausg. 29/9. 1936.) HABELL.

M. W. Kellogg Co., übert. von: Harry S. Blumberg, New York, N. Y., V. St. A., *Wärmebehandlung geschweißter Behälter aus Cr-Stahl mit 4—6% Cr*; die Schweißung erfolgte mit dem elektr. Lichtbogen u. einer Elektrode aus C-armen, austenit. Fe-Cr-Ni-Legierung mit solchen Gehh. an stärker als Cr wirkenden Carbiddbildnern (z. B. Ti, Ta oder Nb), daß aller C der Schweißung daran gebunden wird. Wärmebehandlung des geschweißten Behälters: Erhitzen auf Temp., bei denen das Grundmetall rekristallisiert u. die Carbide des Zusatzwerkstoffes in Lsg. gehen (ca. 885°); Halten auf dieser Temp., bis vollständige Rekristallisation eingetreten ist (3 Stdn.); langsames Abkühlen auf eine Temp. unter dem krit. Bereich des Grundmetalls (auf 540°) mit solcher Geschwindigkeit, daß ein völlig ausgeglühter Zustand des Grundmetalls u. ein unschädliches Ausfallen der Carbide erreicht wird (70°/Stde.); Wiedererhitzen auf eine Temp. unter, aber in der Nähe des krit. Bereiches des Grundmetalls (auf 690°); Halten auf dieser Temp. bis zur Herst. des Gleichgewichtes im Grundmetall (3 Stdn.); Abkühlen auf n. Temp. (bis auf 540° mit 70°/Stde., dann willkürlich). — Trotzdem der Behälter aus chem. u. metallurg. verschiedenartigen Werkstoffen besteht, werden durch nur eine Wärmebehandlung gute Eigg. im Grundwerkstoff u. in der Schweißung erzielt. (A. P. 2 029 807 vom 9/1. 1934, ausg. 4/2. 1936.) HABELL.

Carl Sattler, Dortmund, *Dauermagnetstahl*. Cr-Stähle enthalten 0,65—1,1% C, 0,5—5% Ti u. 1,7—4,5% Cr, evtl. noch 0,3—2% W; W-Stähle enthalten 0,6—0,8% C, 0,5—5% Ti u. 3—10% W, evtl. noch 0,1—1% Mo u./oder 0,1—3% Cr. Alle Stähle können noch 0,5—36% Co enthalten. — Durch den Ti-Zusatz u. die Bldg. von stabilem Ti-Carbid sind die Stähle warmbeständig u. verlieren bei erhöhten Temp. ihre Koerzitivkraft nicht. (D. R. P. 635 454 Kl. 18 d vom 22/10. 1932, ausg. 19/9. 1936.) HABEL.

Kinzoku Zairyo Kenkyusho, Sendai, Japan, *Legierungen für Dauermagnete*. Die Legierungen enthalten neben den Hauptbestandteilen Fe, Ni u. Ti (evtl. auch Co) noch folgende Nebenbestandteile: bis 20% Ag u./oder Si u./oder 2,01—20% Cu, Mo, W, Cr, Al, As, V u./oder Mn. Die Summe der Nebenbestandteile soll 20% nicht übersteigen. Die Gußstücke können bei 500—800° gegläut werden, um sie stabil zu machen. — Hohe Remanenz u. Koerzitivkraft. (E. P. 450 619 vom 12/8. 1935, ausg. 20/8. 1936. Zus. zu E. P. 428 288; C. 1935. II. 4474.) HABEL.

Hans Vogt, Berlin, *Herstellung von magnetischem Pulver*. Kleine Teilchen aus einem Fe-haltigen u. aus einem Si- u./oder Al-haltigem Material werden miteinander vermischt; das Gemisch wird im Vakuum oder in nichtoxydierenden oder reduzierenden Gasen auf Temp. erhitzt, die eine Diffusion des Si oder Al in das Fe bewirken, die aber die Teilchen nicht zusammensintern lassen. Die Fe-Teilchen können aus reinem Fe oder z. B. auch aus Fe-Oxyden, die während des Verf. reduziert werden, bestehen. Als Gase können N₂, H₂ o. dgl. verwendet werden; den Gasen oder dem Gemisch können katalyt. wirkende Mittel zugesetzt sein. Vorzugsweise enthalten die Fe-Teilchen nach der Diffusion 4—12% Si. — Das Pulver besitzt hohen elektr. Widerstand u. große mechan. Härte. (E. P. 454 206 vom 30/1. 1936, ausg. 22/10. 1936. D. Prior. 30/1. 1935.) HABEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Verarbeiten von magnetisierbaren Eisen-Nickellegerungen*. Der w. gewalzte Werkstoff wird ohne vorheriges Ausglühen einer mindestens 50% Querschnittsabnahme bewirkenden Kaltverformung unterworfen, dann weich gegläut u. darauf bis auf das Endmaß k. ausgewalzt, z. B. mit 60 % Querschnittsabnahme. Die Verformung soll immer in derselben Richtung u. Ebene erfolgen; die die Legierung bildenden Metalle sollen möglichst aus ihren Carbonylen gewonnen sein; die Fertigstücke sollen auf etwa Rekristallisationstemp., vorzugsweise 300—450°, angelassen werden. — Die Werkstoffe besitzen große magnet. Stabilität. (F. P. 801 520 vom 4/2. 1936, ausg. 6/8. 1936. D. Prior. 16/2. 1935.) HABEL.

Robert Bosch Akt.-Ges., Stuttgart, *Behandlung von Dauermagnetlegierungen des Fe-Al-Ni-Typs*. Die vergossene Legierung wird schnell abgekühlt, z. B. durch Aufblasen von W. oder Luft auf den Tiegel oder durch Gießen in Metallformen. — Hohe Koerzitivkraft u. Remanenz. (E. P. 446 245 vom 23/1. 1934, ausg. 28/5. 1936. Belg. P. 405 174 vom 13/9. 1934, Auszug veröff. 2/3. 1935. D. Prior. 18/9. 1933.) HABEL.

Robert Bosch Akt.-Ges., Stuttgart, *Wärmebehandlung von Dauermagnetlegierungen des Fe-Al-Ni-Typs* mit z. B. 3—20% Al u. 7—40% Ni. Die in Formen, vorzugsweise Sandformen, ohne Abschreckwrkg. vergossenen Legierungen werden wieder erhitzt auf Temp. zwischen 1100° u. dem F. u. darauf abgeschreckt. — Hohe Remanenz u. Koerzitivkraft. (E. P. 446 246 vom 23/1. 1934, ausg. 28/5. 1936. Belg. P. 405 173 vom 13/9. 1934, Auszug veröff. 2/3. 1935. D. Prior. 18/9. 1933.) HABEL.

International Nickel Co. Inc., New York, übert. von: **Norman B. Pilling**, Elizabeth, N. J., und **Paul D. Merica**, New York, N. Y., V. St. A., *Behandlung von Eisenlegierungen*. Die Legierungen, vorzugsweise austenit. Fe-Ni-Legierungen, enthalten 1—10 (vorzugsweise 3—6) % Ti oder 0,5—10% Al u./oder Zr u. werden durch Abschrecken u. Anlassen infolge Ausscheidungshärtung gehärtet. Der Al-Geh. beträgt vorzugsweise 5—5,5%. — Hohe Härte, Elastizität u. Bruchfestigkeit. (A. P. 2 048 164 vom 31/8. 1931, ausg. 21/7. 1936.) HABEL.

Aktiengesellschaft der Eisen- und Stahlwerke vormals Georg Fischer, Schweiß, *Stahllegierung für gegossene Bremstrommeln*. Der Stahl enthält 0,1—0,8% C u. 0,1—1,2% Mo, soll ein perlit. Gefüge besitzen u. kann auch noch Cr, Mn, Ni, Cu, Si, Ti oder Al enthalten. — Gute Kaltverarbeitung, hoher Verschleißwiderstand auch bei Erwärmung. (It. P. 322 533 vom 4/10. 1932.) HABEL.

Kelsey-Hayes Wheel Co., Detroit, Mich., V. St. A., *Bremstrommel und ihre Herstellung*. Als Ausgangswerkstoff wird ein Stahlblech mit verhältnismäßig hohem C-Geh. verwendet, so daß das Fertigstück nach geeigneter Warmbehandlung ein lamellarperlit. Gefüge besitzt. Geeignet ist ein Stahl mit 0,65—0,75% C, 0,65—0,85% Mn

u. 0,15—0,3% Si; nach Fertigstellen der Trommel nach einem Sonderverf. wird sie auf über ca. 790° erhitzt, bis ca. 600° langsam abgekühlt u. dann zur Entfernung des Zunders in Ätzlauge abgeschreckt. — Harte Bremsfläche; keine Rillenbildung. (E. P. 447 200 vom 13/11. 1934, ausg. 11/6. 1936. A. Prior. 11/12. 1933.) HABEL.

Pittsburgh Rolls Corp., übert. von: **William J. Merten**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Walze zum Warmwalzen*, bestehend aus Gußeisen oder Stahl mit bis 4% C u. 0,25—1,75% Co; der Mn-Geh. kann im Gußeisen u. Stahl 0,5—1,25% betragen; das Gußeisen kann ferner noch 0,8—2% Si, 0,1—3% Mo u./oder 0,25—2% Cr, der Stahl noch 0,15—0,6% Si, 0,1—4% Mo u./oder 0,25—2% Cr enthalten. — Widerstandsfähig gegen Temp.-Stöße u. schnelle Abkühlung. (A. P. 2 053 346 vom 11/6. 1934, ausg. 8/9. 1936.) HABEL.

Hoesch-Köln Neuessen Akt.-Ges. für Bergbau und Hüttenbetrieb, Dortmund, und **Justin Erwin Pollak**, London, *Herstellung von Blechen, Bändern und fertigen Gegenständen aus Metall für elektrische Zwecke*. Die Vorverformungen des S-Eisens, d. h. die Verformungen vor dem letzten Stich oder Zug, betragen 35—5% Dickenabnahme (I), in Abhängigkeit von dem 0,5—5% betragendem Si-Geh.; nach jeder Vorverformung wird eine Glühung bei 800—850° eingeschaltet; der Endstich oder -zug richtet sich ebenfalls nach dem Si-Geh. u. beträgt bei 0,5% Si 8—12% I u. bei 4,5% u. mehr Si 0,3—3% I; an diese krit. Verformung schließt sich eine Rekristallisationsglühung, u. zwar für 0,5% Si bei ca. 850° u. bei 4% u. mehr Si bei 950 bis 1000°. Die letzte Glühung vor der Endverformung kann bei höheren Temp. stattfinden, z. B. 900—1200°; von diesen Temp. kann ein Abschrecken in W. auf 0° vorgenommen werden. — Die Fe-Si-Legierungen erhalten ein grobes Krystallkorn von 0,5—10 qcm; die Wattverluste sind verringert. (E. P. 441 775 vom 24/7. 1934, ausg. 20/2. 1936.) HABEL.

St. Joseph Lead Co., New York, *Wiedergewinnung von Metalldämpfen*. Die aus Schmelz- oder Red.-Öfen entweichenden Metalldämpfe werden angesaugt u. in ein geschmolzenes Bad desselben Metalls eingeführt. Das Verf. ist anwendbar bei Zn, Mg, Cd, Sn u. Hg. (Belg. P. 407 992 vom 16/2. 1935, Ausz. veröff. 8/7. 1935. A. Prior. 8/3. 1934.) NITZE.

La Nouvelle Montagne Société Anonyme, Engis, Belgien, *Wiedergewinnung von Zink aus Zinkstaub*. Zu diesem Zweck erhitzt man Zinkstaub mit einem Überschuß von 50—150% NH₄Cl bis zu Temp., die etwas höher als der F. des Zn liegen. Beispiel: 50 kg Zinkstaub mit einem Geh. von 92% metall. Zn u. 3% ZnO werden in einer geschlossenen Verbrennungskammer 1 Stde. lang mit etwa 4—5 kg NH₄Cl erhitzt. Man erhält 45 kg fl. Zn. (Poln. P. 22 087 vom 29/8. 1933, ausg. 9/11. 1935.) KAUTZ.

Max Armbruster, Wiesbaden-Schierstein, *Bleilegierungen*, bestehend aus 50—75% Pb, 20—48% Cd, 2—12% Zn, 0,3—10% Al. — Außerdem können die Legierungen noch bis zu 0,49% Mg u. 3% Sb einzeln oder gemeinsam enthalten. Die Werkstoffe, welche sich durch erhöhte Festigkeit auszeichnen, eignen sich für Spritzgußteile u. Lager. (D. R. P. 636 611 Kl. 40b vom 23/8. 1935, ausg. 12/10. 1936.) GEISSLER.

American Smelting and Refining Co., New York, übert. von: **Jesse O. Betterton**, **Albert J. Phillips**, Metuchen, N. J., **Charles N. Waterman**, Monterrey, Mexiko, und **John C. Reinhardt**, Omaha, Neb., V. St. A., *Entzinnung von Blei, Antimon- oder Wismutlegierungen*, z. B. Sn-Pb-Sb-Legierungen, Lötmetall o. dgl., durch Schmelzen mit PbCl₂, zweckmäßig in Mischung mit NaCl u. einem Oxydationsmittel, vorzugsweise Pb-Oxyd oder NaNO₃. Das Sn läßt sich in verhältnismäßig geringen Schlackenmengen ansammeln, die frei sind von in den Legierungen enthaltenem As, Sb, Cu, Bi, Se, Te oder Edelmetallen. Aus der Schlacke kann das PbCl₂ durch Verflüchtigen oder Auslaugen entfernt werden. Der Rückstand wird zweckmäßig mit Koks auf hochprozentige Sn-Legierungen verschmolzen. Nach A. P. 2043574 soll auf das Metallbad ein Gemisch aus Oxydationsmittel u. CaCl₂, sowie gegebenenfalls einem den F. der Mischung herabsetzenden Halogensalz, z. B. NaCl, zur Einw. gebracht werden. Die Halogensalze sollen gegen SnO₂ inert sein. Sie werden zweckmäßig in eutekt. Zus. (67% CaCl₂, Rest NaCl) angewendet. Nach A. P. 2043575 wird die Entzinnung mit einer Mischung aus PbCl₂, CaO u. gegebenenfalls NaCl durchgeführt. Es entstehen dabei CaCl₂ u. Pb-Oxyde, die als Oxydationsmittel für das Sn dienen. Zur Herabsetzung des As- u. Sb-Geh. der Schlacke verrührt man diese mit fl., an Sb armer Pb-Legierung. (E. P. 447 713 vom 29/7. 1935, ausg. 18/6. 1936; A. PP. 2 043 573 vom 26/5. 1934, 2 043 574 vom 19/7. 1934 u. 2 043 575 vom 21/5. 1935, alle ausg. 9/6. 1936.) GEISSLER.

P. R. Mallory & Co., Inc., übert. von: **Franz R. Hensel**, Indianapolis, Ind.. *Kupferlegierung*, bestehend aus 0,1—5% Zn, 0,1—2,5% Cr, 0,05—10% Ag, gegebenenfalls 0,05—5% Si, Rest Cu. Die Werkstoffe weisen hohe Härte u. elektr. Leitfähigkeit auf, die auch bei Erhitzung auf etwa 400° erhalten bleiben. Außerdem sind die Legierungen besonders korrosionsbeständig. Durch eine Wärmebehandlung, bestehend in einem Glühen bei 600—1050°, Abschrecken u. Anlassen bei 350—600° kann eine Vergütung erreicht werden. Verwendungszwecke: Schweißelektroden, Kontakte, Stromabnehmer u. andere, den elektr. Strom leitende Teile u. Lager. (A. P. 2 045 138 vom 4/9. 1935, ausg. 23/6. 1936 u. 2 046 380 vom 4/9. 1935, ausg. 7/7. 1936.) GEISZLER.

P. R. Mallory & Co., Inc., übert. von: **Franz R. Hensel**, Indianapolis, Ind., V. St. A., *Kupferlegierung*, bestehend aus 0,1—1,5% Cr, 0,03—1% Ag, 0,1—1,25% Cd, Rest Cu. Die Legierungen besitzen hohe elektr. Leitfähigkeit u. Härte, die auch bei Erhitzung auf hohe Temp. (400—470°) erhalten bleiben. Infolge des Geh. an Cd sind die Legierungen besonders dünnfl., so daß sie sich gut für Gußzwecke eignen. Zwecks Vergütung werden sie bei 600—1000°, vorzugsweise 700°, geglüht, abgeschreckt u. bei 350—600° angelassen. Sie können k. verarbeitet oder geschmiedet werden. Die Höchstwerte für elektr. Leitfähigkeit werden durch abwechselnde Kaltverformung u. Glühung bei 350—500° erzielt. Das Cd bewirkt auch, daß eine weiche, oxydhaltige Oberfläche bei Gußstücken nicht vorhanden ist. (A. P. 2 049 500 vom 23/2. 1935, ausg. 4/8. 1936.) GEISZLER.

American Brass Co., Waterbury, übert. von: **Herbert C. Jennison**, Bridgeport, Conn., V. St. A., *Kupferlegierung*, bestehend aus 50—70% Cu, 0,01—5% Mn, Rest Zn. Der Werkstoff ist leicht durch Strangpressen, Warm- u. Kaltwalzen oder -ziehen verformbar u. läßt sich besonders gut schweißen. Das Mn wirkt dabei einer Verdampfung des Zn entgegen. Die Schweißstelle ist dicht u. homogen u. läßt sich nach dem Polieren nicht mehr mit bloßem Auge feststellen. Verwendung: Gebäudeteile, z. B. Türen u. Fensterrahmen. Nach A. P. 2052140 sollen die Legierungen zur Verbesserung der Warmverarbeitbarkeit u. Steigerung der Festigkeit einen Geh. an Sn zwischen 0,01 u. 0,25% aufweisen. (A. P. 2 052 139 vom 21/9. 1931 u. 2 052 140 vom 23/1. 1932, beide ausg. 25/8. 1936.) GEISZLER.

Revere Copper & Brass Inc., übert. von: **Richard A. Wilkins**, Rome, N. Y., V. St. A., *Kupferlegierung*, bestehend aus 2,25—3,5% Si, 0,25—2% Sn, 0,05—0,5% Te, Rest Cu. Bei Legierungen mit Si-Gehh. zwischen 2,25—3% können die Höchstgehh. an Sn zwischen 1,8 u. 2% mit steigendem Si-Geh. ansteigen. Bei Legierungen mit über 3% Si sollen die Höchstgehh. an Sn zwischen 1,7 u. 2% mit steigendem Si-Geh. fallen. Die gut zerspanbaren Legierungen lassen sich w. u. k. verarbeiten. Sie besitzen hohe Zugfestigkeit, Streckgrenze u. Dehnung. Wenn die k. verarbeiteten Legierungen unter der Rekristallisationstemp. wärmebehandelt werden, dann steigt ihre Streckgrenze an, ohne daß Zugfestigkeit u. Dehnung wesentlich absinken. Man erhitzt die Werkstoffe zweckmäßig 30—90 Min. lang bei 500—600° u. kühlt sie dann an der Luft auf Raumtemp. ab. (A. P. 2 052 523 vom 12/10. 1935, ausg. 25/8. 1936.) GEISZLER.

Co. Franc. pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich, und **British Thomson-Houston Co., Ltd.**, London, England, *Durch Ausscheidung härtbare Kupferlegierung*, bestehend aus 96—99% Cu, 0,5—3% Co u. Be u. Al, letztere in einer Gesamtmenge von 0,25—1%, wobei das Verhältnis von Be zu Al zwischen 9:1 u. 1:1, vorzugsweise 4:1, liegt. Die Legierungen werden von Temp. zwischen 750 u. 950° abgeschreckt u. bei 400—600° angelassen. Sie sind besonders hart, zäh u. beständig gegen korrodierende Einflüsse. Gegenüber aluminiumfreien Legierungen weisen sie erhöhte elektr. Leitfähigkeit auf. Ihre Festigkeit u. Elastizität behalten sie auch bei Erhitzen auf hohe Temp. (bis zu etwa 450°) bei. Verwendungszweck: Schweißelektroden u. ihre Kontaktstücke, Federn. (F. P. 801 419 vom 30/1. 1936, ausg. 4/8. 1936. E. P. 448 400 vom 31/1. 1936, ausg. 2/7. 1936. Beide A. Prior. 31/1. 1935.) GEISZLER.

International Nickel Co. Inc., New York, V. St. A., *Blankglühen von Gegenständen aus Chrom- oder Nickellegierungen*. Die Gegenstände werden durch den Glühofen auf einer Unterlage aus Graphit oder einem anderen nichtmetall. Stoff mit geringer Reibung u. hohem Wärmeleitungsvermögen befördert. Die Schutzgase (H₂, CO, N₂) werden im Ofen zweckmäßig im Gegenstrom zum Gut geführt. Dieses soll zur Vermeidung von Oxydationen von der Glühtemp. möglichst rasch abgekühlt werden. Die Unterlage aus Graphit ermöglicht einen schnellen Wärmeentzug durch ein mittelbar wirkendes Kühlmittel. Außerdem entzieht der Graphit der Ofenatmosphäre einen etwaigen Geh. an O₂ oder H₂O. (E. P. 445 190 vom 5/9. 1934, ausg. 7/5. 1936.) GEISZL.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M., *Glühen von Metallgegenständen* besonders aus Al u. seinen Legierungen in Salzbädern. Die Bäder enthalten als Hauptbestandteil Alkalihalogenide (NaCl, KCl oder beide), gegebenenfalls Erdalkalimetallhalogenide u. außerdem noch bas. Verbb., z. B. Oxyde, Hydroxyde oder Carbonate von Alkali- oder Erdalkalimetallen. Die letzteren dienen zum Schutz des Glühgutes vor dem Angriff der Halogenide. Geeignete Mischungen bestehen z. B. aus folgenden Gewichtsteilen: 25—45 KCl, 15—25 NaCl, 10—50 CaCl₂, 10—20 BaCl₂, 5—20 SrCl₂, 1—25% BaCO₃. (F. P. 797 051 vom 29/10. 1935, ausg. 20/4. 1936. D. Prior. 31/10. 1934.) GEISZLER.

Otto Vörg, Eberbach a. N., *Herstellung von hochglanzpolierten Aluminiumblechen*, dad. gek., daß das Blech zunächst durch Schleifen u. Polieren in üblicher Weise vorbereitet u. danach zusammen mit einem viel härteren hochglanzpolierten Blech fertig-gewalzt wird. (D. R. P. 634 323 Kl. 7a vom 23/11. 1934, ausg. 24/8. 1936.) MARKHOFF.

Junkers-Motorenbau G. m. b. H., Dessau, *Herstellung von Gleitlagermetallen* aus überreicht. Al-Legierungen, die ein oder mehrere Metalle der Fe-Gruppe (Cr, Mn, Fe, Ni, Co) enthalten. Die beim Gießen grob ausgeschiedenen Primärkrystalle werden durch Kneten zerbrochen. Die rundlichen Körner haften fest an der Grundmasse u. greifen die Welle nicht an. Man kann auch den Al-Legierungen, um eine Ausbildg. von groben Krystallen von vornherein zu verhüten, Ti in einer solchen geringen Menge zusetzen, daß sich noch keine primären Krystalle von Ti-Metallid abscheiden. Eine geeignete Legierung besteht aus 6,5% oder mehr Ni, höchstens 0,5% Ti, Rest Al. (E. P. 450 424 vom 19/3. 1935, ausg. 13/8. 1936. F. P. 796 903 vom 1/3. 1935, ausg. 17/4. 1936. Beide D. Prior. 16/4. 1934.) GEISZLER.

Henri Lavoisier, Frankreich, *Gewinnung von Lithium, Beryllium, Natrium, Magnesium, Aluminium, Kalium oder Calcium* aus ihren Sulfaten, Carbonaten, Oxyden, Chloriden oder Fluoriden. Die Verbb. werden zunächst in Sulfide übergeführt, aus denen man das betreffende Metall durch Umsetzung mit As oder Sn frei setzt u. die gebildeten As- oder Sn-Sulfide verflüchtigt. Bei Be-Verbb. kann nur Sn, bei Li- u. Mg-Verbb. nur As als S bindendes Mittel dienen. Die Rk. muß immer in an O₂ u. H₂O freier Atmosphäre vor sich gehen. Geeignete Schutzgase sind: Ar, H₂, KW-Stoffe. Die Herst. der Sulfide kann bei Sulfaten durch Red. mit C (bei 700°) in einer Atmosphäre aus KW-stoffen, H₂, CS₂, H₂S, S, Ar oder auch im Vakuum bei niedrigerer Temp. (600°) erfolgen. Die übrigen Verbb. können durch Erhitzen in einer Atmosphäre aus CS₂ oder S bei 800° in Sulfide übergeführt werden. Bei Carbonaten u. Oxyden ist außerdem ein C-Zusatz erforderlich. (F. P. 802 579 vom 22/5. 1935, ausg. 8/9. 1936.) GEISZLER.

Herschel C. Parker und **John William Chard**, Los Angeles, Calif., V. St. A., *Gewinnung von Gold aus Meerwasser* oder anderen Salzsgg. Das Au wird durch Ni-Pulver (0,5 kg je t Meerwasser) ausgefällt. Es entstehen Ndd., die bis zu 15—20% Au in Form eines feinen metall. Pulvers enthalten. (A. P. 2 042 121 vom 4/8. 1934, ausg. 26/5. 1936.) GEISZLER.

Merrill Co., San Francisco, übert. von: **Louis D. Mills** und **Thomas B. Crowe**, Palo Alto, Calif., V. St. A., *Ausfällung von Gold aus Cyanidlösungen* mittels Zn-Staub. Vor Zugabe des Zn werden die Lsgg. zunächst in üblicher Weise durch Vakuumbehandlung von der Hauptmenge der Luft befreit, worauf der Rest auf chem. Wege durch ein Reduktionsmittel, z. B. Na- oder Ca-Hyposulfit, entfernt wird. Selbst bei Cyanidlsgg., die nur geringe Mengen von Alkalicyanid enthalten, wird eine vollständige Ausfällung des Au erreicht. (A. P. 2 039 656 vom 16/8. 1933, ausg. 5/5. 1936.) GEISZLER.

Gordon Green Pierson, Landsdale, Pa., V. St. A., *Trennung und Gewinnung von Gold, Platin, Palladium, Selen, Tellur und Arsen* aus Lsgg. Die Lsgg. werden mit einem unl. Hg-Halogenid, z. B. Hg₂Cl₂, durchgerührt. Je nach der Temp., dem Säuregeh. u. der Ggw. weiterer Salze fallen einzelne der genannten Metalle oder Metalloide aus, so daß sie voneinander getrennt werden können. Aus einer mit 2% HCl angesäuerten Lsg. von Au, Pt, Pd, Se, Te, As, Os, Ru u. Rb fallen z. B. durch Zugabe von Hg₂Cl₂ nur die drei ersten Metalle aus. Der Nd. wird nach Verflüchtigung des Hg₂Cl₂ gel., die Lsg. mit HCl angesäuert u. aus ihr Au durch Kochen mit 5% Oxalsäure ausgefällt. Dem Filtrat setzt man nach Zers. der Oxalsäure 5% CuSO₄ zu u. fällt aus ihm Pd mit Hg₂Cl₂ in der Kälte. Aus dem Filtrat fällt Pt mit Hg₂Cl₂ in der Hitze. Aus dem Filtrat des Au, Pt u. Pd enthaltenden Nd. fällt Se nach Zugabe von 16% HCl u. 5% NaHSO₃ durch Kochen. Der abfiltrierten Lsg. wird As nach Zugabe von HCl, bis die Konz. 30% beträgt, durch Hg₂Cl₂ entzogen. Au wird durch Hg₂Cl₂ schon aus

ganz verd. Lsgg., z. B. Meerwasser, gefällt. (A. P. 2 044 366 vom 24/11. 1934, ausg. 16/6. 1936.) GEISZLER.

Standard Brands Incorp., übert. von: **Géza Braun**, New York, N. Y., V. St. A., *Gewinnung von Osmium und Ruthenium*. Zur Gewinnung von Os u. Ru aus Pt-Metallen, die z. B. Pt, Pd, Ir, Rd, Os, Ru enthalten, werden die Rohmaterialien mit Zn u. mit H₂SO₄ behandelt. Der Rückstand wird mit NaOH u. NaClO₃ erhitzt, mit W. gel. u. filtriert. Das mit HCl angesäuerte Filtrat wird mit einem organ. Lösungsrm., z. B. CCl₄, extrahiert. In der Lsg. befindet sich das Os als Oxyd. Die wss. Lsg., die noch RuCl₃ u. Chloride von Pt, Ir, Rd u. Pd enthält, wird alkal. gemacht, mit Cl₂ gesätt. u. dest. Das Dest. enthält das Oxyd des Ru. (A. P. 2 049 488 vom 23/12. 1933, ausg. 4/8. 1936.) HORN.

Standard Brands Inc., New York, V. St. A., *Gewinnung von Osmium*. (E. P. 449 251 vom 17/12. 1934, ausg. 23/7. 1936. A. Prior. 23/12. 1933. — Vorst. Ref.) GEISZLER.

Robert Bosch Akt-Ges., Stuttgart, *Herstellung von selbstschmierenden Lagern*, die mit Öl oder einem anderen Schmiermittel getränkt sind, aus einer Mischung von pulverförmigen Ausgangsstoffen. Um ein Gefüge zu erhalten, bei dem harte Krystalle in einer weichen Grundmasse eingelagert sind, führt man die härtenden Bestandteile ganz oder zum Teil in Form feinverteilter Vorlegierungen ein u. sintert die Mischung bei einer unterhalb des F. der Vorlegierung liegenden Temp. (E. P. 449 521 vom 25/9. 1934, ausg. 30/7. 1936.) GEISZLER.

Fagersta Bruks Aktiebolag, Fagersta, Schweden, *Herstellung von Werkzeugen o. dgl. durch Sintern von Hartmetallegerungen*. Man geht hierbei von einem pulverförmigen Gemisch aus, das ein oder mehrere Carbide, Silicide, Nitride oder Boride von Hartmetall, wie W, Ti, Mo oder Ta enthält. Außerdem soll eine durch Gas reduzierbare Verb., z. B. ein Oxyd, Chlorid, Acetat oder Carbonat eines solchen Metalles, wie Fe, Co oder Ni, anwesend sein, welches einen niedrigeren F. als die Hartmetallegerung hat. Gegebenenfalls können noch Metalle mit höherem F., wie W u. Mo, in freier Form oder als mit Gas reduzierbare Verb. vorhanden sein. Die Mischung wird gepreßt, durch materialfortnehmende Bearbeitung geformt u. anschließend red. u. gesintert. — Hierzu vgl. F. P. 786 055; C. 1936. I. 2203. (Schwed. P. 87 298 vom 5/7. 1934, ausg. 8/9. 1936.) DREWS.

Fagersta Bruks Aktiebolag, Fagersta, Schweden, *Herstellung eines Gemisches pulverförmiger Carbide*, welches Doppelcarbide oder Mischkrystalle von zwei oder mehreren Carbiden carbidbildender Stoffe enthält, dad. gek., daß von dem oder von den Oxyden dieser Stoffe, welche zur Red. mit C die höchste Temp. erfordern, ein Carbid mit überschüssiger freier Kohle hergestellt wird, das alsdann mit dem oder den Carbiden, die mit einem Überschuß von Kohle hergestellt werden, vermischt wird, wobei zur Einstellung des erforderlichen C-Geh. gegebenenfalls Kohle zugesetzt wird, u. worauf die Mischung auf die zur Bldg. der Doppelcarbide oder Mischkrystalle erforderliche Temp. erhitzt wird. — Hierzu vgl. F. P. 786 055; C. 1936. I. 2203. (Schwed. P. 87 299 vom 14/1. 1935, ausg. 8/9. 1936.) DREWS.

Fagersta Bruks Aktiebolag, Fagersta, Schweden, *Gesinterte Hartmetallegerungen*. Man geht von Carbiden, Nitriden u. Boriden des W, Ti, Ta u. Nb, gegebenenfalls von Mischungen dieser, aus, denen eines oder mehrere bei niedrigerer Temp. schm. Hilfsmetalle, wie Co, Ni oder Fe zugesetzt werden. Der Zusatz letzterer erfolgt als Oxyd oder Carbonat. Aus diesem Material werden alsdann ohne vorherige Zerlegung (Red.) Formstücke hergestellt, die nach der Überführung in die gewünschte Form red. u. endlich bei hoher Temp. gesintert werden. Das Sintern u. die Red. können gleichzeitig erfolgen. — Man geht z. B. von einer Mischung aus, die 5—25 (‰) Ti-Carbid, bis 30 der Hilfsmetallverb. enthält, wobei der Rest aus W-Carbid besteht. Das Ti-Carbid kann ganz oder teilweise durch Carbide des Zr, Th u. Si ersetzt werden. Das Gemisch kann auch 1—25‰ Ta- u. Nb-Carbid enthalten. Die Carbide können gegebenenfalls durch die entsprechenden Nitride ersetzt werden. Außerdem kann noch bis 10‰ CoO vorhanden sein. — Hierzu vgl. Schwed. P. 84 903; C. 1936. I. 4500. (Finn. P. 17 150 vom 25/2. 1935, ausg. 26/10. 1936. Schwed. Prior. 5/7. 1934.) DREWS.

Franz Skaupy, Berlin, und **Otto Kantorowicz**, London, *Härtung von harten Pulvern, insbesondere von Hartmetallpulvern*, dad. gek., daß die in üblicher Weise hergestellten Pulver einer wiederholten Druckwrkg. ausgesetzt werden. Diese Pulver können dann zu Gebrauchskörpern durch einen Sinterungsprozeß verarbeitet werden.

— Es können weit höhere Grade der Verfestigung bzw. Härte erreicht werden als bei der Bearbeitung kompakter Körper (Ziehen von Drähten, Walzen, Stauchen usw.). (D. R. P. 632 776 Kl. 49l vom 10/1. 1931, ausg. 13/7. 1936.) HABEL.

Ewald Buschmann und **Ernst Justus Kohlmeier**, Berlin, *Bestimmen der Dauerfestigkeit von Werkstoffen* unter Verwendung mehrerer gleichartiger Probestäbe, dad. gek., daß die einzelnen Probestäbe gleichzeitig einer Zug- u. Hinundherbiegebeanspruchung bis zum Bruch unterworfen werden u. die Zugbeanspruchung bei den einzelnen Probestäben verschieden groß gewählt wird, indem der nächste zu prüfende Probestab jeweils eine größere Zugbeanspruchung erfährt als der vorher geprüfte Stab, u. daß diejenige Zugbeanspruchung als Maß für die Dauerfestigkeit des zu prüfenden Werkstoffes angenommen wird, bei welcher die zugehörige Bruchdehnung gegenüber den mit größer werdenden Zugbeanspruchungen sonst stetig zunehmenden Werten der Bruchdehnung der übrigen Probestäbe eine charakterist. Abweichung aufweist. (D. R. P. 636 550 Kl. 42k vom 16/5. 1934, ausg. 12/10. 1936.) HABEL.

Robert Wellenstein, Bremen, und **Allan Darré**, Berlin, *Elektromagnetisches, mit Wechselstrom arbeitendes Verfahren zum Auffinden von Fehlstellen in ferromagnetischen Werkstücken*, bei welchem z. B. mittels zweier miteinander verbundener Prüfspulen jeweils eine Fehlstelle durch zwei Ausschläge am Anzeigergerät erkennbar gemacht wird, dad. gek., daß die Ausschläge in entgegengesetzter Richtung erzeugt werden, z. B. vermittels einer entsprechenden Verstimmung der Brückenschaltung. — Trotz der unter Umständen vielen u. über eine verhältnismäßig kurze Strecke verteilten Störungen, z. B. Risse u. Volumenänderungen, können diese in einwandfreier Weise quantitativ gemessen werden. (D. R. P. 636 903 Kl. 42k vom 4/1. 1934, ausg. 16/10. 1936.) HABEL.

Vulcan Alloy Corp., übert. von: **Anthony G. de Golyer**, New York, N. Y., V. St. A., *Schweißstab* aus einer Fe-Legierung mit 0,2—0,9% C, 0,5—2,25% B, 9 bis 15% Cr, 1—4% Mn, 1—4% Mo u./oder W, 0,15—1,5% Si u. eventuell mit 0,15 bis 0,75% V. — Hohe Härte, Zugfestigkeit u. Schlagfestigkeit. (A. P. 2 050 043 vom 7/4. 1936, ausg. 4/8. 1936.) HABEL.

L. Droussy, Vottem, Belgien, *Harzlöten*. Zwischen die zu vereinigenden Teile wird eine Platte aus Messing gelegt, die mit Borax überzogen ist. Dann wird bis zur Schmelztemp. des Messings erhitzt. Geeignet zum Löten von Fahrradrahmen. (Belg. P. 407 573 vom 28/1. 1935, ausg. 31/5. 1935.) MARKHOFF.

British Thomson-Houston Co., London, England, *Flußmittel zum Löten*. 75 bis 81 Gewichtsteile KHF₂ werden in 37—43 sd. W. gel. u. der Lsg. 28—34 B(OH)₃ zugefügt. Dann wird eingedampft, bis die verbleibende Paste dasselbe Vol. hat wie die Ausgangslsg. — Das Mittel bildet keine Klumpen. (E. P. 454 070 vom 6/2. 1936, ausg. 22/10. 1936. A. Prior. 7/2. 1935.) MARKHOFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. (Erfinder: **Alwin Krauss** und **Moritz Maier**), Frankfurt a. M., *Flußmittel zum Schweißen und Löten von Leichtmetallen*, bestehend aus einem Gemisch von Salzen solcher Metalle, vorzugsweise von Halogensalzen solcher Alkalimetalle, deren Carbonate nicht hygroskop. sind, dad. gek., daß es bei an sich bekannter Zumischung von nichthygroskop. Li-Salzen frei von Chloriden oder Bromiden ist. (D. R. P. 637 406 Kl. 49h vom 20/7. 1934, ausg. 28/10. 1936.) MARKHOFF.

Timken Roller Bearing Co., übert. von: **Charles H. Mc Collan**, **Dwight L. Warrick**, **John M. Gotshall**, Canton, O., V. St. A., *Sparbeize*. Den H₂SO₄-haltigen Beizlsg. wird ein Gemisch von sulfonierten organ. Hydroxylverb. u. Senfölen oder substituiertem Thioharnstoff zugesetzt. Auf 1 Mol Thiocarbanilid werden 2 Mole der Hydroxylverb. verwendet. Ein Teil der Hydroxylverb. wird sulfoniert, dann wird der übrige Teil der Hydroxylverb. gemischt mit Senfölen oder substituiertem Thioharnstoff zugegeben. Als Hydroxylverb. sind besonders geeignet: Phenole, Kresole, Äthylalkohol u. Glycerin. Durch den Zusatz dieser Sparbeize wird auch gleichzeitig die Schaumbldg. verringert. (A. P. 2 054 354 vom 3/9. 1935, ausg. 11/8. 1936.) HÖGEL.

Société anonyme des Pneumatiques Dunlop, Frankreich, *Nachbehandlung von gebeizten Eisenwaren*. Um das Rosten von gebeizten Eisengegenständen zu verhindern, behandelt man sie nach dem Beizen in einer h. mit Kalk gesätt. Lsg., der 0,6—4 g Alkalichromate je Liter zugesetzt werden. Nach dem Beizen mit HCl ist kräftiges Abspülen mit H₂O erforderlich, um die Bldg. von NaCl u. CaCl₂ im Nachbehandlungsbad zu vermeiden, die den Korrosionsschutz verschlechtern. (F. P. 799 695 vom 21/3. 1935, ausg. 17/6. 1936.) HÖGEL.

Wean Engineering Co., übert. von: **Raymond John Wean**, Warren, Oh., V. St. A., *Vorbehandlung von Blechen vor dem schmelzflüssigen Überziehen mit Metallen*. Die Bleche werden nach der üblichen Beizung durch Aufschleudern von Sand aufgeraut. Das Aufschleudern erfolgt lediglich mit Hilfe der Zentrifugalkraft ohne Preßluft, die häufig durch Kondensation von W. zu neuer Rostbildg. Anlaß gibt. (E. P. 451 771 vom 11/2. 1935, ausg. 10/9. 1936. A. Prior. 20/2. 1934.) MARKHOFF.

Karl Dellgren, Skarpnäck bei Stockholm, Schweden, *Erzeugung von Aluminiumüberzügen auf Eisen und Stahl*. (D. R. P. 632 993 Kl. 48b vom 24/10. 1931, ausg. 27/10. 1936. — C. 1933. II. 603 [F. P. 743 843].) MARKHOFF.

Karl Dellgren, Skarpnäck bei Stockholm, Schweden, *Erzeugung von Metallüberzügen auf Eisen und Stahl*. Al-Legierungen, insbesondere Al-Zn-Legierungen, werden nach dem Verf. des Hauptpatentes aufgebracht. (D. R. P. 634 135 Kl. 48b vom 25/2. 1933, ausg. 27/10. 1936. Zus. zu D. R. P. 632 993; vgl. vorst. Ref.) MARKH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Wolf** und **Alfred Curs**, Ludwigshafen), *Erzeugung korrosionsbeständiger metallischer reiner Oberflächen auf Eisengegenständen*, dad. gek., daß man auf die zu behandelnden Gegenstände saure organ. Nitroverb. in verhältnismäßig konz. Lsg. entsprechend der Löslichkeit der Nitroverb. in dem angewandten Lösungsm., einwirken läßt, oder den auf die Gegenstände einwirkenden Fl. Nitroverb. der erwähnten Art in neutraler oder schwach alkal. Lsg. zusetzt. Für die Verhütung der Bldg. von Rost genügen bereits Lsgg. mit einem sehr geringen Geh. der Nitroverb. Bei Kühlwasser genügt beispielsweise ein Zusatz von weniger als 0,01% nitrophthalsaurem Natrium. Auch bei organ. Fl.-Treibstoffen, Aldehyden, Alkoholen kann das Verf. angewendet werden. (D. R. P. 634 960 Kl. 48d vom 16/10. 1932, ausg. 8/9. 1936.) HÖGEL.

M. Weidling, Stockholm, Schweden, *Korrosionsbeständiger Überzug für Metalle*. Ein fein gepulverter oder staubförmiger Füllstoff, wie Quarzpulver, Mg-Silicat oder Talkpulver, wird unter Verwendung einer wss. Lsg. von Gerbsäure in Teer dispergiert. Mit diesem Mittel werden die Metalle bestrichen. (Schwed. P. 86 817 vom 16/2. 1933, ausg. 14/7. 1936.) DREWS.

James Hardie & Co. Ltd., übert. von: **Noel Arthur Hill**, Sidney, Australien, *Korrosionsschutz auf Metallröhren*. Metallröhren werden mit einer Asbestmischungsschicht überzogen, zu deren Befestigung auf dem Metall eine Mischung aus Kautschukmilch, einer Bitumenemulsion, Wasserglas u. einem wasserbindenden Stoff, wie Zement, verwendet wird. (Austr. P. 24 191/1935 vom 28/8. 1935, ausg. 17/9. 1936.) OVERBECK.

U. S. Industrial Alcohol Co., New York, N. Y., übert. von: **Lloyd M. Burghart**, Glenbrook, Conn., V. St. A., *Korrosionsschutzmittel für Kühler von Verbrennungskraftmaschinen*, bestehend aus einer stark alkoh. Lsg., die eine geringe Menge eines l. Nitrits, eines Alkali- oder Erdalkalimetalls u. eines einen Film bildenden Öles, z. B. Kerosen, Ricinusöl, enthält. (A. P. 2 038 988 vom 12/7. 1934, ausg. 28/4. 1936.) E. WOLFF.

[russ.] **Issak Jefimowitsch Kontorowitsch**, Die Eigenschaften von Konstruktionsstählen mit erhöhtem Mangangehalt. Moskau-Leningrad: Onti 1936. (II, 54 S.) Rbl. 2.50.

[russ.] **Grigori Jefremowitsch Lyssjakow** und **S. W. Kassatkin**, Spezielle Technologie der Metalle. Moskau-Leningrad: Gosstransisdad 1936. (248 S.) Rbl. 4.90.

[russ.] **Alexander Wassiljewitsch Masstrjukow**, Die Technologie der Metalle. Moskau-Leningrad: Onti 1936. (531 S.) Rbl. 6.00.

[russ.] **Jewgeni Piwowarski**, Allgemeine Metallkunde. Moskau-Leningrad: Onti 1936. (243 S.) Rbl. 3.25.

[russ.] **Ssergej Alexandrowitsch Pogodin**, Legierungen für elektrische Leitungen und Rheostate. Leningrad-Moskau: Onti 1936. (III, 291 S.) Rbl. 5.00.

[russ.] **Ju. N. Pokrowski**, Abrisse zur Geschichte der Metallurgie. Teil I. Moskau-Leningrad: Onti 1936. (198 S.) Rbl. 4.00.

IX. Organische Industrie.

G. A. Kirchhof, *Elektrolytische Prozesse in der organischen Chemie*. Besprechung der Anwendung von Elektrolyse in der organ. Chemie zu Red.- oder Oxydationszwecken. Es werden einige Nachteile (große Flächenbeanspruchung, spezielle Einrichtungen, komplizierte Ausarbeitung der Verff.) sowie wichtige Vorteile der Elektrolyse gegenüber anderen u. besonders katalyt. Verff. (Unempfindlichkeit gegenüber Kontaktgiften, gute Überwachung des Rk.-Verlaufes, reinere Prodd., geringerer Abfall) auf-

geführt. Dio gegenwärtig bei der Red. von NO₂-Gruppen u. Oximen, Herst. von Benzidin u. seinen Derivv. u. bei der Herst. von Salvarsan, sowie bei der Regeneration von zur Oxydation organ. Prodd. benutzten Oxydationsmitteln (Cr₂O₃, MnSO₄) eingeführten elektrochem. Prozesse werden besprochen. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] 1. 21—24. Jan. 1936.) v. FÜNER.

P. Simakow und O. Gripitsch, Gewinnung von Äthylenchlorhydrin nach dem Gombertprozess. Es werden Verss. zur Herst. von Äthylenchlorhydrin durch Einleiten von Cl₂ u. C₂H₄ in H₂O beschrieben. Als C₂H₄-Quelle wurden konz. C₂H₄, mit N₂ verd., C₂H₄ u. ein gereinigtes Gas der Erdölerackung (20—22% Olefine) benutzt. Aus den Verss. wird abgeleitet, daß die von TROPSCH u. KASSLER (C. 1932. I. 2159) u. anderen entwickelte Vorstellung, daß die Bldg.-Geschwindigkeit von Äthylenchlorhydrin bei über 8% Chlorhydrin enthaltenden Lsgg. stark zugunsten der Bldg. von Dichloräthan u. anderen Chloriden abnimmt, nicht den Tatsachen entspricht. Die Verss. haben vielmehr gezeigt, daß bis zur Konz. von 15% Chlorhydrin in der Lsg. die Ausbeute an Chlorhydrin prakt. unverändert bei ca. 65% bleibt u. nur weitere Konzentrierung der Lsg. die Ausbeute verschlechtert. Als Ursache dieser Erscheinung wird der am langsamsten verlaufende Vorgang aus einer Reihe der bei der Rk. sich abspielenden Teilprozesse u. zwar die Auflsg. von C₂H₄ in der Rk.-Lsg. angegeben; die Geschwindigkeit dieser Auflsg. ist von der Verteilung der Gasblasen (C₂H₄) u. diese wiederum von der Temp. u. von der Konz. der Lsg. stark abhängig. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] 1. 396—404. April 1936.) v. FÜNER.

S. N. Kasarnowski und K. Je. Pissarew, Gewinnung von Essigsäureanhydrid aus Acetylen. (Vgl. C. 1935. II. 3010.) Vf. bespricht die Patentliteratur über die Herst. von Essigsäureanhydrid durch Einw. von trockenem C₂H₂ auf Eg. bei Ggw. von Hg-Salzen, wobei die Rk. über Äthylidendiäcetat zu Acetaldehyd u. Essigsäureanhydrid führt. Eigene Verss. über die Herst. des akt. Hg-Katalysators werden mitgeteilt; einige Prod.-Schematas zur Herst. von Äthylidendiäcetat, Essigsäureanhydrid, Acetaldehyd u. Eg. aus C₂H₂ werden angeführt u. die Kombination dieses Verf. mit der Herst. von Acetylcellulose wird besprochen. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] 1. 195—202. 1936.) v. FÜNER.

M. Kagan, Gewinnung von zusammengesetzten Estern bei der katalytischen Dehydrierung von Alkoholen. (Vorl. Mitt.) Die von DOLGOW, KOTON u. LETSCHUK (C. 1936. I. 4073) beschriebene Herst. von Estern durch Überleiten des betreffenden Alkohols über Cu-CeO₂-Katalysator veranlaßte den Vf., kurz über die Verss. der Esterbldg. mit Cu-CuCrO₄-Katalysator zu berichten. In den gemeinsam mit S. M. Tschernozow ausgeführten u. noch nicht abgeschlossenen Verss. zur Herst. von Estern über verschiedenen Katalysatoren werden folgende Esterausbeuten (Äthylacetat) erhalten (in % der theoret. möglichen Ausbeuten ausgedrückt): 1. Katalysator CuCrO₄; Temp. 300° 26,3%, 325° 27,8%; 2. Katalysator 50% Cu + 50% CuCrO₄, 270° 28,8%, 300° 27,9%; 3. Katalysator 80% Cu + 20% CuCrO₄, 270° 34,7%, 300° 28,1%; 4. 95% Cu + 5% CuO 270° 36,1%, 260° 27,4%; 5. Cu + Al₂O₃ 240° 21,3%, 270° 24,5%. In einer Reihe anderer Verss. wurden Ausbeuten von 25—35% bei tieferen Temp. (220—230°) mit Cu, Cr₂O₃ u. Al₂O₃ erhalten. Die Ggw. von Lauge auf der Katalysatoroberfläche wirkt stark hemmend (1% Na₂CO₃ erniedrigt die Esterausbeute von 30 auf 1%). Auf die techn. Ausnutzung dieser Rk. wird hingewiesen. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] 1. 394—96. April 1936.) v. FÜNER.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **Charles Ockrent**, Liverpool. Chloriertes Paraffinwachs wird, unter Anwendung eines hohen Vakuums (10⁻² bis 10⁻⁴ mm Hg) in Fraktionen verschiedenen Cl-Gen. u. verschiedenen Mol.-Gew., getrennt. — Monochlorverbb. sind fest, weiß u. besitzen einen F. von 15—20°. Die Dichlorverbb. sind schwach gelbliche Fl. u. haben keinen ausgesprochenen F., bei 0° sind sie viscos u. bei -10° wachsig u. duktil. Die Fraktionen können z. B. als Plastifizierungsmittel dienen. (E. P. 452 662 vom 26/2. 1935, ausg. 24/9. 1936.) KÖNIG.

Consortium für Elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, Chlorbutane (I) erhält man aus I, I-C₂H₃Cl₂ (II) u. chlorierten Äthylenen in Ggw. von AlCl₃. — I u. Vinylchlorid geben bei 20° in Ggw. von AlCl₃ C₄H₇Cl₂, Kp.₇₆₀ 150°. — II u. symmetr. C₂H₃Cl₂ (Kp. 60°) geben C₄H₆Cl₄, Kp.₇₆₀ 180—190°. — II u. Trichloräthylen geben C₄H₂Cl₆, Kp.₇₆₀ 200°. Mittels Zn können sie in Verbb. mit weniger Cl (KW-stoffe) übergeführt werden. Verwendung der I als Lösungsm. (E. P. 453 414 vom 12/5. 1936, ausg. 8/10. 1936. D. Prior. 19/6. 1935.) KÖNIG.

Imperial Chemical Industries Ltd. und John Philip Baxter, England, *Fluor-Chlorderivate des Methans* erhält man aus CS_2 u. *fluorierend* sowie *chlorierend* wirkenden Stoffen, wie $SbCl_5$, SbF_5 , SbF_3 , HF oder *Antimonchlorfluorverbb.* Durch eine Schmelze von gleichen Gewichtsteilen $SbCl_5$ u. SbF_5 leitet man bei 120° 5 Stdn. lang N-haltigen CS_2 -Dampf. Die austretenden Dämpfe werden fraktioniert kondensiert. Man erhält CF_2Cl_2 (85,5%), $CFCl_3$ (14%) u. geringe Mengen *höher fluorierter Körper.* (E. P. 454 577 vom 2/4. 1935, ausg. 29/10. 1936.) KÖNIG.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Alwin Mittasch**, Mannheim, und **Mathias Pier**, Heidelberg), *Herstellung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen, insbesondere niederer Alkohole*, wie CH_4O , nach Patent 628427, dad. gek., daß bei der Einw. eines Überschusses von H_2 u. bzw. oder KW-stoffen auf Oxyde des C bei höheren Temp. u. Drucken als Kontaktmasse Gemische von K, Rb- oder Cs-Verbb. mit schwer reduzierbare Oxyde bildenden Metallen oder Metalloiden oder deren Legierungen verwendet werden. (D. R. P. 636 682 Kl. 12o vom 22/3. 1923, ausg. 15/10. 1936. Zus. zu D. R. P. 628 427; C. 1936. I. 5553.) KÖNIG.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Alwin Mittasch**, Mannheim, und **Mathias Pier**, Heidelberg), *Katalytische Hydrierung von Oxyden des Kohlenstoffs* bei höheren Temp. u. Drucken, dad. gek., daß als Katalysatoren die Metalle V, Nb u. Ta oder diese enthaltende Legierungen oder Gemische mit Ausnahme der Kontaktmassen der D. R. PP. 600677; C. 1934. II. 2284 u. 636682; vgl. vorst. Ref. verwendet werden. (D. R. P. 637 446 Kl. 12o vom 27/3. 1923, ausg. 28/10. 1936.) KÖNIG.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Robert V. Kleinschmidt**, Stoneham, Mass., V. St. A., *Durchführung exothermer katalytischer Reaktionen.* Ein Teil der in Rk. zu bringenden Gase wird im Wärmeaustausch mit dem Katalysator, aber ohne mit diesem in Berührung zu kommen, aufgeheizt u. mit einem zweiten Teil der Ausgangsgase gemischt. Diese Mischung wird im Wärmeaustausch mit den aus dem Katalysator austretenden Gasen geführt u. dann in diese eingeleitet. Das Verf. dient insbesondere zur Herst. von *Methanol* bei Temp. von $350-450^\circ$ u. bei Drucken über 100 at. (A. P. 2 051 774 vom 3/11. 1932, ausg. 18/8. 1936.) HORN.

E. R. Squibb & Sons, New York, übert. von: **Ferdinand W. Nitardy**, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Reinigen des Diäthyläthers* von vorhandenem *Aldehyd* durch Behandeln des Ä. in fl. oder dampfförmiger Phase mit einer *Bisulfitslg.* (45%) u. anschließend mit einer *Alkalilsg.* (5%) oder festen alkal. wirkenden Stoffen, wie $Mg(OH)_2$ oder $Ca(OH)_2$, die SO_2 zu binden vermögen. Das Bisulfit kann als wss. Lsg. oder gemischt mit einer nicht flüchtigen Fl., wie Glycerin oder Äthylenglykol angewandt werden. Der Ä. kann auch mit Alkalien vorbehandelt werden. (A. P. 2 053 439 vom 24/8. 1932, ausg. 8/9. 1936.) KÖNIG.

E. R. Squibb & Sons, New York, übert. von: **Ferdinand W. Nitardy**, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Verpacken von Äther.* Man bringt in die Gefäße metall. Fe (z. B. Draht oder Blech) oder oxydierbare Fe-Legierungen ein oder man überzieht die Innenfläche der Gefäße mit einem Fe^{II} -Verbb. tragenden Phenol-HCHO-Film. Ferner kann man Filterpapier mit $FeSO_4$ -Lsg. tränken, unter Luftabschluß trocknen u. in die Gefäße bringen. (A. P. 2 058 250 vom 1/7. 1932, ausg. 20/10. 1936.) ALTPETER.

Shell Development Co. (Delaware), San Francisco, übert. von: **Herbert P. A. Groll**, Oakland, und **Clarence J. Ott**, Berkeley, Cal., V. St. A., *Herstellung von ungesättigten Äthern.* Ungesätt. Alkylhalogenide mit wenigstens 3 C-Atomen u. mindestens einem an ein ungesätt. C-Atom gebundenen Halogenatom werden in wss. alkal. Medium mit einem Alkohol umgesetzt. — Z. B. 153 (Teile) *Allylchlorid* (I) werden zusammen mit einem Gemisch von 184,5 A. u. 320 50%ig. NaOH unter kräftigem Rühren ca. 2 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Das Rk.-Gemisch wird durch Waschen mit W. von dem unverändert gebliebenen A. u. dem gebildeten NaCl befreit u. hierauf getrocknet u. fraktioniert. Es wird eine Ausbeute von 80% *Allyläthyläther* erhalten. In ähnlicher Weise bilden sich aus I u. *Isobutenol* (II) *Allylisobutenyläther* (Kp. 115 bis 116° u. D.²⁰₄ 0,8167), aus *Cinnamylchlorid* u. *Propylalkohol* *Cinnamylpropyläther*, aus *Isobutenylchlorid* (III) u. A. *Isobutenyläthyläther*, aus III u. sekundärem *Butylalkohol* *Isobutenyl-2-butyläther* (Kp. 130— 131° u. D.²⁰₄ 0,7930), aus III u. II *Diisobutenyläther* mit Kp. $134,5^\circ$ u. D.²⁰₄ 0,8127, aus *Isopentenylchlorid* (IV) u. II *Isopentenylisobutenyläther*, aus *Isopentenol* (V) u. IV *Diisopentenyläther* u. aus III u. V *Isobutenylisopentenyläther*. Die ungesätt. Äther sind Ausgangsprod. für künstliche Harze u.

Zwischenprodd. für verschiedene organ. Verbb. Sie bilden selbst keine Peroxyde u. verhindern, anderen organ. Verbb. zugesetzt, die Peroxydbldg. (A. P. 2 042 219 vom 29/1. 1934, ausg. 26/5. 1936.)
PROBST.

Union Carbide & Carbon Corp., New York, N. Y., übert. von: Harvey R. Fife, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Oxyäther ein- oder mehrwertiger Alkohole oder deren Derivate* erhält man durch Umsetzen dieser Alkohole mit *Alkylenoxyden* in Ggw. von organ. *Aminen* bei niedrigen Temp. u. anschließender fraktionierter Dest. des Äthers. Unter den Aminen sind besonders die *aliphat. Amine*, wie *Monoäthanolamin* (I), sehr akt. — *Diäthylenglykolmonoäthyläther*, *Äthylenoxyd* (II) u. I geben bei 50—60° u. einem Druck von etwa 60 Pfund pro Quadratzoll, eine Mischung der *Monoäthyläther* des Tri- u. *Tetraäthylenglykols*. — *Benzylalkohol*, mit I u. II erhitzt, gibt *Äthylenglykolmonobenzyläther*. (A. P. 2 053 708 vom 5/9. 1934, ausg. 8/9. 1936.)
KÖNIG.

Usines de Melle (Soc. an.), Frankreich, *Herstellung von primären Aminen*. Die Umsetzung von Alkoholen mit NH₃ in Ggw. von Ni oder Cu erfolgt in zwei Phasen. In der ersten, die bei hoher Temp. verläuft, findet die Bldg. von Nitril statt. In der zweiten, bei der die Temp. niedriger ist, wird das Nitril in Amin übergeführt. Die Temp. betragen z. B. zur Umwandlung von *Butanol* in *Butylamin* 200 u. 90—100°, zur Umwandlung von *A. in Äthylamin* 340 u. 170°. Vorr. (Zeichnung). (F. P. 798 530 vom 19/2. 1935, ausg. 19/5. 1936.)
NOUVEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Gustav Klein und Hans Nienburg, Mannheim), *Herstellung von Estern der Orthokieselsäure mit Monoalkylolaminen*, dad. gek., daß man Orthokieselsäureester von aliphat. Alkoholen, die 1—4 C-Atome enthalten, mit Monoalkylolaminen in Abwesenheit von W. erwärmt. — Z. B. werden 12,2 (Teile) *Aminoäthanol* (I) mit 10,4 *Tetraäthylorthokieselsäureester* (II) 3 Stdn. unter Ausschluß von W. auf 150° erhitzt; der abgespaltene A. wird bei 100° im Vakuum abdest.; der Rückstand riecht wie I, reagiert stark alkal., ist ll. in wasserfreiem Methanol u. A., unl. in Ä. *Tetra-(β-aminoäthyl)-orthokieselsäureester*. Beim Zusammenbringen mit A., der nur 2% W. enthält, wird die Verb. unter Abscheidung eines klaren Kieselsäuregels sofort hydrolysiert; 99% ig. A. hydrolysiert sie nach einigen Stdn. — Aus II u. *1-Amino-2-propanol* *Tetra-(1-amino-2-propyl)-orthokieselsäureester*, dickfl. Öl, das bei 15 mm Hg u. 180° noch nicht dest., alkal. reagiert, ll. in Methanol u. A., unl. in Ä. u. Bzn. ist u. durch W. sofort hydrolysiert wird. — Als Ausgangsstoffe kann man u. a. auch die Methyl- u. Butylester der Kieselsäure, ferner *Aminobutanol* u. *Aminododecanol* verwenden. — Die Prodd. eignen sich zum Nachweis geringer Mengen W. in Lösungsm., in denen sie l. sind, zum Teil auch für pharmakol. Zwecke. (D. R. P. 637 532 Kl. 12q vom 19/1. 1935, ausg. 30/10. 1936.)
DONLE.

Consortium für chemische Industrie, München, *Herstellung von Keten*. Zu F. P. 777 483; C. 1936. I. 1701 ist nachzutragen, daß gasförmige P-haltige Katalysatoren verwendet werden sollen, z. B. P-Dampf oder Phosphorsäure-Triäthylester. (Ung. P. 114 822 vom 12/7. 1934, ausg. 1/9. 1936. D. Prior. 12/2. 1934. Zus. zu Ungar. P. 113 025; C. 1936. II. 4797.)
MAAS.

Du Pont Rayon Co. (Delaware), New York, N. Y., übert. von: Crawford Hallock Greenewalt, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von Keten*. *Aceton* wird in einem elektr. beheizten Cu-Rohr auf Temp. zwischen 760 u. 810° erhitzt. Das h. Dampf-gemisch wird hierauf in einer mit W. gekühlten Cu-Schlange auf ca. 54° abgekühlt u. schließlich in einen zylindr., mit Dephlegmator versehenen Cu-Behälter übergeführt, wo die Ketendämpfe von dem Acetonkondensat getrennt werden. Dabei wird die Temp. des Kondensates in der Nähe seines Kp. gehalten, so daß möglichst wenig Keten gel. bleibt. (A. P. 2 053 286 vom 25/10. 1933, ausg. 8/9. 1936.)
PROBST.

British Celanese Ltd., London, *Konzentrierung aliphatischer Säuren*. Wss. Lsgg. solcher Säuren, besonderes von *Essigsäure*, z. B. aus der *Celluloseveresterung*, mit z. B. 40% Säuregeh. werden im Gegenstrom zu einem Extraktionsmittel (I) wie CH₂Cl₂ durch eine Kolonne geführt, die zu ihrer Länge, z. B. von 20 Fuß, einen geringen inneren Durchmesser, z. B. von 3½ Zoll, u. im Innern an einer Achse kreuzweise gegenüberstehende flache Mulden (II) mit schmalen Rändern besitzt, so daß die verd. Säure in dünner Schicht mit dem I in Berührung kommt. Die II sind nicht durchbohrt u. werden von einem Ende der Kolonne zum andern größer. Mehrere Zeichnungen erläutern die verwendete Apparatur. (E. P. 454 891 vom 7/10. 1935, ausg. 5/11. 1936. A. Prior. 5/10. 1934.)
DONAT.

Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für elektrochemische Industrie G. m. b. H. München (Erfinder: Wolfgang Gruber, Burghausen, Felix Käufler, München, und

Otto Moldenhauer, Burghausen), *Herstellung von Monochloressigsäure* (III) durch Einw. von Cl₂ auf ein Gemisch von *Essigsäure* (I) u. *Essigsäureanhydrid* (II) in der Hitze, dad. gek., daß man von einem Rk.-Gemisch ausgeht, das wenig u. zwar höchstens etwa 30% II enthält, u. in dieses Cl₂ mit einem Druck von mindestens 1/5 at einleitet. Dabei verwendet man zweckmäßig Gefäße mit Einschnürungen, Füllkörpern, Sieben u. dgl. u. zwar hintereinandergeschaltete, wobei dem 1. I u. II, dem letzten Cl₂ zugeführt u. III aus ihm abgezogen wird, wenn man ununterbrochen arbeitet. Z. B. führt man je Stde. ein Gemisch von 5 kg I mit 3% II bei 110° u. Cl₂ bei 1/2 at Druck ein oder ein Gemisch von 19 Teilen I u. 1 Teil II. (D. R. P. 638 117 Kl. 12 o vom 15/11. 1933, ausg. 10/11. 1936.)

DONAT.

Arthur D. Little Inc., Cambridge, übert. von: **Charles G. Harford**, Wollaston, Mass., V. St. A., *Herstellung von Chlorhydrinestern*. KW-stoffe mit einer Äthylen-Gruppe, vor allem acycl., u. zwar *Olefine* mit 10, 8, 6, 5 oder weniger C-Atomen wie *Butylene*, *Propylen*, *Äthylen*, werden mit einem Hypochlorit eines tertiären Alkohols, vorzugsweise mit *Tertiärbutylhypochlorit* (I) (aus Ca-Hypochlorit u. Tertiärbutylalkohol) u. einer Verb. der Formel YOH, worin Y einen Acylrest bedeutet, z. B. mit einer organ. bzw. aliphat. Säure wie *Essigsäure* (II) in Chlorhydrinverb., vor allem -ester, übergeführt. — Eine gekühlte Mischung von 108,5 g I u. 56,1 g *Buten-2* wird langsam unter Rühren u. Köhlen zu 60 g 80—100%ig. II gegeben u. das gebildete *Chlorbutylacetal* durch Dest. oder Waschen mit W. abgetrennt. (A. P. 2 054 814 vom 23/8. 1933, ausg. 22/9. 1936.)

DONAT.

General Chemical Co., New York, N. Y., übert. von: **George Stevens Simpson**, Plainfield, N. J., V. St. A., *Herstellung von Oxalsäure*. *Kohlendhydrate* (I), z. B. *Glucose*, werden, vorteilhaft in wss. oxalsäurehaltiger Lsg., z. B. in der Mutterlauge einer vorhergehenden Umsetzung, die etwa 50% H₂SO₄ enthält, bei Temp. von etwa 150 bis 160° F mit HNO₃, die z. B. langsam zugefügt wird oder schon in der Mutterlauge vorhanden sein kann, unter Einhaltung eines Überschusses an I gegenüber der HNO₃ in *Oxalsäure* übergeführt, die man abscheidet. Eine Zeichnung erläutert die einzelnen Verf.-Maßnahmen in ihrer zeitlichen u. räumlichen Anordnung. (A. P. 2 057 119 vom 9/8. 1933, ausg. 13/10. 1936.)

DONAT.

Carbide & Carbon Chemicals Corp., V. St. A., *Herstellung von Maleinsäure*. *Butylen* (I) (1- u. 2-*Buten* enthaltend), *Butadien* oder die *Butylalkohole* werden in Ggw. eines aus *Sn-Vanadat*, *Mo-Oxyd* u. *TiO₂* mit *Oxalsäure* in wss. Lsg. bereitet, auf granuliertem Kunststein niedergeschlagen u. vor dem Gebrauch im Rk.-Rohr in einem Luftstrom auf 350° erhitzten Katalysators in der Dampfphase mit *Luft* bei 250—400°, vorzugsweise bei 300—350°, zu *Maleinsäure* (II) oxydiert. Das Verf. gibt Ausbeuten bis zu 25% d. Th. — Z. B. wird I in einer Menge von 4,5—5 g pro Stde. zusammen mit 200 l pro Stde. Luft über 200 ccm des Katalysators bei ca. 350° geleitet. Aus den das Rk.-Gefäß verlassenden Gasen wird die II durch Abkühlen u. Auswaschen mit W. in 23—24%ig. Ausbeute erhalten. (F. P. 803 443 vom 13/3. 1936, ausg. 30/9. 1936. A. Prior. 9/4. 1935.)

EBEN.

Atmospheric Nitrogen Corp., New York, übert. von: **Charles K. Lawrence**, Syracuse, N. Y., und **Herman A. Beekhuis jr.**, Petersburg, Va., V. St. A., *Herstellung von Harnstoff und einem Ammoniumsalz*. NH₃ u. CO₂ werden, z. B. beide fl., bei etwa 150—200° u. 100—200 at in Harnstoff (I) übergeführt, worauf nach Verminderung des Drucks mit CO₂ im Gegenstrom überschüssiges NH₃, unverändertes CO₂ u. W. entfernt werden, aus denen mit Säure, z. B. mit einer Lsg. von (NH₄)₂SO₄ u. H₂SO₄ oder NH₄NO₃ u. H₂PO₄, das NH₃ als Ammoniumsalz ausgeschieden wird, während das CO₂, gegebenenfalls wieder fl., zur Herst. von weiterem I verwendet wird. Eine Zeichnung erläutert die Reihenfolge der Verf.-Maßnahmen. (A. P. 2 056 283 vom 13/9. 1933, ausg. 6/10. 1936.)

DONAT.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Kondensationsprodukten aus Fettsäuren und aromatischen Kohlenwasserstoffen*. Fettsäuren, z. B. Verseifungsprodd. natürlicher Fette oder Dehydrierungsprodd. von Paraffinen, mit wenigstens 6 C-Atomen im Molekül werden in Form ihrer Chloride in Ggw. von AlCl₃ mit aromat. KW-stoffen, z. B. Bzl., Toluol, Xylol, Diphenyl, Naphthalin, Tetrahydronaphthalin, Phenanthren u. a., kondensiert. Die gebildeten gemischten Ketone werden in fl. Phase unterhalb 140° mittels H₂ unter Druck in Ggw. von Hydrierkatalysatoren zu KW-stoffen reduziert. Die fettaromat. Prodd. sind als *Schmier*-, *Weichmachungs*- oder *Plastifizierungsmittel* verwendbar oder bilden nach Einführung einer oder mehrerer

Sulfonsäuregruppen mittels konz. oder rauchender H₂SO₄, Chlorsulfonsäure oder SO₃ wertvolle *Waschmittel*. Aus *Laurinsäure* u. *Bzl.* wird z. B. *Laurophenon*, Kp.₃ 174°. u. nach Hydrierung *n-Dodecylbenzol* (= *1-Phenyldodecan*), Kp.₂ 138°, erhalten. Als Endprod. der Kondensation u. darauffolgenden Hydrierung wird aus *Palmöl* u. *Bzl.* ein Gemisch von *Dodecyl-*, *Tetradecyl-* u. *Octadecylbenzolen* erhalten, das sulfoniert als *Waschmittel* verwendbar ist. (F. P. 801 499 vom 3/2. 1936, ausg. 5/8. 1936. D. Prior. 2/2. 1935.)

PROBST.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, *Herstellung eines festen, haltbaren Diazoniumdoppelsalzes*. *3-Benzoylamino-4-methoxyanilin*, z. B. 2,8 Teile, wird in einem HCl-Medium, z. B. mit 20 W. u. 4 36%₀ig. HCl, in Ggw. von ZnCl₂, z. B. aus 5 ZnO, diazotiert, etwa mit 3,5 20%₀ig. NaNO₂-Lsg., u. das Doppelsalz ausgesalzen. Es ist ein ledergelbes Pulver, in W. gelb l., in H₂SO₄ zu einer blaßroten Lsg., die mit W. gelb wird. Die wss. Lsg. gibt auf Filterpapier mit β -Naphthol einen orangefarbigem, mit 1,8-Aminonaphthol-3,6-disulfonsäure einen violetten Fleck. (Schwz. P. 183 682 vom 12/11. 1934, ausg. 1/7. 1936. E. Prior. 21/11. 1933.)

DONAT.

B. F. Goodrich Co., New York, N. Y., übert. von: **Waldo L. Semon**, Silver Lake Village, Oh., V. St. A., *Herstellung von sekundären Aminen*. Man reduziert Azoverbb. u. kondensiert das entstandene Gemisch von primären Aminen durch mehrstd. Kochen in Ggw. von konz. HCl. Aus *p-Oxyazobenzol* wird durch Red. *Anilin* (I) u. *p-Aminophenol* u. daraus durch Kondensation *p-Oxydiphenylamin* u. *Diphenyl-p-phenyldiamin* (II), aus *p-Aminoazobenzol* wird durch Red. I u. *p-Phenyldiamin* u. daraus durch Kondensation II erhalten. (A. P. 2 041 782 vom 23/6. 1933, ausg. 26/5. 1936.)

NOUVEL.

Dow Chemical Co., übert. von: **Edgar C. Britton** und **Harold R. Slagh**, Midland, Mich., V. St. A., *Arylmagnesiumchlorid*. Mg wird mit nur einem Teil des für die Rk. benötigten C₆H₅Cl (I) erhitzt, worauf nach Beginn der Rk. die restliche Menge fortlaufend oder teilweise derart zugesetzt wird, daß die Rk.-Temp. von 150—210° nicht überschritten wird. — Mg-Pulver wird in einem geschlossenen Gefäß unter Rühren mit weniger als 0,2 Mol trockenem I auf 150—170°, gegebenenfalls in Ggw. von Katalysatoren wie J, Alkylbromid, Cu oder FeCl₃ oder einem inerten Lösungsm. erhitzt. Nach Eintritt der Rk. wird nun die restliche Menge I gemäß der obigen Vorschrift zugesetzt. Das erhaltene Rk.-Prod. (II) kann unmittelbar für die GRIGNARD-Rk. verwendet werden. So erhält man z. B. Phenyläthylalkohol in der Weise, daß man II in einem Ä.-Bzl.-Gemisch löst. Äthylenoxyd einleitet u. das erhaltene Prod. mit W. zers. (A. P. 2 056 822 vom 11/1. 1935, ausg. 6/10. 1936.)

SCHWECHTEN.

Dow Chemical Co., übert. von: **Mark E. Putnam**, **Edgar C. Britton** und **Ralph P. Perkins**, Midland, Mich., V. St. A., *Herstellung von 4-tert.-Alkylphenolen*. Phenole werden mit tert.-Alkylhalogeniden in Ggw. eines Katalysators u. eines Lösungsm. bei Temp. unterhalb 50° umgesetzt. Z. B. gibt man 6 g AlCl₃ zu einer Mischung von 300 ccm Chlorbenzol, 100 g Phenol u. 115 g tert.-Butylchlorid, rührt 16 Stdn. bei 20—26°, fügt noch 2 g AlCl₃ hinzu u. rührt weitere 5 Stdn. bei obiger Temp. Beim Aufarbeiten erhält man 4-tert.-Butylphenol. In ähnlicher Weise wird 4-tert.-Amylphenol hergestellt. Als Lösungsm. kann auch Phenol selbst dienen. (A. P. 2 039 344 vom 1/12. 1932, ausg. 5/5. 1936.)

NOUVEL.

A. Maschmeijer jr. Inc., New York, N. Y., V. St. A., übert. von: **August Julius Herman Maschmeijer**, Amsterdam, und **Enno Takens**, Ouderkerk bei Amsterdam, *Herstellung von 1-Methyl-3-methoxy-4-tert.-butylbenzol* (I). Zu einer Mischung von 250 g *m-Kresolmethyläther* u. 75 g tert.-Butylalkohol gibt man 150 ccm 95%₀ig. H₂SO₄ innerhalb 20 Min. bei 15—20°, rührt noch 30 Min., gießt in W., wäscht u. fraktioniert. Man erhält I vom Kp. 220—230°. (A. P. 2 038 947 vom 7/6. 1934, ausg. 28/4. 1936.)

NOUVEL.

Pennsylvania Coal Products Co., übert. von: **Samuel G. Burroughs**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Herstellung von mehrwertigen Phenolen*. Man hydrolysiert 1 Mol. Chlorphenol mit einem Gemisch von 2—5 Moll. 5—35%₀ig. Alkalihydroxyd u. 1—2 Moll. Erdalkalihydroxyd in Ggw. eines Katalysators. Z. B. erhitzt man 600 g *o-Chlorphenol*, 3000 g 20%₀ig. NaOH, 400 g Sr(OH)₂ u. 20 g CuSO₄ im Autoklaven 10 Stdn. auf 165 bis 170°. Man erhält *Brenzcatechin* in 90%₀ Ausbeute. In gleicher Weise wird *p-Chlorphenol* in *Hydrochinon* übergeführt. — Das Verf. kann auch zur Herst. von alkylierten mehrwertigen Phenolen benutzt werden. Aus *Chlorkresol* werden *Methylbrenzcatechin* u. *Methylhydrochinon*, aus *Chlorxylenol* werden *Dimethylbrenzcatechin* u. *Dimethylhydrochinon* hergestellt. (A. PP. 2 041 592 u. 2 041 593 vom 11/10. 1934, ausg. 19/5. 1936.)

NOUVEL.

Soc. des Usines Chimiques Rhone-Poulenc, Frankreich, *3-Alkoxy-4-oxylbenzaldehyde* werden vorteilhaft gewonnen, wenn die Oxydation der *Aryltrichlormethylcarbinale* gemäß dem Verf. des Hauptpatentes in Ggw. von Cu in Form von Spänen oder Pulver oder als Verb., z. B. als CuSO₄, durchgeführt wird. (F. P. 46 789 vom 16/5. 1935, ausg. 11/9. 1936. Zus. zu F. P. 791 818; C. 1936. II. 2613.) KÖNIG.

Emilien Viel, Frankreich, *Herstellung von Jodsalicylsäure*. Die Einw. von J auf *Salicylsäure* erfolgt entweder in alkal. Lsg. bei Ggw. von A., oder in wss.-alkoh. Lsg. bei Ggw. von HJO₃. Man erhält ein Gemisch von *Mono-* u. *Dijodsalicylsäure*. Die Verbb. lassen sich acetylieren u. in ihre Salze überführen. (F. P. 798 480 vom 15/2. 1935, ausg. 18/5. 1936.) NOUVEL.

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: **Lucas P. Kyrides**, Webster Groves, Mo., V. St. A., *Herstellung von o-Benzylsalicylsäure* (I). Man erhitzt 1 Mol. *o-Benzylphenol* u. 1 Mol. wss. NaOH in einem organ. Lösungsm. (zweckmäßig *o*-Dichlorbenzol), bis das W. entfernt ist, u. leitet CO₂ bei 150—180°, gegebenenfalls unter Druck, ein. Beim Aufarbeiten erhält man I (F. 133,5°, l. in Bzl., unl. in W.), die als *Heilmittel* oder zur Herst. von *Farbstoffen* verwendet wird. (A. P. 2 042 343 vom 7/5. 1934, ausg. 26/5. 1936.) NOUVEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Dioxystilbendicarbonsäure*. Ein Alkalisalz des *4,4'-Dioxystilbens* (I) wird mit CO₂ unter Druck erhitzt. — 212 Teile I werden im Rührautoklaven mit 112 KOH u. 1000 W. gel., worauf das W. durch Dest. entfernt wird. Das trockene Di-Na-Salz wird 12 Stdn. bei 170° u. 120 at mit CO₂ behandelt u. in üblicher Weise aufgearbeitet. Die mit 65% Ausbeute erhaltene Säure bildet aus Chinolin kristallisiert ein sandig hellgelbes Pulver vom F. 350—355° unter Zers. (F. P. 803 619 vom 23/3. 1936, ausg. 5/10. 1936. D. Prior. 23/3. 1935.) DONAT.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von chloriertem wachähnlichem Naphthalin* mit 50—60% Cl₂-Geh. in Ggw. von Katalysatoren, wie Sb, P, S, J oder deren Verbb., dad. gek., daß man die Chlorierung bei Temp. von weniger als 140° durchführt. Z. B. werden 2000 (Teile) Naphthalin mit 20 SbCl₃ geschmolzen u. innerhalb von 10 Stdn. 4400 Cl₂ eingeleitet, wobei die Temp. so gehalten wird, daß die M. noch ziemlich fl. ist. Nach dem Durchblasen von Luft während einer gewissen Zeit wird die M. abgepreßt u. zum Abkühlen hingestellt. (Poln. P. 21 571 vom 15/12. 1928, ausg. 1/7. 1935.) KAUTZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Aromatische Stickstoffverbindungen*. Man läßt die Bisulfitanlagerungsprodd. von Oxyverbb. der Bzl.- oder α -Oxynaphthalin- oder Anthracenreihe in Form der freien Säuren auf primäre Aminoverbb. wirken. — Z. B. *2,5-Dioxynaphthalin* mit Bisulfitslg. 5 Stdn. kochen, Prod. mit *Anilinhydrochlorid* bei 120—130° verschmelzen. Es entsteht *5-Phenylamino-2-naphthol*, Ausbeute 70%. — Aus *1,5-Dioxynaphthalin* ähnlich *5-Phenylamino-1-naphthol*. — Aus *2,8-Dioxynaphthalin* u. *2-Naphthylamin* *8-Phenylamino-2-naphthol*. Genannt sind ferner: *4'-Oxy-1-phenylaminoanthracen*, *Diphenylmetaphenylenidiamin* (F. 95°), — *8-Phenylamino-2-naphthol-3,2'-dicarbonsäure*. — 248 Na-Salz des Disulfitadditionsprod. von *1-Naphthol* mit 146 *p-Aminophenolhydrochlorid* in 1200 Glycerin bis zum Aufhören der SO₂-Entw. heizen, bei 90° in die 10-fache Menge 1% HCl eintragen. Prod. hat F. 91°. (E. P. 451 348 vom 28/12. 1934, ausg. 3/9. 1936.) ÄLTPETER.

A. I. Kulikow, U. S. S. R., *Darstellung von Aniliden der β -Oxynaphthoesäure*. Das Na-Salz der β -Oxynaphthoesäure (I) wird mit Aminen unter Zusatz von PCl₃ u. gegebenenfalls in Ggw. von Lösungs- oder Dispergiermitteln erhitzt. — Eine Mischung von 80 (Teilen) Chlorbenzol, 22 I u. 12,4 *p*-Anisidin wird auf 60—70° erwärmt, tropfenweise mit 4,8 PCl₃ versetzt u. 4—5 Stdn. auf 130—140° erhitzt. Das abgeschiedene Anisidid wird abfiltriert u. das anhaftende Lösungsm. mit W.-Dampf abgetrieben. Ausbeute 90%. (Russ. P. 47 295 vom 22/12. 1935, ausg. 30/6. 1936.) RICHTER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Friedrich Kuhmann**, Dessau, **Paul Nawiasky** und **Otto Grosskinsky**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von Perylen*. Weiterbildg. des Verf. des Hauptpatentes 608 135, dad. gek., daß man die zur Herst. von Perylen vorgenommene Erhitzung eines Dinaphthyls in Ggw. von oxydierend wirkenden Substanzen, z. B. Luft, O₂, MnO₂, KMnO₄, CrO₃, K₂Cr₂O₇, H₂AsO₄, Vanadinsäure, Molybdänsäure, Titanchlorid, Eisenchlorid, ausführt. (D. R. P. 637 256 Kl. 12 o vom 3/11. 1933, ausg. 24/10. 1936. Zus. zu D. R. P. 608 135; C. 1935. II. 439.) PRORST.

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

Landolt, *Über den Lichteinfluß auf Anfärbungen von Küpenfarbstoffen*. Es wurde gemessen die Abnahme der Reißfestigkeit von mit *Anthrachinon-* oder *Indigoidfarbstoffen* gefärbten *Baumwollfasern* einerseits nach 215-std. Einw. von Sonnenlicht u. andererseits nach Benetzen mit einer wss. Lsg. von 16 cem/l NaOH von 36° B_e u. 1-std. Belichten, ferner das Ausbleichen obiger, noch mit *Chloranthinechtblau AGL*, *Cibanonblau GCDN* oder *Indanthrenbrillantgrün B* übergefärbten u. mit Alkali benetzten Fasern, sowie die Eindringtiefe der Farbstoffe in die nicht oder mit *Methylenblau* übergefärbten Fasern nach 1-std. Belichten. Bei diesen Schädigungen wirken die Anthrachinoidfarbstoffe als *Oxydationskatalysatoren*. (Wiederaufbau Textilind. [russ.: Sa Rekonstrukzija textilnoi Promyschlennosti] 14. Nr. 10. 53—56. 1935.) HANNS SCHMIDT.

W. I. Minajew und **P. W. Moryganow**, *Über die günstigsten Adsorptionsbedingungen von Leukoindigo durch die Baumwollfaser*. Bei gleichbleibenden übrigen Bedingungen ist die Adsorption in Hydrosulfküpen größer als in Cu- oder Zn-Salzküpen, ferner bedeutend größer bei mehreren kurzen Tauchungen unter jedesmaligem Nacheinweichen als bei einer oder wenigen langen Tauchungen, steigt auch in Ggw. geringer Gelatinemengen (etwa 1 g/l), fällt aber bei größeren Mengen (z. B. 3 g/l), steigt allgemein mit dem Dispersitätsgrad (I) des Leukoindigos, sowie beim Neutralisieren des Bades mit überschüssigem NaHCO₃ u. fällt mit erhöhter Badalkalität, die den I erniedrigt u. die Küpenstabilität erhöht. Geringer Gelatinezusatz erhöht auch die Reißfestigkeit des Farbstoffs. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 2. 27—45. 1936.) HANNS SCHMIDT.

W. I. Minajew und **P. W. Moryganow**, *Über die günstigsten Adsorptionsbedingungen von Leukoindigo durch die Baumwollfaser*. (Vgl. vorst. Ref.) (Trans. Inst. chem. Technol. Ivanovo [USSR] [russ.: Trudy Iwanowskogo chimiko-technologicheskogo Instituta] 1. 181—95. 1935.) HANNS SCHMIDT.

M. D. Jegorowa und **W. Lapina**, *Färben von Baumwollfäden für Säume der Leinwandtücher mit Naphthol AS*. Die *Seifen-* u. *Reibechtheit* der Färbungen wird erhöht durch 30 Min. langes Naphtholieren bei 25—30°, auch durch Zusatz von klebenden *Schutzkoll.*, wie *Tischlerleim*, durch Zusatz von NaCl zum Diazotierungsbad, durch Behandeln von mit Soda vorgekochten Garnen bei niedriger Konz. des Naphthols u. der Base u. durch Verwendung von Naphthol A-SW mit Base KB oder event. Naphthol A-TR mit Base TR. (Flachs-, Hanf-, Juteind. [russ.: Lno-penkodshutowaja Promyschlennost] 5. Nr. 4. 57—65. 1935.) HANNS SCHMIDT.

D. Z. Kanter, *Färben von Acetatseide*. Über das Färben mit *Azofarbstoffen*. z. B. „*Acetochinonen*“ oder in Purpur mit diazotiertem Amidoazobenzol u. β -Naphthol. in Schwarz mit p-Aminodiphenylamin, salzsaurem Anilin, Bertholetsalz u. gelbem Blutlaugensalz unter Nachchromieren usw. (Leichtind. [russ.: Legkaja Promyschlennost] 14. Nr. 11. 104—08. Nov. 1935.) HANNS SCHMIDT.

K. M. Markuse, *Bedrucken von Natur- und Kunstseide mit dauerhaften Farbstoffen*. *Anwendung von Küpenfarbstoffen*. Unterss. über Faserschädigungen beim Maschinen- u. Handdruck in Abhängigkeit vom Geh. der Pasten an Rongalit, Disulfid, K₂CO₃ oder NaOH. (Leichtind. [russ.: Legkaja Promyschlennost] 15. Nr. 4. 133—44. April 1936.) HANNS SCHMIDT.

D. Z. Kanter und **D. P. Prjachin**, *Gewinnung von vor dem Spinnen gefärbter Acetatseide*. Literaturzusammenstellung über das Färben der Spinnmasse. (Leichtind. [russ.: Legkaja Promyschlennost] 15. Nr. 5. 168—70. Mai 1936.) HANNS SCHMIDT.

Andrzej Kleczkowski, *Färbung von Flachs mit Kongorot*. Adsorptionsverss. mit Lsgg. von Kongorot der Teilchengröße 1,703, 2,030 u. 2,511 μ beweisen, daß die Differenz der Teilchengröße auf die Adsorptionsintensität des Farbstoffes durch Flachsfasern ohne Einfluß ist. Die Anwendung der Flotationserscheinung zur Titration von Kongorot mit Methylenblau erleichtert u. beschleunigt die Bestst.: 5 cem Kongorotlsg. werden in einem Reagensglas von 30 cem mit angeschliffenem Glasstopfen mit 5 cem Methylenblaulsg. (beide Lsgg. je 0,2 g/l) versetzt. Nach Absitzen wurden 5 cem H₂O u. 2 cem Leuchtöl zugefügt. Nach Schütteln u. Abwarten, bis der Nd. an die Oberfläche aufschwimmt, wird die unter dem Nd. befindliche klare blaue Lsg. mit Kongorotlsg. 0,2 g/l aus der Mikrobürette zurücktitriert; die Fl. wird nach Titrationsende farblos. Es wurde festgestellt, daß die Kongorotfärbung der Flachsfasern keine reine Adsorptionserscheinung ist. Nachgewiesen wurde der Einfluß des Weichens des Flachses in W. auf die Farbstoffadsorption, u. zwar scheint ein gewisses Optimum der Temp.

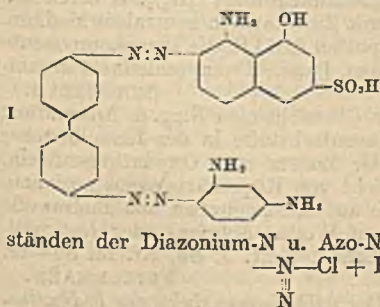
u. Benetzungsdauer zu bestehen, das der höchsten Farbstoffaufnahme entspricht. (Przemysl Chem. 20. 165—79. 1936. Posen, Univ.) SCHÖNFELD.

—, *Neue Farbstoffe und Chemikalien.* Die E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO. INC. hat ihre Brillantavirolmarken in *Brillantavilex* umbenannt. Ein neuer saurer Farbstoff der Firma ist *Du Pont Neutralbraun 2 RS*, es gibt auf reiner u. Sn-erschwerter Seide klare rötlichbraune Töne, ist ll., färbt gleichmäßig, zieht gut aus u. eignet sich besonders zum Tönen von Seide in Baumwolle-Seidenstrümpfen, da es in neutralem Bade ausgezeichnet auf Seide zieht. Es ist sehr echt gegen Überfärben mit Essigsäure, h. Pressen, Schweiß, Salzwasser, W.-Flecken u. gut licht- u. waschecht, auch eignet es sich für Ätzungen, da es mit neutralen oder alkal. Sulfoxit-C-pasten rein weiß geätzt wird. Ein neuer saurer Farbstoff der Firma ist *Du Pont Anthracinonblau SWF*, es ist ll., zieht gut aus, ist gut licht- u. sehr gut echt gegen W.-Flecken, NH₃, Na₂CO₃, trocknes Dämpfen, Reiben u. h. Pressen. *Ponsolflavon GCS doppelt* u. *Ponsolrot BNS doppelt* haben vor den entsprechenden Pastenmarken den Vorzug besserer Haltbarkeit u. geringeren Stäubens, ihre feine Verteilung erleichtert ihre Verwendung als Pigmente u. in Packmaschinen. Besonders geeignet zum Bedrucken von Baumwolle ist *Diagenschwarz MR*, ll. u. gut echt. *Luxolbrillantrün BL supra*, das klarste der Luxolgrünmarken, ist gut l. in A., lichteht u. farbstark. (Text. Colorist 58. 709. Okt. 1936.) SÜVERN.

—, *Neue Farbstoffe, Musterkarten und Textilhilfsmittel.* *Supralichtgelb GGL* der I. G. FÄRBENINDUSTRIE AKT.-GES. egalisiert gut u. kann zur Erzeugung von Modetönen auf Damenstoff-, Teppich-, Wirk- u. Strickgarn, Möbelbezug- u. Autoausschlagtüchen verwendet werden, wo auf hervorragende Lichtehtheit Wert gelegt wird. Ein neues Chromierungsschwarz für die Wollechtfärberei ist *Diamantschwarz SF*, es ist wenig säureempfindlich, egalisiert gut u. ist seines guten Durchfärbens wegen besonders in der Kreuzspulfärberei u., da es pflanzliche Effekte recht gut rein läßt, auch in der Stückfärberei verwendbar. *Indanthrenorange RR Pulver fein für Färbung* gibt vorzüglich lichtechte Färbungen, die auch in hellen Tönen für Vorhang- u. Dekorationsstoffe verwendet werden können. Der Farbstoff ist auch für Waschartikel wertvoll, zumal die Färbungen sodakoch-, Cl- u. superoxydecht sind. Auch für die App.- u. Stückfärberei ist er geeignet u. kann auch im Pigment-Klotzverf. verwendet werden. Karten der Firma zeigen Saisonfarben Sommer 1937 (Wolle) u. geben Auskunft über die beste Anwendungsweise von Eulan NK u. NKF. (Mschr. Text.-Ind. 51. 267. Okt. 1936.) SÜVERN.

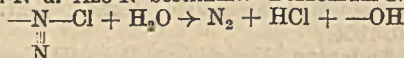
—, *Du Pont-Neuerscheinungen.* Ein neuer Acetatseidefarbstoff der DU PONT COMPANY ist *Acetamingelb 5 G*, es gibt klare grünlichgelbe Töne, zieht gut aus u. ist sehr echt gegen trockenes Reinigen, Dämpfen u. Seesalz u. gut echt gegen Schweiß u. k. W., auch läßt es sich rein weiß ätzen. *Merpel B* ist ein neues Reinigungsmittel mit guten emulgierenden Eigg., *Merpel C* ein Netzmittel von ungewöhnlicher Lsg.-Kraft. Zusatz von *Merpel C* zum Färbebade erleichtert bei Naphthanilfarbstoffen die Herst. klarer reiner Färbungen. (Amer. Dyestuff Reporter 25. 559—60. 5/10. 1936.) SÜVERN.

V. Křepelka und M. Blabolil, *Über die potentiometrische Bestimmung des Übergangs der Diazogruppe in die Azogruppe.* Der Kupplungsvorgang an Benzidinfarbstoffen wurde am System I untersucht. 11,04 g



Benzidin wurden in 9,72 g HCl (als verd. HCl) gel., in Eis mit 2,5-n. NaNO₂ tetrazotiert; dann wurde tropfenweise eine Lsg. von H-Salz (20,76 g *H-Säure* u. 4,42 g Na₂CO₃) zugesetzt. Am nächsten Tage wurde die Lsg. (0,5 l) mit 3,0 g Na₂CO₃-Lsg. neutralisiert. Dann wurden rasch 6 g *m-Phenylendiamin* u. nach 10 Min. Rühren 15 g Na₂CO₃ zugesetzt. Zur Unters. des Rk.-Verlaufs wurde in bestimmten Ab-

ständen der Diazonium-N u. Azo-N bestimmt. Diazonium-N wurde nach:



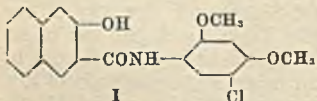
bestimmt. Die Best. des Azo-N erfolgte nach $-\text{N}=\text{N}- + 4\text{H} \rightarrow \text{—NH}_2\text{—NH}_2\text{—}$ u. Titration mit Ti^{III}-Salzen. Das Ende der Red. ist weder durch Farbenumschlag, noch durch volle Entfärbung zu erkennen. Ohne Wrkg. ist auch die Anwendung von Indicatoren. Es wurde deshalb zur Potentiometrie nach JONES u. LEE (Ind. Engng. Chem.

1922. 46) Zuflucht genommen. 10 ccm der Rk.-Fl. werden mit verd. H₂SO₄ (15 ccm konz. H₂SO₄ + 70 ccm H₂O) versetzt u. bis zum Aufhören der N₂-Entw. (40 Min.) gekocht, unter Zusatz von H₂O bis zum ursprünglichen Vol. Nach Beseitigung des Diazo-N wurde CO₂ eingeleitet, nach 5 Min. 0,25-n. Ti^{III}-Sulfat in einer Menge zu-gefügt, daß zur Rücktitration 50 ccm Fe-Alaunlg. (vgl. KNECHT u. HIBBERT, Ber. dtsch. chem. Ges. 40 [1907]. 3819) verbraucht werden u. 10 Min. erhitzt. Nach Erkalten wurde eine Pt-Elektrode eingetaucht u. an die Kalomelektrode angeschlossen. Der maximale Ausschlag des Galvanometers zeigt das Titrationsende an, ohne daß es notwendig wäre, die Kurve EMK. — ccm 0,05-n. Fe-Alaun zu zeichnen. Das Ende der Tetratozierung von Benzidin durch NaNO₂ läßt sich potentiometr. genau ermitteln. (Coll. Trav. chim. Tchecoslovaquie 8. 408—17. Sept. 1936. Prag, Tschech. Techn. Hochschule.) SCHÖNFELD.

Al Mironescu und I. V. Nicolescu, Neue Azofarbstoffe. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1933. II. 3482.) Die Anwesenheit von Halogen im Kern des die Gruppe —N=CH— hervorbringenden Aldehyds erhöht die Rk.-Fähigkeit. Die entstehenden Benzalaminokuppeln in n. Weise mit aromat. Diazoniumverb. Aus den Benzaldiaminen entstehen hierbei Küpenfarbstoffe. Ein in der Nähe der Gruppe —N=CH— befindlicher Naphthalinkern wirkt farbvertiefend. — Alle Farbstoffe dieser Art werden durch HCl zers.

Versuche. *p*-Chlorbenzylidenaminoazooxydiphenyl, C₂₁H₁₈ON₃Cl. In A. u. Eg. mittels Amylnitrit diazotiertes Benzidin wird mit *p*-Chlorbenzalamin gel. in A. gekuppelt u. die Rk.-M. auf dem W.-Bade erwärmt. Gelbe Kristalle, l. in Eg., Bzn., Nitrobenzol, Pyridin, A. F. 112°. — *p*-Chlorbenzal- α -naphthylaminoazooxydiphenyl, rotbraune Kristalle, l. in A. F. 173°. — *Na*-Salz der Benzylidenaminoazo- β -naphthylamino-4-sulfosäure, C₂₃H₁₆O₃N₂SSNa, aus diazotierter β -Naphthylamino-4-sulfosäure in wss. Lsg. u. Benzalamin in A. u. Eg. Kristalle. L. in A. F. 137°. — Benzylidenaminoazo- α -naphthylamin, C₂₃H₁₇N₃, aus A. u. Eg. dunkelrote Kristalle, F. 194°. — *m*-Benzal-N-phenyldiaminoazodimethylanilin, C₂₁H₂₀N₆, aus in segr. vord. HCl-Lsg. diazotiertem *m*-Benzal-N-phenyldiamin u. Dimethylanilin in A. Orangerote Kristalle. Aus Eg. F. 290°. — *m*-Benzal-N-phenyldiaminoazoresorcin, C₁₉H₁₅O₂N₃, dunkelrote Kristalle; aus Eg. F. 322°. (Bul. Soc. Chim. România 17. 293—96. 1935.) MAURACH.

A. Jerschow, Über das Naphthol AS-ITR und die Echttrotbase ITR. Nach UENO u. SUZUKI (C. 1934. II. 1300) ist Naphthol ASITR das 5-Chlor-2,4-dimethoxyanilid der 2,3-Oxynaphthoesäure, während die Verb. nach LUNGE-BERL das 5-Chlor-2-methoxyanilid der 2,3-Oxynaphthoesäure sein soll. Die Angaben von UENO u. SUZUKI wurden bestätigt, der Farbstoff hat die Struktur I.

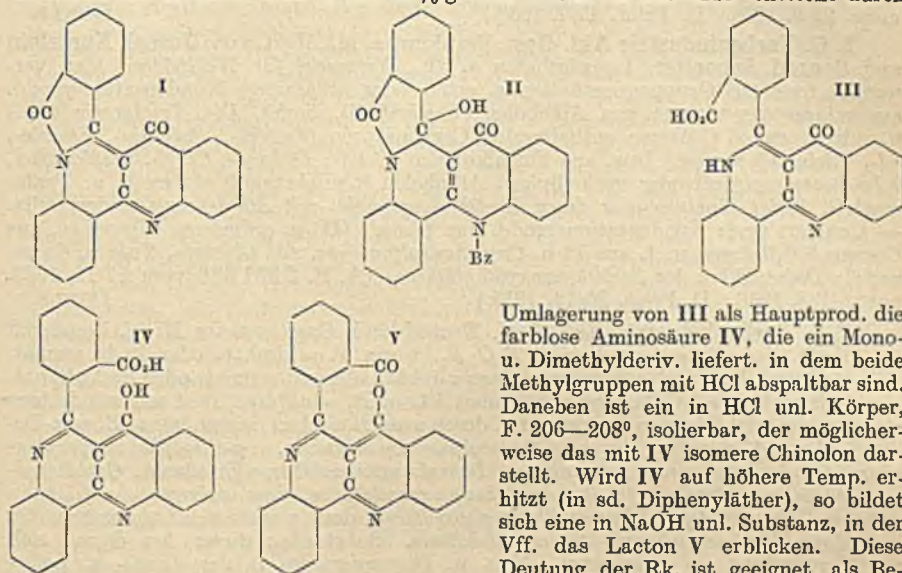


3-st. Hydrolyse mit 50%₀ig. Lauge ergibt 2,3-Oxynaphthoesäure u. ein Amin vom F. 91°, Acetylverb. F. 140°. Die Echttrotbase ITR wird im LUNGE-BERL als 1-Amino-3,4-dimethyl-6-chlorbenzol bezeichnet. Dies konnte nicht bestätigt werden. Die Base hat den F. 105—106°, sie bildet monokline Kristalle aus Toluol; der β -Naphtholfarbstoff hat den F. 193°, der Farbstoff mit Naphthol AS den F. 247°. Die Base ist 1-Amino-2-methoxybenzol-5-sulfonsäurediäthylamid, gebildet durch Red. des aus *o*-Nitroanisol u. Chlorsulfonsäure in der Kälte hergestellten *o*-Nitroanisol-5-sulfochlorids u. Behandeln mit (C₂H₅)₂NH bereiteten 1-Nitro-2-methoxybenzol-5-sulfonsäurediäthylamids mit Zinkstaub in neutralem Medium. Die Azokomponente des Rapidogenrols ITR ist Naphthol ASITR, die Diazokomponente die diazotierte Echttrotbase ITR. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlenost organitscheskoi Chimii] 2. 95—96. Juli 1936.) SCHÖNFELD.

T. W. Whattam, Küpenfarbstoffe. Allgemeine Übersicht über Bigg. u. Anwendung der indigoiden u. Anthrachinonküpenfarbstoffe. Küpenfarbstoffe in der Kesselbäuche; leicht reduzierbare Marken, wie Indanthrenengelb G; Zusatz von Oxydationsmitteln, wie Ludigol, Resist Salt L oder Sitol. Peroxydbleiche von Küpenfärbungen; geeignete Marken hierfür. Anwendung der Küpenfarbstoffe auf Mischgewebe aus Baumwolle u. Viscose, auf Viscoseseide, auf Naturseide u. auf Wolle. Soledon- oder Indigosolfarbstoffe. Das Drucken mit Küpenfarbstoffen. (Canad. Text. J. 53. Nr. 18. 39—42. 54. Nr. 20. 39—41. 2/10. 1936.) FRIEDEMANN.

E. Hope und J. S. Anderson, Komplizierte Benzoylierungsprodukte des Indigotins. Höchster Gelb U. Für Höchster Gelb U nehmen Vff., abweichend von DE DIESBACH, DE BIE u. RUBLI (C. 1934. I. 2282) die Konst. I an, weil nur diese sich aus der Formel für Höchster Gelb R (II) (C. 1933. II. 3129), der Muttersubstanz von Höchster Gelb U, ableiten läßt. Formel II wiederum vermag die Entstehung äquivalenter Mengen Benzo-

säure, Anthranilsäure u. eines Lactams, C₁₆H₈O₂N. bei der Einw. von Alkali auf Gelb R verständlich zu machen. — In vorliegender Abhandlung führen Vff. den Nachweis, daß der aus Gelb U mit Na-Äthylat entstehenden ziegelroten Aminosäure (C. 1929. II. 2459) die Konst. III. zukommt. Dieselbe bildet ein Monomethyl- u. ein Dimethylderiv.; letzteres verliert, mit h. HCl behandelt, nur 1 CH₃. Da die Methylgruppe der Monomethylverb. durch HCl nicht abgespalten wird u. die Rückbildg. von III in I mittels Alkali verhindert, ist anzunehmen, daß sie an ein N-Atom gebunden ist. Beim Erhitzen von Höchster Gelb U mit 15%ig. wss. NaOH auf 210—215° entsteht durch



Umlagerung von III als Hauptprod. die farblose Aminosäure IV, die ein Mono- u. Dimethylderiv. liefert, in dem beide Methylgruppen mit HCl abspaltbar sind. Daneben ist ein in HCl unl. Körper, F. 206—208°, isolierbar, der möglicherweise das mit IV isomere Chinolon darstellt. Wird IV auf höhere Temp. erhitzt (in sd. Diphenyläther), so bildet sich eine in NaOH unl. Substanz, in der Vff. das Lacton V erblicken. Diese Deutung der Rk. ist geeignet, als Beweis für die Richtigkeit der Formel III u. damit auch der Formel I zu dienen.

Versuche. *Methylierung der roten Aminosäure III.* 2 g der Säure (l. c.), gel. in 4%ig. NaOH, wurden mit 6 ccm Dimethylsulfat methyliert. Der Nd. erhält das *Dimethylderiv.*, C₂₅H₁₈O₃N₂. Aus A. scharlachrote Krystalle, F. 167—168°. — Aus dem Filtrat fällt Essigsäure das *Monomethylderiv.*, C₂₄H₁₆O₃N₂. L. in verd. Alkali. Aus A. F. 238—240°. — *Einw. von wss. NaOH auf Höchster Gelb U.* Die Substanz wurde in feinverteilter Form mit 15%ig. NaOH im Stahlautoklaven 7 Std. auf 215° erhitzt u. das Rk.-Prod. nach dem Verd. mit ca. dem gleichen Volumen W. in 10%ig. HCl gegossen. Der in Säure unl. Nd. schm. nach dem Umlösen in Soda bei 222—227° (Aufschäumen). Aus Nitrobenzol graue Krystalle, F. 206—208° (Aufschäumen). Bildet ein wl. Na-Salz u. ein *Dimethylderiv.*, C₂₅H₁₈O₃N₂, aus Bzl.-Lg. gelbliche Krystalle, F. 247—249°. — Aus der salzsauren Lsg. wurde mit NaOH die cremefarbene *Aminosäure IV*, C₂₃H₁₄O₃N₂, 2 H₂O, gefällt. Nach Umlösen aus 5%ig. HCl, F. 182°; aus Äthylacetat F. 232°; aus Methanol mit 10%. W. F. 198—199°. (Das Schmelzen war in allen Fällen von Aufschäumen begleitet.) Wl. *Ammoniumsalz*, C₂₃H₁₇O₃N₃. Die reine Säure gibt beim Eintragen in sd. Diphenyläther nach 10 Min. langem Kochen das *Lacton V*, C₂₃H₁₂O₂N₂, welches nach Behandlung der Rk.-M. mit Petroleum (Kp. 40 bis 60°) als weißes Pulver zurückbleibt. Aus Bzl. oder Äthylacetat F. 230—231°. — Mit Benzoylchlorid entsteht aus IV in verd. NaOH eine *Benzoylverb.*, C₃₀H₁₈O₄N₂ · H₂O, aus Eg. F. 265—267° (Aufschäumen); nach W.-Entzug mit Essigsäureanhydrid F. 212—213° (aus Toluol-Lg.). L. in Sodalg. — *Acetylverb.*, C₂₅H₁₀O₄N₂, aus Eg. F. 272°. L. in Sodalg. — Die aus IV mit Dimethylsulfat erhältliche *Dimethylverb.*, C₂₅H₁₈O₃N₂, aus Methanol F. 238—239°, l. in 3%ig. HCl, unl. in Alkali, läßt sich mit 8%ig. HCl zu der *Monomethylverb.*, C₂₄H₁₆O₃N₂, 2 H₂O, einer Säure, F. 308—310° (Zers.) verseifen. — Bei der Oxydation von IV mit KMnO₄ in 8%ig. H₂SO₄ bildet sich Phthalsäure. (J. chem. Soc. London 1936. 1474—1478. Okt. Oxford, Dyson Perrins Lab.)

MAURACH.

Chemische Fabrik Pott & Co., G. m. b. H., übert. von: **Friedrich Pospiech,** Pirna-Copitz, *Netzmittel.* Man verwendet Salze von Polyaminbasen u. capillarakt. Mineralöl- bzw. alkylierten aromat. Sulfonsäuren, denen man außerdem Desinfektionsmittel, wie Formalin (I), Paraformaldehyd (II), Chlorkresol, zusetzen kann. — Z. B. wird *Diisopropyl-naphthalinsulfonsäure* in 20%_{ig} wss. Lsg. mit *Athylendiamin* neutralisiert u. mit 10% I (40%_{ig}) gemischt oder *Dibutyl-naphthalinsulfonsäure* mit *Hexamethylentetramin* neutralisiert u. mit 4% II vermenget oder eine *Mineralölsulfonsäure* mit *Harnstoff* neutralisiert u. mit III vermenget. (A. P. 2 055 588 vom 24/7. 1934, ausg. 29/9. 1936. D. Prior. 17/7. 1933.) DONLE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Joseph Nuesslein** und **Conrad Schoeller,** Ludwigshafen a. Rh., *Netzmittel für Walkbäder.* Man verwendet freie OH-Gruppen enthaltende, ester- oder ätherartige Kondensationsprodd. aus mindestens vierwertigen Alkoholen (*Erythrit* (I), *Sorbit*, *Di-*, *Triglycerin* usw.) u. mindestens 6 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren (*Laurin-*, *Palmitin-*, *Stearin-*, *Öl-*, *Ricinolsäure* usw.) bzw. aus Fettalkoholen (*Octyl-*, *Dodecyl-*, *Cetyl-*, *Olealalcohol*, *7,18-Stearylenglykol*) oder cycloaliphat. Alkoholen (*Cyclohexanol*) einerseits u. *Pentaerythrit*, *Sorbit*, *Zuckern* oder deren *Verätherungsprodd.* mit *Athylenoxyd* andererseits. — Genannt sind: Kondensationsprodd. aus *Ölsäure* (II) u. *polymeren Glycerinen*, aus *Cocosnussölfettsäuren* u. I, aus II u. *Oxyäthansulfonsäure*, aus *Glycerin*, *Talg* u. *Cocosnussöl*; *Dodecyläther des Sorbithexaoxyäthyläthers.* (A. P. 2 051 389 vom 27/12. 1933, ausg. 18/8. 1936. D. Prior. 30/12. 1932.) DONLE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Capillaraktive Mittel,* bestehend aus *Verb. der allgemeinen Formel R·O·R₁,* worin R = aliphat. oder hydroaromat. KW-stoffrest, der durch mindestens einen aliphat., aliphat.-aromat. oder cycloaliphat. Rest mit mehr als 3 C-Atomen substituiert ist, u. R₁ = aliphat. Rest mit mindestens einer sauren salzbildenden Gruppe, bzw. deren wasserlöslichen Salzen, wie z. B. *p-(n-Dodecyl)-phenoxäthansulfonsäure*, *p-Dodecylphenoxyessigsäure*, *p-Olelylphenoxypropionsäure*, *Octylxylenoxypropansulfonsäure*, *Benzylresorcinoxäthansulfonsäuren*, *Cyclohexyl-naphthoxäthansulfonsäure*, *p-Butylcyclohexylxylessigsäure*, dem sauren *Schwefelsäureester des Mono-(butylcyclohexyl)-äthylenglykoläthers*, dem *primären Phosphorsäureester des Mono-(dibutylcyclohexyl)-äthylenglykoläthers.* Substanzen dieser Art eignen sich zur Verwendung als *Reinigungs-*, *Netz-* u. *Dispergiemittel* in der *Textil-* u. *Lederindustrie.* (F. P. 798 728 vom 5/12. 1935, ausg. 25/5. 1936. D. Prior. 5/12. 1934. E. P. 452 577 vom 25/2. 1935, ausg. 24/9. 1936.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Carbonsäuren und deren Hydrierung.* Alkylierte oder cycloalkylierte aromat. KW-stoffe, z. B. *Äthylbenzol*, *n-Butylbenzol* (I), *Cyclohexylbenzol* u. dgl., werden mit Anhydriden, Chloriden oder halogenierten Halbestern mehrbas. aliphat. Säuren, z. B. der *Bernsteinsäure* (II), *Adipinsäure* u. dgl. zu den entsprechenden *Ketocarbonsäuren* kondensiert. Diese werden durch katalyt. Red. in die entsprechenden gesätt. Carbonsäuren verwandelt, deren aromat. Kern nach Veresterung der Carboxylgruppe noch hydriert werden kann. Beide Arten von Carbonsäuren bzw. ihre Salze haben capillarakt. Eigg. u. können daher als *Netz-*, *Reinigungs-* u. *Durchdringungsmittel* in der *Textil-* u. *Lederindustrie* verwendet werden. — Z. B. werden 134 I mit 100 II in Ggw. von 500 Tetrachloräthan durch allmähliches Eintragen von 270 $AlCl_3$ bei 20–30° zur Rk. gebracht. Nach 12 Stdn. wird bis zur Beendigung der Rk. auf 50° erhitzt. Dann wird auf Eis gegeben u. nach Ansäuern mit HCl mit W.-Dampf dest. Im Rückstand verbleibt die *4-Butylphenyl-γ-oxo-γ-buttersäure* (III), F. 115–116°, aus Chlorbenzol. — 200 III werden in Ggw. von 200 W. u. der berechneten Menge NaOH-Lsg. im Autoklaven über einem Ni-Katalysator bei 70 bis 200° u. Drucken von 20–100 at mit H₂ behandelt. Nach Beendigung der Rk. wird angesäuert u. aus der M. die *4-Butylphenyl-γ-buttersäure* (IV), Kp.₃ 170°, gewonnen. — Nach Überführung von IV in ihren *Methylester* in Ggw. von H₂SO₄, Kp.₃ 124°, wird dieser über einem Ni-Katalysator im Autoklaven bei 130–200° u. 50–150 at hydriert. Der durch Abfiltrieren isolierte Autoklaveninhalt wird nach Beendigung der Rk. im Vakuum dest. Hierbei wird der *4-Butylcyclohexyl-γ-buttersäuremethylester*, Kp.₃ 125°, erhalten. Dessen Verseifung ergibt die *4-Butylcyclohexyl-γ-buttersäure*, Kp.₃ 150°. — *4-Cyclohexylphenyl-γ-oxo-γ-buttersäure*, F. 132–133°, bei Ersatz von I durch Cyclohexylbenzol in oben angegebener Weise. — Hieraus *4-Cyclohexylphenyl-γ-buttersäure*, F. 56°. — Aus ihrem *Methylester 4-Cyclohexylcyclohexyl-γ-buttersäuremethylester*, Kp.₃ 140–145°. — *4-Cyclohexylcyclohexyl-γ-buttersäure*, Kp.₃ 170°, F. 83°. — *Di-*

phenyl-4-γ-oxo-γ-buttersäure, F. 187—188°, aus II mit Diphenyl. — *Diphenyl-4-γ-buttersäure*, F. 120—121°. (E. P. 449 865 vom 28/12. 1934, ausg. 30/7. 1936.) EBEN.

Chemische Fabrik R. Baumheier Akt.-Ges., Zschöllau b. Oschatz, Sa., *Kernalkylierte aromatische Sulfonsäuren*. Aromat. KW-stoffe, z. B. *Naphthalin* (I), oder geeignete Derivv. desselben, z. B. *β-Naphthol* (I) u. *β-Naphthylamin* (III), werden unter dem Einfluß von Sulfonierungsmitteln gleichzeitig oder nacheinander mit ungesätt. Fettsäuren oder ihren Glyceriden, vorzugsweise *Ricinusöl* (IV), u. aliphat. Alkoholen von 12—18 C-Atomen, z. B. *Cetylalkohol* (V) oder *Oleinalkohol* (VI), kondensiert u. sulfoniert. Statt der aromat. KW-stoffe können auch ihre teilweise hydrierten Derivv., z. B. *Tetrahydronaphthalin* (VII) verwendet werden. Die Rk. findet bei Temp. von 40—80° statt. Den Rk.-Gemischen der genannten Art können auch niedere u. cycl. Alkohole, Phenole u. Aralkylhalogenide, z. B. *Benzylchlorid* (VIII) zugesetzt werden. Die in üblicher Weise auf Salze aufgearbeiteten Sulfonsäuren dienen als *Netz-, Reinigungs- u. Emulgierungsmittel* in der *Textil- u. Lederindustrie*. — Z. B. werden 24 V bei 52° mit 12,8 I zusammengeschnitten u. mit 70 eines 25^o/₁₀₀g. Oleums behandelt. Dann wird nach Zusatz von 15 IV mit weiteren 50 Oleum bei 50° weitersulfoniert. Nach 12-std. Stehen ist das Prod. wasserlöslich, es wird mit Glaubersalz gewaschen u. neutralisiert. Es kann auch als *Fettspalter* verwendet werden. In weiteren Beispielen werden Gemische des H₂SO₄-Esters von V, I u. IV, von I, *Olivöl*, VIII u. *Octadecanol*, von I, IV, *Cocofettalkoholen* u. *Butylalkohol*, von VII, *Hexadecanol* u. IV, von II, V u. IV u. von III nach vorheriger Überführung in eine Sulfonsäure, VI u. IV dem Verf. unterworfen. Als Sulfonierungsmittel wird in allen Fällen Oleum angewendet, gegebenenfalls in einer 2. Stufe ClSO₃H. (E. P. 454 183 vom 9/7. 1935, ausg. 22/10. 1936. D. Prior. 23/1. 1935.) EBEN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung acylierter Polyalkylenpolyamine*. Vgl. E. P. 337 368; C. 1931. II. 1060. Nachzutragen ist, daß die Polyamine mit solchen Amiden aliphat. oder cycloaliphat. Carbonsäuren mit mindestens 8 C-Atomen wie *Stearinsäureamid* (I), *Ölsäureamid*, *Ricinsäureamid* umgesetzt werden, die bei der Umsetzung eine flüchtige Base abspalten. — 233 Teile I werden mit 438 *Triäthylentetramin* durch 9-std. Erhitzen auf etwa 180° (zuletzt bei etwa 15 mm Hg) in 380 *Monostearoyltriäthylentetramin* übergeführt. In ähnlicher Weise erhält man die entsprechende *Monooxylverb.* (E. P. 454 723 vom 6/4. 1935, ausg. 5/11. 1936. D. Prior. 7/4. 1934.) DONAT.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Dorman McBurney und Edgar H. Nollau**, Newburgh, N. Y., V. St. A., *Farbe zum Bedrucken von Geweben, die mit Celluloseestern überzogen sind*. Sie besteht aus 20—80% Pigment, 0,015—2% Trockenstoff; der Rest ist Kunstharz, das durch Kondensation mehrwertiger Alkohole mit mehrbas. Säuren u. trockenem Öl, das 45—60% des Harzes beträgt, erhalten ist. (A. P. 2 049 507 vom 7/5. 1932, ausg. 4/8. 1936.) KITTLER.

Oranienburger Chemische Fabrik Akt.-Ges. (Erfinder: **Rudolf Konrad und Rudolf Hampe**), Oranienburg, *Durchfärben dichtgeschlagener Gewebe sowie festgezwirnter Garne aus pflanzlichen Fasern* durch Klotzen mit wss. Suspensionen von Küpen- oder Schwefelfarbstoffen u. anschließende Behandlung der geklotzten Ware in alkal. Red.-Bädern, dad. gek., daß man Klotzbäder verwendet, die außer den suspendierten Küpen- u. Schwefelfarbstoffen Einw.-Prodd. sulfonierender Mittel auf Fett- bzw. Wachsalkohole oder auf Gemische aus Fettalkoholen u. KW-stoffen, ferner *hydrierte Phenole* u. gegebenenfalls noch Kolloidstoffe, wie Eiweißstoffe oder Kohlenhydrate, enthalten. Man erhält besonders klare, leuchtende u. echte Färbungen. Die Gewebe erhalten einen angenehmen, weichen Griff u. hohen Glanz. (D. R. P. 636 306 Kl. 8m vom 9/7. 1933, ausg. 9/10. 1936.) SCHMALZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Alexander Kirmis**, Krefeld), *Färben von Mischgeweben aus Fasern pflanzlichen Ursprungs und regenerierter Cellulose mit substantiven Farbstoffen*, dad. gek., daß man aus einem Färbebad färbt, welches ein wasserlösliches Mg-Salz u. gegebenenfalls Na₂SO₄ enthält. Man färbt z. B. im Flottenverhältnis 1:30 mit 4% Farbstoff unter Zusatz von 17,5% MgSO₄ oder MgCl₂ u. 0,5% *Oxymethyltaurin* 1/2 Stde. bei 85° u. erhält in der Farbstärke stark angegliche Färbungen der Baumwolle u. der *Viscose*. (D. R. P. 636 304 Kl. 8m vom 28/3. 1934, ausg. 10/10. 1936.) SCHMALZ.

Società Anonima Industrie Chimiche Barzaghi, Mailand, *Drucken von Textilstoffen*. Man druckt *Baumwolle, Kunstseide, Naturseide, Wolle, Leinen oder Jute* mit beliebigen Farbstoffen unter Verwendung von Estern aliphat. Oxy-carbonsäuren mit

einwertigen aliph. Alkoholen als Lösungsm. für die Farbstoffe. — Zum Drucken mit *substantiven Farbstoffen* verwendet man 1 kg einer Druckpaste, die 40 g Farbstoff, 40 g *Milchsäureäthylester* (I), 850 g 6⁰/₁₀ig. Stärketrägartverdünnung (II), 40 g Na-Phosphat u. 30 g Ricinusöl enthält u. dämpft 10 Minuten. — Eine Druckpaste für Küpenfarbstoffe enthält im kg 300 g Farbstoff, 80 g I, 350 g II, 120 g K₂CO₃ u. 150 g Rongalit C 1:1. — Zum Drucken mit *bas. Farbstoffen* verwendet man eine Druckpaste, die im kg 20 g Farbstoff, 20 g *Weinsäureäthylester*, 140 g W., 120 g 50⁰/₁₀ig. Essigsäure, 600 g II u. 100 g Tannin 1:1 enthält u. dämpft 5 Minuten. — Als Lösungsm. sind weiter genannt: *Milchsäuremethyl-, -propyl-, -butyl-, -amylester*; *Weinsäurepropyl-, -butyl-, -diamylester*; *Citronensäuredimethyl-, -diäthyl-, -dipropyl-, -dibutyl-, -diamylester*; *Glykolsäuremethyl-, -äthyl-, -propyl-, -butyl- u. -amylester*. — Als besondere Farbstoffgruppen sind u. a. noch aufgezählt: *Avilinschwarz, Schwefelfarbstoffe, saure Farbstoffe u. Beizenfarbstoffe*. (It. P. 327 469 vom 17/1. 1935.)

SCHMALZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Farbstoffe*. 1,4-Benzochinon-deriv. aus sulfoniertem Aminodiaryl-, diaryläther-, diarylsulfid oder diarylharnstoff u. Benzochinonen behandelt man mit sulfonierenden Mitteln oder mit alkal. Kondensationsmitteln, vorteilhaft in Ggw. von organ. oder anorgan. Oxydationsmitteln. Die entstandenen Dioxazinfarbstoffe färben die pflanzliche, tier. oder künstliche Faser echt an. Die Verb. aus 1 Mol *Chloranil* (I) u. 2 Mol *4,4'-Diaminodiphenylharnstoff-3,3'-disulfonsäure* erhitzt man 1 Stde. mit Monohydrat auf 130°, gießt nach dem Erkalten auf Eis, filtriert, wäscht mit NaCl-Lsg. neutral, rührt den Filtrückstand mit Sodalsg., filtriert u. wäscht mit NaCl-Lsg. neutral; der Farbstoff färbt die Faser rein blau. In analoger Weise erhält man aus der Verb. aus I u. *4-Aminodiphenyläther-2-sulfonsäure* einen Baumwolle rot färbenden Farbstoff, aus der Verb. aus I u. *4,4'-Diaminodiphenyläther-2-sulfonsäure* einen Baumwolle rot färbenden Farbstoff, aus der Verb. aus I u. *4-Aminodiphenylsulfid-sulfonsäure* (darstellbar durch Sulfonieren von *4-Aminodiphenylsulfid*) einen Baumwolle blaurot färbenden Farbstoff, aus der Verb. aus I u. *4-Aminodiphenyl-3-sulfonsäure* einen Baumwolle u. Viscoseseide rot färbenden Farbstoff, aus der Verb. aus I u. *sulfoniertem 1-Phenyl-4-aminonaphthalin* oder sulfoniertem *1-(p-Aminophenyl)-naphthalin* Baumwolle u. Viscoseseide blauviolett färbende Farbstoffe. An Stelle von I kann man *Dichlorbenzochinon, Benzochinon* oder *Toluchinon* verwenden. (E. P. 454 302 vom 25/3. 1935, ausg. 22/10. 1936. Zus. zu E. P. 447 899; C. 1936. II. 2234.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Wasserlösliche Farbstoffe*. Man vereinigt 1 Mol eines Benzochinons mit 2 Mol eines Diaminoazofarbstoffes aus diazotierten Aminoarylsulfonsäuren u. m-Phenylendiamin durch Oxydation oder durch Kondensation. Die Farbstoffe färben Leder echt braun. Zu einer sodaalkal. Lsg. von *Sulfanilsäure* → *m-Phenylendiamin* (I) gibt man Chloranil, kocht 20 Stdn. unter Rückfluß, säuert das Filtrat an, saugt ab, macht die M. mit 10⁰/₁₀ig. Sodalsg. alkal. u. dampft zur Trockne ein; der erhaltene Farbstoff färbt Leder unter tiefem Eindringen braun. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man aus *1-Amino-2-oxybenzol-5-sulfonsäure* → I. An Stelle von Chloranil kann man *Toluchinon* verwenden. (E. P. 800 152 vom 30/12. 1935, ausg. 29/6. 1936. D. Prior. 29/12. 1934.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Azofarbstoffen*, dad. gek., daß man diazotierte *2-Aminobenzol-1-carbonsäure* (I) oder deren Substitutionsprodd. mit 1-Aryloxyaryl-5-pyrazolon-3-carbonsäurealkylestern kuppelt, die im Arylätherrest eine SO₂H-Gruppe enthalten. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: I → *1-(4'-Phenoxy-3'-sulfofenyl)-5-pyrazolon-3-carbonsäureäthylester* oder *-5-carbonsäuremethylester* oder *1-(2'-Phenoxy-5'-sulfofenyl)-* oder *1-(4'-Phenoxy-2'-sulfofenyl)-* oder *1-(4''-Methyl-2'-phenoxy-5'-sulfofenyl)-* oder *1-(2'-[1''-Naphthoxy]-5'-sulfofenyl)-* oder *1-(1'-Phenoxy-4'-sulfo-[2''-naphthyl])-5-pyrazolon-3-carbonsäureäthylester* oder *1-(4''-Chlor-2'-phenoxy-5'-sulfofenyl)-* oder *1-(2''-Methyl-4'-phenoxy-3'-sulfofenyl)-5-pyrazolon-3-carbonsäuremethylester*. An Stelle von I kann verwendet werden: *2-Aminobenzol-1-carbonsäure-4-* oder *-5-sulfonsäure* oder *2-Amino-4-chlor-* oder *-3-chlor-* oder *-3,5-dichlor-* oder *-3-brombenzol-1-carbonsäure* oder *3-Chlor-2-aminobenzol-1-carbonsäure-5-sulfonsäure* oder *4-Nitro-3-chlor-2-aminobenzol-1-carbonsäure*. — Die Farbstoffe färben Wolle nachchromiert in gelben Tönen. (It. P. 327 454 vom 30/1. 1935.)

SCHMALZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von kupferhaltigen Azofarbstoffen*, dad. gek., daß man die Mono-, Dis- u. Polyazofarbstoffe, welche in der o-Stellung wenigstens eine Azogruppe mit einer nicht substituierten oder substituierten

Alkyloxygruppe haben, mit Verbb. des einwertigen Cu oder in Ggw. von Cu u. zweiwertigen Cu-Verbb. erhitzt. Beispiel: 20 g eines Azofarbstoffes aus 2 Moll. 5-Nitro-2-aminomethoxybenzol u. 1 Mol. 5,5'-Dioxy-2,2'-dinaphthylamin-7,7'-disulfonsäure werden nach dem Ansäuern mit Essigsäure in einem kupfernen Autoklaven 5 Stdn. auf 130—135° in 1 l W. mit 10 g CuCl₂ erhitzt. Der ursprüngliche violette Farbstoff geht dann in eine blaue Kupferverb. über; welche man abfiltriert u. umkristallisiert. Nach dem Trocknen erhält man ein schwarzes Pulver, welches Baumwolle blau färbt. (Tschechosl. P. 50 164 vom 18/4. 1931, ausg. 10/1. 1935. D. Prior. 19/4. 1930.) KAUTZ.

Durand & Huguenin Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Herstellung von Polyazofarbstoffen nach D. R. P. 601718; C. 1934. II. 4461, dad. gek., daß man 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure (I) zuerst schwach sauer u. dann alkal. mit je 1 Mol. einer diazotierten Aminoazoverb. von der Zus. R₃-N=N-R₂-NH₂, in der R₃ einen gegebenenfalls substituierten Salicylsäurerest u. R₂ einen gegebenenfalls negativ substituierten Bzl.-Rest darstellend, zu Tetrakisazofarbstoffen vereinigt. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: 2 Mol. 3-Amino-4'-oxy-1,1'-azobenzol-3'-carbonsäure-4-sulfonsäure (II) \rightarrow I; 4-Amino-4'-oxy-1,1'-azobenzol-3'-carbonsäure-2-sulfonsäure (III) oder 4-Amino-4'-oxy-1,1'-azobenzol-3'-carbonsäure-3-sulfonsäure (IV) \rightarrow I \leftarrow III; III oder IV \rightarrow I \leftarrow IV; 2 Mol. III \rightarrow I; 2 Mol. IV \rightarrow I. — Die Farbstoffe färben im Chromdruck auf Baumwolle in chlorechten, grünen Tönen. (D. R. P. 636 282 Kl. 22a vom 23/1. 1934, ausg. 6/10. 1936. Zus. zu D. R. P. 601 718; C. 1934. II. 4461.) SCHMALZ.

Otto Fritz Schulz, Deutschland, Polymethinfarbstoffe. Quaternäre, heterocycl. Ammoniumbasen oder ihre Salze kondensiert man mit Estern der Iminocarbon- oder Iminodithiocarbonäuren oder den Salzen der Ester. Durch Kondensation von 2 Mol des Äthyliminodithiocarbonäurediäthylesters (I) mit 1 Mol 2-Methylbenzthiazoljodäthylat in A., Essigsäureanhydrid oder einem anderen Verdünnungsmittel; man erhält N,N'-Diäthylbenzthiazol-meso-sulfäthylcarbocyaninjodid, blaugrüne Krystalle, die sich beim Schmelzen zersetzen. — 2 Mol I geben mit 1 Mol 2,6-Dimethylchinolinjodäthylat 1,1'-Diäthyl-6,6'-dimethylchinolin-meso-sulfäthylcarbocyaninjodid, grüne Krystalle, die sich beim Schmelzen zersetzen. Durch Kondensation von 1 Mol Iminocarbonäurediäthylester mit 2 Mol 2-Methylbenzselenaoljodäthylat entsteht 1,1'-Diäthylbenzseleno-meso-oxyäthylcarbocyaninjodid, blaurote Krystalle, die sich beim Schmelzen zersetzen. Die Verbb. sind Sensibilisatoren u. Stabilisatoren. (F. P. 803 088 vom 10/3. 1936, ausg. 22/9. 1936. D. Prior. 22/3. 1935.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz. Azogruppen enthaltende Anthrachinonfarbstoffe. Man vereinigt Anthrachinone mit wenigstens einer reaktionsfähigen NH₂ mit Azofarbstoffen mittels organ. Säurechloride, wobei wenigstens eine der Komponenten eine wasserlöslich machende Gruppe enthalten muß. Die Farbstoffe dienen zum Färben der natürlichen oder künstlichen Faser, zum Herstellen von Pigmenten u. zum Färben von Lacken. — Zu einer Suspension von Cyanurchlorid (I) in W. gibt man bei 5° langsam unter Rühren eine Lsg. von 4-Amino-4'-oxy-1,1'-azobenzol-3'-carbonsäure (II) in W., zu gleicher Zeit läßt man eine 10%ig. Sodalsg. zutropfen, so daß die Rk. stets schwach sauer reagiert; nach 4 Stdn. scheidet sich das Prod. in goldgelben Blättchen aus. Zu einer Suspension dieser Verb. gibt man eine neutrale Lsg. der 1-Amino-4-(4'-amino-3'-sulfo)-anilidoanthrachinon-2-sulfonsäure (IV), man rührt 24 Stdn. bei 40° u. neutralisiert die gebildete Säure mit Sodalsg.; nach Beendigung der Kondensation gibt man Anilin (III) zu u. erhitzt auf 90—95°, macht mit Sodalsg. alkal. u. salzt aus, der Farbstoff färbt Baumwolle u. Viscoseseide lichtecht gelbstichiggrün. Die Färbungen werden durch Nachbehandeln mit Cu-Salzen echter. Verwendet man an Stelle von III noch 1 Mol II, so erhält man einen noch gelbstichiger grün färbenden Farbstoff. Ersetzt man IV durch sulfoniertes 1-Methylamino-4-benzidinoanthrachinon, so entsteht ein rein grüner Farbstoff. — Zu einer Lsg. der Verb. aus I u. II in W. gibt man 1,5-Dioxy-4,8-diaminoanthrachinon-2,6-disulfonsäure u. hierauf III zu, der entstandene Farbstoff färbt Baumwolle u. Viscoseseide lichtecht gelbgrün; die Färbung wird durch Behandeln mit Cu-Salzen gelber u. echter. Der Farbstoff aus I, 1-Aminobenzol-3-sulfonsäure \rightarrow 1-Amino-2-methoxybenzol, 1-Amino-4-(4'-amino)-anilidoanthrachinon-2-sulfonsäure u. III färbt Baumwolle u. Viscoseseide gelbgrün; mit 4-Amino-1,1'-azobenzol-4'-sulfonsäure entsteht ein ähnlicher Farbstoff, mit 1-Amino-4-(3'-amino)-anilidoanthrachinon-2-sulfonsäure entsteht ein olivgrüner Farbstoff. — Der Farbstoff aus I, der Verb. aus 1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäure (V) u. 1,4-Diaminobenzol-3-sulfonsäure (VI), 1-Aminobenzol-3-carbonsäure \rightarrow m-Toluidin u. III färbt die pflanzliche u. tier. Faser gelbstichiggrün. — Der

Farbstoff aus I, IV, dem durch Red. der NO₂ erhältlichen Azofarbstoff aus 4-Nitro-1-aminobenzol-2-sulfonsäure → Acetessigsäureanilid u. III färbt Baumwolle u. Viscose-seide sehr rein stark gelbstichiggrün. Ersetzt man III durch p-, o- oder m-Diaminobenzol oder 4,4'-Diaminodiphenyl (VIII) oder Methylamin, so entstehen ähnliche Farbstoffe, die auf der Faser diazotiert werden können. — Die Verb. aus IV u. I versetzt man in A. mit 1,3-Diaminobenzol u. gibt die Verb. aus I u. II zu; nach Beendigung der Rk. versetzt man mit III u. erwärmt auf 90—95°; der erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle grün; ähnliche Farbstoffe erhält man, wenn man an Stelle des 1,3-Diaminobenzols 1,4-Phenylendiamin (VII) oder seine Sulfonsäure, 4,4'-Diaminodiphenylamin, Diaminostilben oder Benzydindisulfonsäure verwendet. Eine wss. Lsg. der Verb. aus V u. VI gibt man zu einer Suspension von I in W., rührt 4—5 Stdn. u. neutralisiert die frei werdende Säure mit Sodalsg.; hierauf gibt man 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure (IX) in W., rührt 24—30 Stdn. bei 40—50°, kondensiert dann mit III, man fällt das Prod. mit Salz u. filtriert. Hierauf löst man das Prod. in einer Mischung von W. u. Pyridin u. läßt hierauf die Lsg. des diazotierten Disazofarbstoffes 1-Amino-8-(4'-toluolsulfo)-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure → 3-Amino-4-kresolmethyläther → (sauer) 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure einwirken; nach Beendigung der Rk. erwärmt man auf 80—90°, spaltet den Toluolsulforest mit NaOH ab u. salzt den Farbstoff aus, er färbt Baumwolle sehr leuchtend blau; ähnliche Farbstoffe erhält man, wenn man an Stelle von VI, VII, VIII usw. an Stelle von IX ihre Isomeren oder Monosulfonsäuren verwendet. — Die Verb. aus N-Methyl-4-brom-1-anthrapyridon u. VII u. darauffolgendes Sulfonieren kondensiert man in W. mit einer Suspension von I in W., hierzu gibt man eine Lsg. des durch Red. von 1-Amino-4-nitrobenzol-2-sulfonsäure → 2-Phenyl-amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure erhaltenen Aminoazofarbstoffes u. nach Beendigung der Kondensation III, der entstandene Farbstoff färbt Baumwolle u. Viscoseseide rotblau; ersetzt man den Monoazofarbstoff durch den Disazofarbstoff IX → 1-Amino-2-methoxy-5-methylbenzol → 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure (X), so erhält man einen violettblau färbenden Farbstoff. — Zu einer wss. Lsg. von II gibt man eine Lsg. von 4-Methyl-2,6-dichlorpyrimidin in Aceton u. erwärmt mehrere Stdn. unter Rückfluß auf 40—60°, neutralisiert die frei werdende Säure durch Sodalsg., dann gibt man eine Lsg. von IV zu, erhöht die Temp. auf 80—100° u. hält die Rk. neutral. Nach dem Erkalten versetzt man mit Soda u. fällt den Farbstoff; er färbt Baumwolle u. Viscoseseide gelblichgrün. — Zu einer wss. Lsg. von IV u. II gibt man Soda u. leitet bei 30—45° COCl₂ ein; der erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle u. Viscoseseide rein gelbgrün. Die Verb. aus V u. 1-Acetylamino-3-benzolsulfamid u. darauffolgende Abspaltung des Acetylrestes kondensiert man mit I u. gibt eine Lsg. des Azofarbstoffes 1-Methoxy-2-amino-4-benzolsulfonsäure (XI) → X, erwärmt auf 35 bis 40° u. neutralisiert mit Sodalsg., erwärmt mit III, macht mit Soda alkal. u. fällt den Farbstoff, er färbt Baumwolle u. Viscoseseide blaurot. — Eine neutrale Lsg. 1,4-Oxyaminoanthrachinon-5-sulfonsäure kondensiert man mit I, u. gibt eine Lsg. des Azofarbstoffes aus XI → X zu, nach Beendigung der Rk. erhitzt man mit III u. salzt den Farbstoff aus. Er färbt Baumwolle u. Viscoseseide gelbstichigrot; ersetzt man den Azofarbstoff durch II, so erhält man einen gelben Farbstoff. (F. P. 799 221 vom 7/11. 1935, ausg. 9/6. 1936. Schwz. Priorr. 8/11. 1934 u. 2/5. 1935.) FRANZ.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Alexander John Wuertz, Wilmington, Del., V. St. A., Dibenzanthronfarbstoffe. Die aus Dibenzanthron (I) u. Carbonsäurehaliden in Ggw. von AlCl₃ erhältlichen Verbh. oxydiert man mit MnO₂ u. alkylt die erhaltenen Verbh. — Die Verb. aus I u. 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäurechlorid in Ggw. von AlCl₃ 1. man in H₂SO₄ von 95—100% bei 80—100°, kühlt auf 20 bis 25° u. gibt unter Rühren MnO₂ zu, wobei die Temp. nicht über 35—40° steigen soll; nach 1—3 Stdn. gießt man die M. in Eiswasser u. verd. bis auf 5—8% H₂SO₄. Zu der Suspension gibt man NaHSO₃ u. kocht 2 Stdn., hierdurch wird das überschüssige MnO₂ gel. u. der oxydierte Farbstoff in die Enolform übergeführt; hierauf wird filtriert, säurefrei gewaschen, der grünlichblaue Rückstand in W. u. NaOH suspendiert, die alkal. Suspension unter kräftigem Rühren mit Na-Hydrosulfit bei 60—70° reduziert, nach 2 Stdn. ist das Na-Salz der Enolform völlig abgeschieden, man filtriert u. wäscht alkalifrei; der Farbstoff (II) färbt Baumwolle aus der blauen Hydrosulfitküpe seifenrecht gelbgrün. In analoger Weise erhält man aus der Verb. aus I u. 1,9-Thiazolanthron-2-carbonsäurechlorid einen etwas gelbstichiger grün färbenden Farbstoff, aus der Verb. aus I u. p-Nitrobenzoylchlorid einen moosgrünen Farbstoff, die Verbh. aus I u. Phthal-säuredichlorid oder aus I u. Benzoylchlorid grüne Farbstoffe. II gibt beim Methylieren

mit Dimethylsulfat in Dichlorbenzol einen Baumwolle gelbstichiggrün färbenden Küpenfarbstoff. Das Oxydationsprod. der Verb. aus I u. Benzoylchlorid liefert in analoger Weise einen Baumwolle gelbstichig grünfärbenden küpenden Farbstoff, das aus I u. Acetylchlorid einen grüngelb färbenden Farbstoff, das aus I u. p-Nitrobenzoylchlorid einen Baumwolle olivgrün färbenden Farbstoff. Die Farbstoffe sind sehr farbstark u. liefern sehr echte Färbungen. (A. P. 2 053 308 vom 12/2. 1931, ausg. 8/9. 1936.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung einer Nitroverbindung der Dibenzanthronreihe*, dad. gek., daß man *Dibenzanthron-Bz-2-Bz-2'-chinon* (I) mit nitrierenden Mitteln behandelt. Man kann auch solches I verwenden, das in Ggw. des nitrierenden Mittels aus dem entsprechenden Dioxydibenzanthron oder aus geeigneten Monoxydibenzanthronen bzw. ihren O-Alkyl- oder Acylverb. (Mono- oder Dimethyläther, Diacetylverb.) bzw. dem Kondensationsprod. mit CH₂O erhalten wurde. Das Prod. enthält 2 NO₂-Gruppen u. dient als Farbstoffzwischenprod. — Z. B. werden 100 (Teile) I bei 50° in ein Gemisch von 500 Eg u. 750 98%_{ig} HNO₃ eingetragen, 1 Stde. auf 70—80° erwärmt. Nach Aufarbeitung rote Kristalle, l. in konz. H₂SO₄ mit blauschichtigvioletter, in Pyridin mit gelbroter Farbe, die auf Zusatz von Red.-Mitteln (Hydrochinon) nach Grün umschlägt. Grünstichigblaue Küpe. (Schwz. P. 184 007 vom 25/4. 1935, ausg. 1/8. 1936. D. Prior. 4/5. 1934.)

DONLE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Phthalocyaninfarbstoffe*. Man erhitzt ein Diamid oder Dinitril einer arom. o-Dicarbonsäure oder eine o-Cyanverb. eines arom. Carbonsäureamids oder ihre Substitutionsprodd. mit einem Metall oder einer Metallverb., die an der Farbstoffldg. teilnehmen, in Ggw. eines Oxyds oder Salzes eines Metalles der Gruppe I—IV des period. Systems, das bei der Rk.-Temp. fest ist u. bei der Rk. als inertes Verdünnungsmittel wirkt. Das Verf. kann ununterbrochen ausgeführt werden. — Eine innige Mischung von *Phthalodinitril* (I), NaCl, [Cu(NH₃)₂Cl₂] erhitzt man auf 180—190° u. trägt nach Beendigung der Rk. in W., filtriert u. trocknet. Durch Erhitzen von I mit CuCl u. Na₂SO₄ auf 200° oder von I, CuCl u. Al₂O₃ oder BaSO₄, TiO₂ oder Kieselgur erhält man ebenfalls Farbstoffe. Durch Erhitzen von I mit Cu-Pyridin (darstellbar durch Erhitzen von 2 Teilen CuCl₂ u. 1,6 Teilen Pyridin) u. Na₂SO₄ auf 180° erhält man einen sehr farbstarken blauen Pigmentfarbstoff, von I, AlCl₃ u. Na₂SO₄ auf 200° einen grünblauen, von I, natürlichem SiO₂, CuCl auf 200° einen blauen, von I u. der Verb. aus AlCl₃ mit Carbaminsäurechlorid u. Na₂SO₄ auf 180—190° einen blauen, von I, Na-Amylat u. Na₂SO₄ auf 170—200° einen grünblauen Pigmentfarbstoff. (E. P. 453 767 vom 13/2. 1935, ausg. 15/10. 1936. F. P. 799 901 vom 27/12. 1935, ausg. 23/6. 1936. D. Prior. 29/12. 1934.) FRANZ.

[russ.] Halbrodunkte und organische Farbstoffe. Sammlung von Aufsätzen. Moskau: Onti 1936. (735 S.) Rbl. 10.00.

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

John Pryce-Jones, *Einige grundlegende Betrachtungen über Thixotropie*. Thixotropie ist die reversible u. isotherme Gel-Sol-Gelumwandlung, die durch Schütteln oder Rühren u. darauffolgendes Stehenlassen hervorgerufen werden kann. Die Umwandlung des verflüssigten Gels in den Gelzustand erfordert eine gewisse Zeit. Durch dieses Zeitintervall unterscheidet sich die Thixotropie von der ähnlichen Erscheinung der Plastizität. Zur quantitativen Messung der Thixotropie wurde ein sog. elektromagnet. Thixotrometer entwickelt, dessen beweglicher Zylinder in einer typ. Fl. frei schwingt. Die Thixotropie bei Anstrichfarben scheint mit steigender Dispersionskraft des Bindemittels abzunehmen. Während eine thixotrope Farbe kurz nach dem Umrühren nur geringe Viscositätszunahme zeigt, stellt sich bei einer Farbe von f a l s c h e m Körpergeh. schon kurz nach dem Umrühren beträchtliche Verdickung ein, die rasch ihren Endwert erreicht. (J. Oil Colour Chemists' Ass. 19. 295—333, Okt. 1936.) SCHEIF.

Joseph Mattiello und Lincoln T. Work, *Untersuchungen über Fließen, Dispersion und Eindicken von Leinölstandöl-Pigmentpasten*. Leinöl wurde in einer Grobapparatur teils unter Luftzutritt, teils unter CO₂-Atmosphäre bei verschiedenen Temp. (259 bis 329°) eingedickt, u. die erhaltenen Standöle wurden auf Viscosität, SZ., JZ., VZ., Brechungsindex, Oberflächenspannung, spezif. Gewicht u. Glyceridzahl untersucht. Die Unters.-Ergebnisse entsprechen denen anderer Forscher. Während zu Beginn des Erhitzungsprozesses SZ., JZ. u. VZ. sich rasch ändern, tritt Eindickung im stärkeren

Maße erst später ein. Bei Ölen gleicher Viscosität zeigten die bei höherer Temp. eingedickten höhere SZ.; auch die unter CO₂ zeigten höhere SZ. als die unter Luftzutritt eingedickten. Aus diesen Ölen u. Pfauhahnblau [einem auf Al(OH)₃ u. BaSO₄ niedergeschlagenen Teerfarbstoff], Zinkweiß, TiO₂ u. zwei Gasrußsorten wurden Pasten hergestellt u. diese im BINNEY-SMITH-Fließmesser auf Fließbarkeit u. weiter auf Eindicken (livering) u. unter dem Mikroskop auf Dispersion untersucht. Bei Ölen mit geringer Viscosität zeigten alle Pasten Butterkonsistenz; erlangte die Viscosität der Öle 5 Poisen, so wurde das Fließen bei den Pfauhahnblau-, den Zinkweiß- u. den TiO₂-Pasten ausgezeichnet. Mit zunehmender Viscosität der Öle (von 20—100 Poisen) wurde es schlechter. Eindicken trat nur bei den Pfauhahnblau- u. — stärker — bei den Zinkweißpasten ein. Bei den bei 329° eingedickten Ölen zeigte sich bereits Eindicken, wenn diese eine Viscosität von 20 Poisen erreicht hatten, bei den bei 279° eingedickten erst bei 98 Poisen. Die SZ. ist von Einfluß, aber nicht allein ausschlaggebend, wahrscheinlich bestimmen SZ. u. Gelphase zusammen das Eindicken. Feuchtigkeit wirkt bei Pasten mit schwach eingedickten Ölen günstig auf das Fließen. Bei den Zinkweiß- u. den TiO₂-Pasten ist die beste Dispersion mit Ölen mittlerer Viscosität zu erreichen. Bei diesen Pigmenten zeigte sich die beste Dispersion beim Übergang vom butterartigen Zustand zu dem bester Fließbarkeit. Im butterartigen Zustande (schwach eingedickte Öle) noch nicht völlige Dispersion, im Zustande schlechter Fließbarkeit sind die Pigmente wahrscheinlich mit der Gelphase des Öles agglomeriert. Bei den Gasrußpasten steigt die Fließbarkeit mit der Viscosität des Öles an. Für gutfließende Gasrußpasten soll das Öl zu hoher Viscosität bei niedriger Temp., zu niedriger Viscosität bei hoher Temp. eingedickt werden. Bei Gasrußpasten steigt das Fließen mit der Viscosität der Öle. (Nat. Paint., Varnish Lacquer Ass Sci. Sect. Circular Nr. 502. 37—138. 1936. Columbia-Univ., U. S. A.) WILBORN.

A. V. Blom, *Beiträge zur Theorie des Öltrocknens. I. Die topische Struktur der Ölmoleküle. II. Der Filmbildungsvorgang.* Ausführliche Wiedergabe der C. 1936. II. 1459 referierten Arbeit. (Kolloid-Z. 75. 223—35. Mai 1936.) SCHEIFELE.

B. F. H. Scheifele, *Topische Struktur der Ölmoleküle und Verfilmungsvorgang.* Das von BLOM (vgl. vorst. Ref.) entwickelte Modell des Ölmol. wird nach Ansicht des Vf. der räumlichen Betrachtungsweise des Spreitungs- u. Verfilmungsvorganges nicht gerecht (vgl. auch SCHEIFELE, C. 1934. II. 2289). (Kolloid-Z. 76. 111. Juli 1936. Heidelberg.) SCHÖNFELD.

A. V. Blom, *Topische Struktur der Ölmoleküle und Verfilmungsvorgang.* Erwidern an SCHEIFELE, vgl. vorst. Ref. Das Vektorendreiein von SCHEIFELE kommt für die eigentliche Filmbldg. nicht in Betracht, da die Dreiergruppierung bei der Polymerisation zu Makromolekülen verloren geht. Vf. stellt ein neues Ölmolekülmodell auf. (Kolloid-Z. 76. 351—52. Sept. 1936. Zürich.) WILBORN.

A. W. Pamfilow, Je. N. Rossljakowa, A. S. Chudjakow und A. A. Blagorawowa, *Über das Stocken von Farbmischungen.* (Vgl. FISCHER u. SUER, C. 1932. II. 1763.) Der Stockungsvorgang wurde an einer Emailfarbe der Zus. 380 Zn-Weiß, 90 Lackölfirnis, 480 Kolophonlacks (Harzester u. Ca-Resinat), 12 Lackbenzin, 8 Sikkativ (Mn-Pb-Ca) untersucht, ferner an Eisenrotfarben u. dgl. Die Eisenfarbe wurde hergestellt aus Pyritabbränden u. H₂SO₄ u. Ausgühen des Rk.-Prod. unter Zusatz von CaCO₃. Das Stocken kann nach der Unters. verschiedene Ursachen haben. Beim Stocken der Eisenfarbe verläuft der Prozeß hauptsächlich auf Kosten der Bindung des CaSO₄. In den meisten übrigen Fällen wird das Stocken durch Änderung des Öles veranlaßt u. dürfte kolloider Natur sein. Die mineral. Komponente hat aber wesentliche Bedeutung. Mit Öl nicht reagierende Pigmente, wie BaSO₄, verursachen entweder überhaupt kein Stocken oder sie bilden Aggregationszentren, welche die Koagulation beschleunigen. ZnO spaltet in der Ölfarbe das Öl u. bildet Zn-Seifen; die Rolle solcher Pigmente ist spezifischer, weil dabei entweder solvatisierbare Komplexe im Sinne von FISCHER u. SUER oder ein Gerüst von festen Seifen entsteht, welches das ganze System gelatiniert. Die Seifenbldg. mit ZnO verläuft sehr langsam, u. zwar erfolgt sie nicht unter Rk. mit den freien Fettsäuren, sondern durch Spaltung des Fettes. (Trans. Inst. chem. Technol. Ivanovo [USSR] [russ.: Trudy Iwanowskogo chimiko-technologitscheskogo Institutu] 1. 143—57. 1935.) SCHÖNFELD.

L. A. Sonsthagen, *Mechanische Hilfsmittel für das Benetzen und Anreiben der Pigmente mit flüssigen Bindemitteln.* Beschreibung verschiedener Misch- u. Mahlmaschinen. (Paint Colour Oil Varnish Ink Lacquer Manuf. 6. 344—48. 378—81. v.ez. 1936.) SCHEIFELE.

J. Cruickshank Smith, *Pigmente als Rohstoffe für die Anstrichfarbenherstellung*. Bedeutung der physikal. Eigg. der Pigmente für die Anstrichfarbenfabrikation. (Paint Colour Oil Varnish Ink Lacquer Manuf. 6. 341—43. Nov. 1936.) SCHEIFELE.

O. Th. Koritnig, *Das Spritzanstrichverfahren als Metallschutz*. Allgemeine Angaben, insbesondere über die Farbspritzanlage. (Korros. u. Metallschutz 12. 241—45. Sept. 1936.) SCHEIFELE.

Ralph H. Schwarz und **Homer Winkler**, *Kautschukplatten für die Druckerpresse*. (Proc. Pap. Conference Techn. Experts. Print. Ind. 5. 11—14. 1934.) RIEBL.

W. J. Ruscoe, *Bemerkungen über die Technologie der Herstellung von Kautschukdruckplatten*. (Proc. Pap. Conference Techn. Experts. Print. Ind. 5. 14—17. 1934.) RIEBL.

D. W. Robertson, *Titandioxyd in Druckfarben*. Vortrag. (Amer. Ink Maker 14. Nr. 11. 18—20. Nov. 1936.) WILBORN.

S. Rakutz, *Über die Reaktion zwischen Kolophonium und Zinkoxyd im Leinölmedium*. In geschmolzenes Kolophonium können nicht über 3% ZnO eingeführt werden, weil die Schmelztemp. des Gemisches mit der Menge des ZnO zunimmt; jedoch wird bei 300° die M. fest u. oberhalb dieser Temp. beginnt bereits Zers. Leichter erfolgt die Umsetzung in fl. Medium, u. in Bzl.-Lsg. geht die Rk. des Harzes mit ZnO zu Ende. Das so dargestellte *Zn-Resinat* ist ein rötliches durchsichtiges Harz vom Erweichungspunkt ca. 145°. In Leinöl niedriger SZ. ist ZnO bis etwa 250° unl. Durch Zusatz von Leinöl zu geschmolzenem Kolophonium gelang es aber, durch Schmelzen, neutrales Zn-Resinat zu bereiten. Die Rk. geht auch in Ggw. von Ricinusöl zu Ende. Das ZnO wurde in Form der Leinölpaste in das Harz eingetragen. Je mehr Leinöl zugesetzt wird, desto niedriger ist der F. des Resinats. Der Erweichungspunkt betrug bei Zusatz (auf 100 Teile Kolophonium u. 12 Teile ZnO) von 15 Teilen Leinöl 103, bei Ggw. von 50 Teilen Öl 65°. Die Rk. ist um so leichter, je mehr Leinöl zugesetzt wird. Nach dem Verf. gelingt es also, neutrales Zn-Resinat herzustellen u. Lacke unmittelbar aus Kolophonium, ZnO u. Leinöl zu bereiten; dabei ist die Rk. bei 230—260° auszuführen. Die mit neutralem Zn-Resinat bereiteten Lacke zeigten (in Schwerbenzin) eine Abnahme der Viscosität, ohne daß die SZ. verändert wurde. Die Viscosität fällt stark in den ersten 4 Tagen, bleibt dann unverändert, u. nach 2 Monaten wieder zuzunehmen. In Lacken mit Ca-Resinat ist diese Viscositätsänderung nicht feststellbar. Sie wird darauf zurückgeführt, daß das neutrale Zn-Resinat erst allmählich vom Verdünnungsmittel des Lackes gel. wird, während zu Anfang das Schwerbenzin nur als Verdünnungsmittel fungiert. Die spätere Viscositätszunahme ist eine Folge der Reifung. Auch auf sauren Zn-Resinaten bereitete Lacke zeigen in geringerem Grade diese Änderungen der Viscosität. Dagegen wird die Viscosität bei Anwendung von Terpentinöl als Verdünnungsmittel nicht verändert. Von Wichtigkeit für die Eigg. der Lacke ist die Art des Kochens: wird die M. vor der Verdünnung rasch abgekühlt, so können sich die Lacke nach einiger Zeit trüben. Die SZ. des Resinats u. der Resinatlacke ergibt bei ihrer Best. mit alkoh. KOH zu hohe Werte, wegen der Umsetzung der KOH mit dem Zn-Resinat. Zu titrieren ist der mit 80% o. g. A. in der Kälte bereitete Auszug des Resinats. Der Zn-Resinatlack zeigte höhere W.-Festigkeit als mit Ca-Resinat, Kolophoniumester u. dgl. bereitete Lacke. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] 1. 609—11. Mai 1936.) SCHÖNFELD.

Joseph Rivkin, *Inden-Cumaronharze in Anstrichstoffen*. Kennzahlen von *Nevillac*, einem neuen Erzeugnis. Herst. von Cumaronharz-Holzöllen nach der „amerikan.“ Methode. Vorteile des Phenol-Inden-Cumaronharzes „Nevillac“, besonders für fette Lacke, da es das Eindringen des Holzöles verzögert u. so einen Zusatz anderer verzögernder Mittel, wie Kolophonium, Leinöl oder Bleiverbb., überflüssig macht. Anwendung in Spritlacken. (Paint, Oil chem. Rev. 98. Nr. 22. 9—11. 29/10. 1936. Pitts-burgh.) WILBORN.

Fritz Ohl, *Zur Herstellung der Kunstharz-Schwarzlacke*. Kunstharzlacke auf Phenolharz- u. Alkydharzbasis. Auswahl der geeigneten Pigmente u. Farbstoffe. Herst.-Vorschriften. (Farbe u. Lack 1936. 533—34. 547—48. 11/11.) WILBORN.

Josef Heuberger, *Bemerkungen zur Harzbildung aus Hexamethylentetramin*. Die Bldg. eines schwarzen, widerlich riechenden Harzes an den Entlüftungsoffnungen von Bakelisieröfen, in denen ein alkoh. Bakelitlack vom Phenolaldehydtyp mit Hexamethylentetramin als Härtemittelzusatz verarbeitet wird, erfolgt offenbar dann, wenn in den Abgasen des Lackes sich mehr Phenol befindet, als dem Additionsprod. mit 3 Moll. Phenol je Mol. Hexamethylentetramin entspricht, u. wenn der Feuchtigkeitsgeb.

der den Ofen durchstreichenden Luft verhältnismäßig hoch ist. (Svensk kem. Tidskr. 48. 175—76. Juli 1936. Stockholm, Lab. d. A.-G. Lux.) W. WOLFF.

G. S. Petrow und S. T. Machankow, *Kreosote des Holztees als Rohstoff zur Herstellung von Bakeliten*. Es werden Verss. über die Möglichkeit des Ersatzes von Phenol u. Kresol durch Kreosot bei der Bakelitherst. beschrieben. Die durch Kondensation von Kresosot (Fraktion 180—240°) mit Formalin in Ggw. von HCl, NaOH u. NH₃ erhaltenen Kunstharze werden zu Lacken verarbeitet u. die daraus erzeugten Lackfilme auf ihre Eigg. untersucht. Auf Grund der ausgeführten Prüfungen kann geschlossen werden, daß die Kreosote der durch trockene Dest. verschiedener Holzarten erzeugten Teere zur Herst. von schmelzbaren u. l. Kunstharzen durch Kondensation mit Aldehyden benutzt werden können. Zur Herst. von Resolharzen, die zur schnellen Polymerisation u. zum schnellen Übergang aus l. in unl. Form fähig sind, können diese Harze ohne einen Zusatz an Bakelit nicht angewandt werden; der Zusatz von Phenol-resolharzen macht sie aber thermoreakt., so daß sie in diesem Fall auch zur Herst. von Preßpulvern benutzt werden können. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] 1. 216—22. 1936.) v. FÜNER.

O. H. Smith, *Polystyrol*. Übersicht über Herst., Eigg. u. Verwendung. (Mod. Plastics 14. Nr. 2. 38—45. Okt. 1936. U. S. Rubber Prod., Inc.) W. WOLFF.

E. E. Novotny, *Furfurol-Phenolharze*. Herst., Eigg. u. Verwendung. (Mod. Plastics 14. Nr. 2. 33—35. 106. Okt. 1936. Durite Plastics.) W. WOLFF.

H. I. Waterman und A. R. Veldman, *Die destruktive Hydrierung von Harzen aus Phenol und Formaldehyd*. II. (I. vgl. C. 1936. II. 3481.) Theoret. Überlegungen über die Konst. dieser Harze auf Grund der früher ref. Verss. (Brit. Plastics moulded Products Trader 8. 182—84. Sept. 1936. Delft, Univ.) W. WOLFF.

D. S. Frederick, *Acrylharze*. Eigg. u. Verwendung. (Mod. Plastics 14. Nr. 2. 32. 108. Okt. 1936. Rohm & Haas Co.) W. WOLFF.

J. R. Price, *Vinylharze und ihre Verwendung*. Übersicht. (Mod. Plastics 14. Nr. 2. 28—29. Okt. 1936. Carbide and Carbon Chem. Corp.) W. WOLFF.

P. I. Pawlowitsch, *Gewinnung von elastischen Vinylharzen aus Vinylchlorid für Lederersatzstoffe*. (Leder- u. Schuhwarend. d. USSR [russ.: Koschewenno-obuwnaia Promyschlennost SSSR] 15. Nr. 2. 58—60. Febr. 1936. — C. 1936. II. 189.) KLEVER.

P. I. Pawlowitsch, *Chlorvinylharze*. Die vom Vf. ausgearbeitete Modifikation der Methode von OSTROMYSLENSKI zur Synthese von *Vinylchlorid* aus C₂H₂Cl₂ (vgl. C. 1936. II. 189) wurde nunmehr in halbtechn. Maßstabe durchgeführt. In einen eisernen geschlossenen mit Kühler versehenen Kessel gibt man unter Rühren wss. NaOH u. A., hierauf allmählich C₂H₂Cl₂ (100 Teile 90%ig. NaOH in 150 Teilen W., 100 Teile C₂H₂Cl₂, 160 Vol. A.). Die Rk. findet bei 60—70° statt. Die Ausbeute an Vinylchlorid betrug 50% vom C₂H₂Cl₂ oder 90% der Theorie. Für die Polymerisation von Vinylchlorid mit Butadien war Benzoylperoxyd als Katalysator am wirksamsten. Die Polymerisation geht leicht vor sich in Toluollsg. (1:1) bei Ggw. von 1,5% Benzoylperoxyd bei 70° innerhalb 72 Stdn. Die Polymerisate sind pulverig. Die Polymerisation des Vinylchlorids wurde bei 20—30°, 70—80° u. 130—140° untersucht, meist unter Anwendung von 1—1,5% Benzoylperoxyd. Ohne Lösungsm. war die Polymerisation (in Ampullen) nur bei Raumtemp. möglich; die Ampullen platzten beim Erwärmen, die Polymerisationsdauer betrug 25—100 Tage. Nichtfraktioniertes Vinylchlorid lieferte ein gelart. Harz, das reine Prod. vom Kp. 12° durchsichtige viscose Harze, die sehr harte Filme ergaben. Die festesten Polymerisate wurden mit Aceton als Lösungsm. erhalten; die besten Filme lieferten bei 20—30° polymerisierte Prodd. Bei höherer Temp. bilden sich spröde Polymerisate. Bei der Polymerisation in iso-C₄H₉OH u. in Bzn. bilden sich weiße Pulver, in Bzl. gelartige Massen. Mit Trikresylphosphat fand keine Polymerisation statt. Zusatz von Plastifikatoren (30%) ist günstig im Falle von Campher, Triphenylphosphat, Diäthylphthalat. Temp.-Erhöhung beschleunigt die Polymerisation, u. 30—45° ist die günstigste Temp. Die Viscosität der Polymerisate ändert sich wenig von Beginn der Polymerisation an; es bilden sich also sofort vollpolymerisierte Prodd., zum Beweis, daß es sich um eine Kettenrk. handelt. Die Geschwindigkeitskonstante ist nahezu konstant in den ersten 19 Stdn. (0,064—0,0074) u. etwa doppelt so groß in der 28.—97. Stde., berechnet aus der Rk. 1. Ordnung. Die Zunahme der Konstante ist weit größer, wenn man sie als Rk. 2. Ordnung berechnet. Es dürfte demnach eine Rk. 1. Ordnung vorliegen. Die Polymerisationswärme beträgt 1327,7 g cal. Betriebsmäßig muß die Polymerisation kontinuierlich durchgeführt werden, weil sonst homogene Prodd. nicht zu erhalten sind. Das Gemisch von Vinyl-

chlorid, Aceton u. Katalysator wird kontinuierlich in den entsprechend erwärmten Polymerisator geleitet. Das Gemisch mit 33% Polymerisat — Ausbeute wird in A. geleitet, worin sich das Polymerisat als Pulver ausscheidet. Zur Bereitung von Formmassen wird das Chlorvinylharz bei 70—80° gewalzt u. mit den Zusätzen vermischt. Nach Vermahlen wird das Pulver gepreßt. Pressen ohne Füller: 110—115°, 300 at, Abkühlen auf 50°; Pressen mit Füllmitteln: 130—145°, 400 at. Gut mischbar sind die Chlorvinylharze mit ZnO, Lithopone, Kaolin usw. Zur Plastizierung ist Trikresylphosphat geeignet. Geeignetste Gemische: 1. 100 Harz, 50 Kaolin; 2. 100 Harz, 10 Asbest; 3. 100 Harz, 35 Lithopone. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyslennost organitscheskoi Chimii] 2. 127—35. Aug. 1936.) SCHÖNFELD.

E. E. Woodman, *Preßtechnik*. Allgemeiner Überblick. (Mod. Plastics 14. Nr. 2. 116—20. Okt. 1936. General Plastic Inc.) W. WOLFF.

V. H. Craggs, *Das Pressen mit Vorformlingen*. Die Vorzüge dieser Arbeitsweise. (Mod. Plastics 14. Nr. 2. 128. Okt. 1936.) W. WOLFF.

N. S. Stoddard, *Das Buntpressen und seine Anforderungen*. Besonderer Hinweis auf die Notwendigkeit größter Reinlichkeit. (Mod. Plastics 14. Nr. 2. 220. Okt. 1936. General Electric Co.) W. WOLFF.

John A. Silver und **Charles Boss**, *Vorformung und die dazugehörigen Apparate*. Überblick über das Pillenpressen in der Industrie der plast. Massen. (Mod. Plastics 14. Nr. 2. 122—26. Okt. 1936. J. F. Stokes Machine Co.) W. WOLFF.

J. K. Chowdhury, *Künstliche plastische Massen*. Zusammenfassende Übersicht. (Sci. and Cult. 2. 129—32. 182—86. Sept. 1936. Dacca, Univ.) W. WOLFF.

C. S. Lawrence, *Plastische Massen aus Casein*. Herst., Eigg. u. Verwendung. (Mod. Plastics 14. Nr. 2. 30. 108. Okt. 1936. Amer. Plastics Corp.) W. WOLFF.

—, *Plastische Massen aus Pyroxylin (Nitrocellulose)*. Herst., Verarbeitung u. Verwendung. (Mod. Plastics 14. Nr. 2. 24—25. 94. Okt. 1936.) W. WOLFF.

A. B. Cummins, *Diatomeenerde in plastischen Massen*. Übersicht über die Anforderungen an Diatomeenerde u. ihre Verwendung als Füllstoff. (Mod. Plastics 14. Nr. 2. 57—58. Okt. 1936. Johns-Manville Res. Lab.) W. WOLFF.

M. H. Fischer, *Holzmehl*. Herst., Anforderungen, Verbrauch. (Mod. Plastics 14. Nr. 2. 50. Okt. 1936. Composition Materials Co., Inc.) W. WOLFF.

F. Steinfield, *Baumwollflocken*. Übersicht über ihre Verwendung als Füllstoff. (Mod. Plastics 14. Nr. 2. 62. Okt. 1936.) W. WOLFF.

A. B. Cummins, *Asbest in plastischen Massen*. Übersicht über die Anforderungen an Asbest u. seine Verwendung in plast. Massen. (Mod. Plastics 14. Nr. 2. 50—58. Okt. 1936. Johns-Manville Res. Lab.) W. WOLFF.

Karl Brückel, *Über den Aufbau und die Prüfung von El-Firnis*. Zus. des El-Firnis. Erläuterungen zur Phthalsäurebest.-Methode nach FONROBERT-MÜNCHMEYER (C. 1936. II. 2240). (Farbe u. Lack 1936. 451—52. 16/9.) WILBORN.

A. Ruff und **Mr. A. Krynicki**, *Zur Analyse von Phthalsäure und Phthalaten*. Nach dem Verf. von KAPPELMEIER (C. 1936. I. 1327) wird das Phthalat mit äthylalkoh. KOH verseift u. das gebildete K-Phthalat als $C_8H_4O_4K_2 \cdot C_2H_5OH$ abgeschieden u. bestimmt. Da der Nd. beim Trocknen bei 80—90° durch Alkoholverlust stets Gewichtsabnahme zeigt, wird vorgeschlagen, denselben nach Auswaschen mit Alkohol-Äther (3:1) direkt im Platintiegel zu K_2CO_3 zu verbrennen. Zum Nachweis von Phthalsäure eignet sich die Phenolphthaleinrk., die derart ausgeführt wird, daß man mit Phenol u. einigen Tropfen konz. H_2SO_4 bis zum beginnenden Sieden erhitzt, darauf in W. löst u. mit KOH alkal. macht. Zu langes Erhitzen ist zu vermeiden. (Farben-Ztg. 41. 111. 1/2. 1936.) SCHEIFELE.

A. Kraus, *Der Nachweis von Phthalsäure mit Hilfe der Fluoresceinreaktion*. Die Fluoresceinrk. ist zuverlässig, wenn die Schmelze unter Zusatz von etwas $ZnCl_2$ als Kondensationsmittel ausgeführt wird. Bei Ggw. von Phthalsäure gibt die Schmelze in schwach alkal. W. eine stark hellgelbe (grüne) Fluoreszenzfarbe. Die wss.-neutrale Lsg. gibt unter der Analysenquarzlampe eine starke hellgelbgrüne Lumineszenz. Ein ergänzender Nachweis von Fluorescein ist die Überführung in Eosin. (Farben-Ztg. 41. 111—12. 1/2. 1936.) SCHEIFELE.

C. P. A. Kappelmeier, *Zur Bestimmung der Phthalsäure als Kaliumphthalat*. Erwidern an RUFF u. KRYNICKI, (vgl. vorvorst. Ref.) Die Best. der Phthalsäure als $C_8H_4O_4K_2 \cdot C_2H_5OH$ (vgl. C. 1936. I. 1327) gibt nur dann fehlerhafte Resultate, wenn man längere Zeit bei 80—90° trocknet. Zur Kontrolle kann das Prod. nachträglich in Kaliumsulfat oder Kaliumcarbonat übergeführt werden. Das Kaliumphthalat

eignet sich auch für den qualitativen Nachweis der Phthalsäure als Fluorescein. (Farben-Ztg. 41. 161. 15/2. 1936.)

SCHEIFELE.

New Jersey Zinc Co., New York, N. Y., übert. von: **Robert Kerr Warning**, Palmerton, Pa., V. St. A., *Herstellung von Pigmenten*. Der Dampf eines flüchtigen Metalls wird mit dem Dampf eines anderen Elements der 6. Gruppe des period. Systems als O₂ in Ggw. eines inerten Verdünnungsgases zur Rk. gebracht. Hierfür werden Temp. von 600—935°, zweckmäßig 700°, benutzt. Die abziehenden Gase sollen eine Temp. oberhalb des Taupunktes des zweiten Elements, z. B. S, wie 500° besitzen. Die Gase sollen unter Bewegung aufeinander einwirken. Besonders wird die Herst. von *Zinksulfidpigment* aus Zn u. S beansprucht. (E. P. 454 343 vom 27/12. 1935, ausg. 29/10. 1936. A. Prior. 28/12. 1934.)

NITZE.

Lewis Berger & Sons Ltd., **Leslie Ernest Wakeford** und **Leslie Ely Harris**, London, *Schnell trocknende Öle und Lacke* werden in der Weise erhalten, daß man trocknende Öle oder unter Verwendung von natürlichen oder künstlichen Harzen hergestellte Lacke mit *Phosphortri- oder Phosphorpentachlorid* behandelt. — 1 (Teil) PCl₃ in 10 White Spirit (I) gel., wird zu 200 eines Gemisches aus 100 öllöslichem Kunstharz, 50 Chinaholzöl, 150 geblasenem Leinöl u. 200 I zugegeben, wobei eine Temp. von 150° F einzuhalten ist. (E. P. 447 463 vom 27/1. 1936, ausg. 18/6. 1936.)

SCHWECHTEN.

Henry Hayman Mandle, Closter, N. J., V. St. A., *Pastenförmiger Metallfarbenanstrich*. Er besteht aus Metallflocken, insbesondere Al-Flocken, üblichen filmbildenden Stoffen u. einem fettsauren Salz eines Metalls der 3. Gruppe des period. Systems (weniger als 5% der Metallflocken). Weiterhin sind Lösungsm. u. ein Stoff, der die Entstehung freier Fettsäuren verhindert, z. B. ein Ester einer höheren Fettsäure, vorhanden. Als Lösungsm. sind KW-Stoffe mit einem Kp. zwischen Nonan u. Dodekan (mehr als 25% der Gesamtmenge) genannt. Außerdem kann noch als Zusatz ein Alkalisalz einer aliphat. Säure verwendet werden. (Can. P. 354 050 vom 25/7. 1935, ausg. 12/11. 1935.)

NITZE.

Harold A. Levey, New Orleans, La., V. St. A., *Überzugsmasse (I)*. Einer im wesentlichen aus Celluloseacetat bestehenden I werden als wasserabweisendes Mittel geringe Mengen wachsartiger Stoffe wie natürliche pflanzliche u. tier. Wachse, z. B. Wachs der Wachsmyrte (II), Spermaceti u. oder höhermolekulare Fettsäuren wie Palmitin-, Stearin-, Myristinsäure einverleibt. — Eine geeignete M. besteht z. B. aus 80 (Teilen) Celluloseacetat, 19 I. Phenol-Aldehydharz u. 1 II. (A. P. 2 044 220 vom 27/7. 1931, ausg. 16/6. 1936.)

SCHWECHTEN.

Hans Wieneke, Berncastel, *Reproduktion von zeichnerischen Darstellungen*. Die Zeichnung wird mit Zeichenstiften ausgeführt, die solche Stoffe enthalten oder aus solchen Stoffen bestehen, die bei der Übertragung der Zeichnung auf gefeuchtete Kolloidschichten in diesen durch unmittelbare Gerbwrg. ein Gerbbild erzeugen, von dem nach Einwalzen mit Fettfarbe unmittelbar Abzüge auf Papier oder zunächst Umdrucke auf Stein oder Zn gemacht werden. Geeignete Stoffe für die Kohlenstifte sind z. B. Lsgg. von Chromalaun u. Glycerin oder Gerbsalze des Al oder Tanninverb. (E. P. 448 520 vom 3/1. 1935, ausg. 9/7. 1936.)

GROTE.

Frederic Ardern Rapley, London, *Herstellen von Drucken auf gewachstem Papier*. Das Papier wird nur auf einer Seite mit Wachs überzogen, auf der anderen Seite bedruckt, dann durch Erhitzen das Papier durchsichtig gemacht. (A. P. 2 040 564 vom 7/6. 1933, ausg. 12/5. 1936. E. Prior. 11/6. 1932.)

KITTLER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Arthur N. Parrett**, Milwaukee, Wis., V. St. A., *Asphaltlack*, bestehend aus einem Trockenstoff u. einer Lsg. eines Asphalts (I) mit einem C-Geh. von über 20% u. eines aus einem mehrwertigen Alkohol u. einer mehrbas. Säure erhältlichen Harzes in organ. Lösungsm., wobei auf 40—240 Pfund Harz 100 Pfund I anzuwenden sind. — Das für den Lack benötigte Alkydharz (II) ist aus 0,15 (Teilen) NaOH, 68,26 Leinöl, 7,13 Glycerin, 9,4 Kolophonium u. 15,06 Phthalsäureanhydrid hergestellt. Der Trockenstoff (III) wird durch Umsetzung von 150 Leinölsäuren, 600 Kolophonium, 75 bas. Ferriacetat u. 750,08 Hiflash naphtha hergestellt. 500 I werden bei etwa 600° F geschmolzen, worauf 600 II teilweise der Schmelze zugegeben werden. Nun setzt man 603,42 Kerosin u. 231 Hiflash naphtha u. schließlich 30 III hinzu. Der Lack wird bei Temp. oberhalb 325° F auf Metallgegenstände eingebrannt. (A. P. 2 047 797 vom 4/5. 1931, ausg. 14/7. 1936.)

SCHWECHTEN.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Stephen John Roskosky**, Flint, Mich., V. St. A., *Asphaltlack*, bestehend aus einem Trockenstoff u. einer Lsg. eines Asphalts (I) mit einem C-Geh. über 25% in einem trocknenden Öl u. organ. Lösungsm., wobei auf 40–240 Pfund Öl 100 Pfund I angewandt werden. Der Lack wird bei Temp. von über 325° F auf Metallgegenstände eingebrannt. — 200 (Teile) I werden mit 156 Leinöl bei 600° F verschmolzen. Nun wird die Temp. auf 450° F erniedrigt, worauf 100 Hi-flash naphtha u. 300 Kerosin zugefügt werden. Schließlich werden noch 24 Trockenstoff u. weitere 78 Leinöl zugegeben. (A. P. 2 047 889 vom 3/11. 1931, ausg. 14/7. 1936.)

SCHWECHTEN.

Max Hessenland, Königsberg, **Helmut Kublun**, Gumbinnen, und **Hans Splitter**, Stralsund, *Baumharzgewinnung*. Der Harzfluß wird bei der in üblicher Weise durch Grätenschnitt erfolgenden Baumharzgewinnung dadurch beschleunigt, daß in die Schnitte Chemikalien, z. B. CaCl_2 , K_2CO_3 oder H_2SO_4 eingebracht werden. Dies geschieht vorzugsweise durch Aufsprühen bzw. Aufstäuben. Ist ein Baumschnitt in dieser Weise behandelt, so muß der nächste Schnitt so angebracht werden, daß er außerhalb des Wrkg.-Bereichs der im vorigen Schnitt befindlichen Chemikalien liegt. Dazu 1 Abb. (A. P. 2 053 031 vom 15/11. 1934, ausg. 1/9. 1936. D. Prior. 15/8. 1933.)

EBEN.

Hercules Powder Co., Wilmington, Del., übert. von: **Joseph N. Borglin**, Hattiesburg, Miss., V. St. A., *Verfahren zur Verzögerung der Krystallisation von Kolophonium* (I). Man versetzt eine Lsg. von I in einem organ. Lösungsm. mit organ. Basen (Anilin, Pyridin) oder mit einem Aldehyd (Furfurol) oder mit einer Seife (Na-Stearat, K-Oleat, K-Resinat) in einer Menge von 2–5%. Man kann auch in der Weise vorgehen, daß man einen geringen Teil des I mit Alkalien oder Erdalkalien neutralisiert. Das Ver. eignet sich besonders zur Herst. von Bohrrölen. Man schm. hierzu 40 (Teile) I u. 30 Rohleinöl bei 165° zusammen u. gibt nun zu der erhaltenen Lsg. 30 Kerosin, die 5 Anilin enthalten, hinzu. Dieses Bohrröl zeigt auch bei längerem Stehen keine Neigung zur Krystallisation. (A. P. 2 042 877 vom 12/4. 1928, ausg. 2/6. 1936.)

SCHWECHTEN.

Hercules Powder Co., Wilmington, Del., übert. von: **Joseph N. Borglin**, Wilmington, und **Leavitt N. Bent**, Holly Oak, Del., V. St. A., *Behandlung von Kolophonium*. Die durch die Behandlung von Kolophonium mit Oxyalkylaminen nach dem Verf. des A. P. 1995600; C. 1935. II. 1972 entstehenden Salze sind Oxyabietate, z. B. des Di- u. Triäthanolamins, des Trimethanolamins u. der sich vom Glycerin ableitenden Oxyamine. Ebenso können die Oxyabietate beliebiger Mono-, Di- u. Polyalkylamine auf diese Weise dargestellt werden. (A. P. 2 050 263 vom 19/11. 1931, ausg. 11/8. 1936.)

EBEN.

Hercules Powder Co., Wilmington, Del., übert. von: **Emil Ott**, Elsmere, Del., V. St. A., *Schwefelhaltige Abietylverbindungen*. (Vgl. auch C. 1936. II. 3729. 3730.) Abietylverb., z. B. *Kolophonium* (I), *Abietinsäure* u. ihre Ester, ferner *Abietinol* u. seine Ester, *Abieten* u. die Hydrierungsprod. der genannten Verb., werden halogeniert u. dann mit Metallsalzen von Sulfhydrilverb. organ. wie anorgan. Herkunft zu S-Verb. umgesetzt. Die Rk. findet vorzugsweise in organ. Lösungsm. bei 60–110° im Verhältnis 5:1 der S-Verb. zu den halogenierten Abietylverb. statt. — Z. B. werden *Tetrachlorabietinsäure* mit *Amylnatriummercaptid* in wss. A. oder chloriertes I mit Na-Polysulfid in A. oder mit *Pinenkaliummercaptid* in Bzl. in Ggw. von AlCl_3 umgesetzt. An Stelle der Metallsulfhydrilverb. kann auch H_2S verwendet werden. (A. P. 2 055 727 vom 7/6. 1935, ausg. 29/3. 1936.)

EBEN.

Israel Rosenblum, Jackson Heights, N. Y., V. St. A., *Kunstharze*. Man kondensiert einen mehrwertigen Alkohol [*Glycerin* (I), *Glykol*, *Mannit*] mit einer aliphat. Dicarbonsäure [*Malein-*, *Apfelsäure* (II)] oder ihrem Anhydrid in Ggw. einer anorgan. mehrbas. Säure [*Bor-* (III), *Phosphor-*, *Arsen-*, *Tellursäure*] unter solchen Bedingungen, daß freie OH-Gruppen enthaltende Prodd. gebildet werden, die nun mit organ. Säuren (*Essig-*, *Bernstein-*, *Wein-*, *Benzoe-*, *Phthal-*, *Maleinsäure*), vorzugsweise jedoch mit höhermolekularen Fettsäuren (*Öl-*, *Linol-*, *Linolen-*, *Ricinol-*, *Stearinsäure*) u./oder einem sauren *Kondensationsprod.* (IV), das aus *Phenol*, CH_2O , *Kolophonium* u. einem organ. Metallsalz wie *Zinkabietat* erhältlich ist, zu neutralen Harzen umgesetzt werden. Man kann auch alle Komponenten gleichzeitig kondensieren. 134 (g) II, 31 III, 150 I werden mit 50 IV u. 140 Stearinsäure so lange auf 240° erhitzt, bis sich eine Probe völlig in Toluol löst. Das erhaltene Harz ist mit Nitrocelluloselacken verträglich. (A. P. 2 056 211 vom 12/7. 1930, ausg. 6/10. 1936.)

SCHWECHTEN.

Canadian Industries Ltd., Montreal, Quebec, Canada, übert. von: **Henry L. Plummer**, Philadelphia, und **Leslie F. Stone**, Morton, Pa., V. St. A., *Kunstharze*. Hierzu vgl. A. P. 2 011 908; C. 1936. I. 1127. Nachzutragen ist: Die nach dem Verf. des obigen A. P. behandelten Holzölsäuren werden mit Glycerin bzw. mit einer organ., mehrbas. Säure u. einem mehrwertigen Alkohol weiter erhitzt. (Can. P. 355 615 vom 17/2. 1933, ausg. 28/1. 1936.) DONLE.

American Cyanamid Co., New York City, N. Y., übert. von: **Theodore Franklin Bradley**, Westfield, N. J., V. St. A., *Kunstharz*. Ein mehrwertiger Alkohol (*Glycerin*), eine mehrbas. Säure (*Phthalsäureanhydrid*), *Stearinsäure* (u. *Palmitinsäure*) u. eine ungesätt. Fettsäure (die aus *Cocosnußöl* durch *Hydrolyse* gewonnenen *Fettsäuren*) werden miteinander erhitzt. (Can. P. 355 594 vom 19/4. 1930, ausg. 28/1. 1936.) DONLE.

Compagnie Nationale de Matières Colorantes et Manufactures de Produits Chimiques du Nord Réunies (Etablissement Kuhlmann), Frankreich, *Kunstharzformkörper*. Man stellt eine Form aus dünnem thermoplast. Material her, überzieht die Innenseite der Form mit einer Fl., die das Gießen des Harzes erleichtert, gießt das noch fl. Kunstharz ein, härtet bei mäßiger Temp. u. zerstückelt die Form. — Z. B. kondensiert man 1 Mol Phenol mit 1,5—2,8 Mol wss. CH₂O-Lsg. in Ggw. eines alkal. Katalysators, fällt das Harz mit Milchsäure aus, gießt die abgeschiedene viscose M. in eine Form aus Celluloid oder Celluloseacetat, die mit Paraffinöl, Glycerin o. dgl. überzogen ist u. härtet bei 68—78°. (F. P. 792 026 vom 3/7. 1935, ausg. 21/12. 1935. E. Prior. 4/7. 1934.) SARRE.

Specialty Guild, Inc., Convent, N. J., übert. von: **Gustavus J. Esselen**, Swampscott, Mass., V. St. A., *Färben von Kunstharzgegenständen*. Man behandelt die Oberfläche der Gegenstände mit einem wss. Bad, das ein Erweichungsmittel, ein Vermischungsmittel u. einen in W. l. Farbstoff enthält. — Z. B. taucht man die Gegenstände in ein auf 100° erhitztes Bad aus 270 g W., 450 g Glycerin, 180 g Phenol u. 0,1 g Methyleneblau. (A. P. 2 022 710 vom 29/12. 1933, ausg. 3/12. 1935.) SARRE.

General Motors Corp., Detroit, Mich., übert. von: **Louis W. Murray** und **Ralph L. Seabury**, Anderson, Ind., V. St. A., *Mischen von Harzen mit anderen Stoffen*. Gepulverte Phenolaldehydharze (I) u. faserige, pulverförmige oder körnige Stoffe, wie Graphit (II), Holzmehl, Asbest, Metallpulver werden mit Kalkwasser, NaOH- oder Sodalsg. zu einer dicken Paste angemacht, wobei die Harzteilechen an der Oberfläche erweichen. Hierauf wird filtriert, gewaschen u. getrocknet. Das Verf. dient in erster Linie zur Herst. von Bürsten für elektr. Maschinen. Eine hierfür geeignete Mischung setzt sich aus 88 (Teilen) II, 10 I u. 2 CaO zusammen. (A. P. 2 042 679 vom 29/5. 1930, ausg. 2/6. 1936.) SCHWECHTEN.

G. S. Petrow und **E. A. Pogrebetzki**, U. S. S. R., *Preßmassen*. Mineral. oder organ. Füllstoffe werden mit einer wss. oder alkoh. Lsg. von Dimethylharnstoff unter Zusatz von 1—10% Ammoniumseifen imprägniert, getrocknet u. in üblicher Weise gepreßt. (Russ. P. 47 816 vom 8/10. 1935, ausg. 31/7. 1936.) RICHTER.

Electric & Musical Industries Ltd., Middlesex, übert. von: **Samuel Whyte**, Redhill, England, *Sprechmaschinenplatte*. Vgl. E. P. 362 445; C. 1932. I. 1851. Nachzutragen: 250 g Resorcin u. 200 g HCHO-Lsg. 40%ig, werden 1 Stde. auf 70° erwärmt. Dann gibt man je 40 g Glycerin u. Silicapulver, 4 Ruß u. 14 Seife zu, trocknet, pulvert u. verpreßt die M. (A. P. 2 028 854 vom 22/8. 1931, ausg. 28/1. 1936. E. Prior. 26/8. 1930.) ALTPETER.

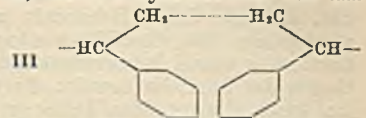
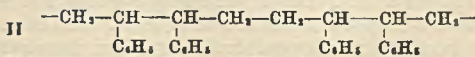
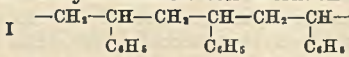
XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

R. Houwink, *Die Struktur der Kautschukmakromoleküle in Beziehung zu den elastischen Eigenschaften des Kautschuks*. Existenz u. Form der Makromoleküle im Kautschuk (STAUDINGER). Elast. Eigg. des Kautschuks. Überblick über die Theorien der Elastizität des Kautschuks. Vfr. befürwortet eine kombinierte HOCK-MACK-MEYER-Theorie. (India Rubber J. 92. Nr. 14. 15—24. 3/10. 1936. Eindhoven, Holl.) KERN.

—, *Die Herstellung von Gummimischungen*. IV. V. VI. (III. vgl. C. 1936. II. 3211.) Patentgummi, Bälle, Lateximprägnierung usw. (Brit. Plastics moulded Products Trader 7. 453—55. 8. 119—22. 179—80. Sept. 1936.) RIEBL.

Thomas Midgley jr., **Albert L. Henne** und **Henry M. Leicester**, *Natürlicher und synthetischer Kautschuk*. XVI. *Die Struktur des Polystyrols*. (XV. vgl. C. 1936. II. 548.) STAUDINGER u. Mitarbeiter (C. 1932. II. 1903. 1934. II. 1434. 1935. II. 827) formulieren die Polystyrolkette auf Grund der Ergebnisse der therm. Zers. nach I u.

lehnen die unsymm. Formel II ab. Vff. bestätigen die experimentellen Befunde STAUDINGERS, bezweifeln aber die Richtigkeit der Formulierung I. Schnelle Zers. von Polystyrol ergibt hohe Ausbeuten an monomerem Styrol, langsame Zers. liefert die von STAUDINGER gefundenen Prodd. Distyrol, Tristyrol, daneben kleine Mengen von Diphenylbuten u. Diphenylpropan; diese Zers.-Prodd. sind komplizierte Mischungen u. geben bei weiterer therm. Zers. wenig monomeres Styrol. Die Anschauungen von MACK (C. 1935. I. 3531) über die Strukturabhängigkeit der Elastizität von natürlichem u. synthet. Kautschuk sprechen beim Polystyrol für Formel II. Eine Entscheidung glauben Vff. dadurch zu erreichen, daß sie die Polymerisation des Styrols bei der dimeren Stufe durch nascierenden H aus Na u. A. zu stoppen versuchen (C. 1930. II. 1292). Hierbei entstehen 75% Äthylbenzol u. 25% 1,4-Diphenylbutan. Als Zwischenstufe der Polymerisation soll hiernach III auftreten, durch Polymerisation von III



Polystyrol der Formel II entstehen. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1961—63. 9/10. 1936. Columbus, Ohio, State Univ.)

KERN.

W. P. Krause, K. N. Tscharskaja und W. W. Kortschmarek, *Über die Polymerisation von Piperylen*. (Vgl. HARRIES u. SCHÖNBERG, Liebigs Ann. Chem. 395 [1913]. 253.) Untersucht wurde die Möglichkeit der Kautschuksynthese aus Piperylen; hierzu wurde der Polymerisationsverlauf des Piperylens bei 60, 100, 125—130 u. 150° bestimmt, wobei Kurven erhalten wurden, welche den bei der Polymerisation von Isopren u. Diisopropenyl erhaltenen analog sind. Der Verlauf entspricht am ehesten der Rk.-Gleichung zweiter Ordnung. Bei 60° fallen die Werte der Rk.-Geschwindigkeitskonstanten, berechnet nach $K = 1/t \cdot [x/a(a-x)]$ mit Zunahme von x ; bei 100° sind sie ziemlich konstant u. bei 150° nehmen sie schwach zu bei Zunahme von x mit der Zeit. Mittlere Werte für K : $K_{60} = 1,52 \cdot 10^{-6}$; $K_{100} = 50,4 \cdot 10^{-6}$; $K_{150} = 1481,2 \cdot 10^{-6}$. Der Temp.-Koeff. pro 10° beträgt bei 60—100° 2,4, bei 100—150° 1,97. Der Verhältnis Dimeres : Polymeres ist für die gegebene Temp. konstant; es nimmt zu mit der Temp. Die Mittelwerte für dieses Verhältnis betragen bei 60° 1,18, bei 100° 1,48, bei 150° 3,55. Die Polymerisationskonstanten des Dimeren (K_{dim}) u. Polymeren (K_{polym}) betragen: Bei 60° $K_{\text{dim}} = 0,824 \cdot 10^{-6}$, $K_{\text{polym}} = 0,696 \cdot 10^{-6}$; bei 100° $K_{\text{dim}} = 30,1 \cdot 10^{-6}$, $K_{\text{polym}} = 20,3 \cdot 10^{-6}$; bei 150° $K_{\text{dim}} = 1153 \cdot 10^{-6}$, $K_{\text{polym}} = 328 \cdot 10^{-6}$. Die Beziehung der \log der Geschwindigkeiten der bimolekularen Rk. von $11/T \cdot 10^{-6}$ wird durch 3 Gerade dargestellt, so daß die Formel von ARRHENIUS

$$E = 4,571 (\log K_2 - \log K_1) T_1 \cdot T_2 / T_2 - T_1$$

(E = Aktivierungsenergie, K_2 u. K_1 Rk.-Geschwindigkeitskonstanten) auf den Polymerisationsverlauf des Piperylens anwendbar ist. E des Piperylens wurde für Bldg. der Dimeren zu $E_{\text{dim}} = 22533$ cal., für das Polymere zu $E_{\text{polym}} = 19128$ cal. berechnet. Die Polymerisation oder Bldg.-Geschwindigkeit des Dimeren kann durch Katalysatoren beschleunigt werden, in Übereinstimmung mit dem LEBEDEV-Schema: Dimeres \leftarrow Monomeres \rightarrow Polymeres. Reaktionsbeschleunigend im rechten Teil des Schemas wirkt vor allem Luft-O₂. Die Polymerisationsgeschwindigkeit, berechnet nach der Rk.-Gleichung 2. Ordnung, nimmt bei 100° in Ggw. von Luft ab mit der „Tiefe“ der Rk.; sie beträgt bei 21% Polymerisation $93,4 \cdot 10^{-6}$, bei 60,8% Polymerisation $67,3 \cdot 10^{-6}$, im Mittel $87,75 \cdot 10^{-6}$, in N₂-Atmosphäre nur $50,4 \cdot 10^{-6}$. Das Verhältnis Dimeres : Polymeres ist in diesem Falle viel kleiner (0,8) als in N₂ (1,48). Analoge Wrkg. haben oxydiertes Terpentinöl, Benzoylperoxyd u. Diazoaminobenzol. Die katalyt. Wrkg. des Benzoylperoxyds u. Diazoaminobenzols zeigt sich auch bei Raumtemp., die Polymerisation erfolgt 4—5-mal schneller als ohne die Katalysatoren in N₂; bei so niedrigen Temp. entsteht vorwiegend das Polymere, das Dimere fehlt prakt. Von Einfluß ist die Reinheit der Katalysatoren. Ein Zusatz von 6% Cu-Naphtenat, vorbehandelt mit PAe., beeinflusst nicht die Polymerisationsgeschwindigkeit der Piperylens, steigert aber das Verhältnis Dimeres : Polymeres im Vergleich zu den Verss. in N₂. Bei 100° ist dieses Verhältnis = 30 statt sonst 1,48. Nicht mit PAe. vorbehandeltes Naphtenat hat viel geringere Wrkg.; das Verhältnis beträgt in Ggw. von 5% Naphtenat bei 150° 7,0 gegen 3,5 in N₂. Die genannten Katalysatoren eignen sich wenig zur Überführung des Piperylens in Kautschuk. SnCl₄ u. AlCl₃ polymerisieren Piperylen sehr schnell bereits bei Raumtemp. Je nach der Katalysatormenge

u. Vers.-Bedingung erhält man kautschukartige oder feste Polymerisate (Dimeres entsteht nicht). Die in Ggw. von SnCl_4 gebildeten Polymeren sind restlos l. in den üblichen Lösungsm. Das AlCl_3 -Polymerisat enthält höhere % unl. Formen. Na polymerisiert Piperylen verhältnismäßig langsam. In Ggw. von 2,5% Na wird die Viscosität des Piperylens erst nach 10—15 Tagen merklich erhöht; der Vorgang ist nach einigen Monaten beendet u. hängt von der Menge u. Oberfläche des Na ab. Das Polymerisationsprod. ist kautschukartig. Bei 60° ist der Rk.-Verlauf rascher, in 2 bis 5 Tagen erhält man ein klebriges Polymeres, bei geringer Dimerenbildung. Das Polymere ist nach Behandeln mit A. oder W. hellgelb, l. in Ä. u. wird mit A. als ein hellgelber Kautschuk ausgefällt. Durch aktivierten Ton wird Piperylen bereits bei Raumtemp. in wenigen Tagen restlos polymerisiert; die Polymerisate werden vom Ton adsorbiert u. das Polymerisat läßt sich mit Ä. daraus extrahieren; es stellt eine gelbe, viscosa Fl. dar, die sich durch Behandeln mit A. in hochmolekulare, kautschukartige Prodd. verwandeln läßt; ihre Hauptmenge sd. bei 0,5 mm Hg oberhalb 127°. Das Dimere dürfte aus einem Isomerengemisch, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, bestehen. Die Hydrierung engerer Fraktionen des Dimeren beweist die Ggw. von 2 Doppelbindungen, also cycl. Struktur. Im frisch dargestellten Dimeren fehlen konjugierte Doppelbindungen; bei längerer Lufteinw. verdichtet es sich. Mit zunehmender Temp. der Polymerisation nimmt die Viscosität der Lsgg. der Polymeren ab, d. h. ihr Mol.-Gew. nimmt ab. Diese Ergebnisse wurden auch kryoskop. bestätigt. Die nach beiden Methoden errechneten Mol.-Geww. sind verschieden u. nur bei den niedrigermolekularen Prodd. besser übereinstimmend. So wurde für das Al_2O_3 -Polymere das Mol.-Gew. 1413 u. 1563 erhalten, entsprechend $(\text{C}_5\text{H}_8)_{20}$ u. $(\text{C}_5\text{H}_8)_{23}$. Relativ niedriges Mol.-Gew. ist für die rohen Polymerisate, erhalten in Ggw. von aktiviertem Ton, charakterist.; durch fraktionierte Fällung mit A. erhält man aber Fraktionen mit Eigg. des Kautschuks. Niederes Mol.-Gew. hat auch das Na-Polymerisationsprod. von 60°; dagegen ist der bei Raumtemp. erhaltene Na-Piperylenkautschuk höhermolekular u. enthält unl. Anteile. Die Mol.-Größe der verschiedenen Polymeren schwankt zwischen $(\text{C}_5\text{H}_8)_3$ u. $(\text{C}_5\text{H}_8)_{350}$. $(\text{C}_5\text{H}_8)_3$ entspricht die niedrigste Fraktion der Al_2O_3 -Polymeren. $(\text{C}_5\text{H}_8)_{350}$ entspricht die l. Form des bei 60° erhaltenen Polymeren u. die l. Form des bei Raumtemp. erhaltenen Piperylenkautschuks. Die kautschukartigen Piperylenpolymerisationsprodd. unterscheiden sich voneinander u. von den entsprechenden Divinylpolymeren. So ist der bei Raumtemp. erhaltene Na-Piperylenkautschuk flüssiger u. klebriger als das Prod. aus Divinyl. Weit höheres Mol.-Gew. haben die AlCl_3 - u. SnCl_4 -Polymerisate. Nach den Vers. wird sich Piperylen in Kautschuk befriedigender Eigg. überführen lassen; für die Polymerisation sind besonders geeignet AlCl_3 , SnCl_4 , SbCl_5 . (Synthet. Kautschuk [russ.: Ssintetitscheski Kautschuk] 5. Nr. 7/8. 3—19. Juli/Aug. 1936.) SCHÖNFELD.

A. M. Kublitzki, *Polymerisation von Divinyl unter der Einwirkung von Licht*. Vorl. Mitt. Bei Bestrahlung in Quarz- u. Glasampullen mit dem Funkenlicht zwischen Cd-Elektroden u. der Quarz-Hg-Lampe wird Divinyl polymerisiert. Nach 20-std. Bestrahlung wurde in der Quarzampulle an der dem Funkenlicht zugekehrten Seite Bldg. einer unl. Schicht beobachtet. In der Glasampulle war die Polymerisation schwächer. Zur Photopolymerisation des Divinyls ist das Licht des äußersten Ultraviolett notwendig entsprechend Wellenlängen kürzer als $\lambda = 230 \text{ m}\mu$. (Synthet. Kautschuk [russ.: Ssintetitscheski Kautschuk] 5. Nr. 7/8. 30—32. Juli/Aug. 1936.) SCHÖNFELD.

W. Kaschin, *Die dielektrischen Eigenschaften des Ebonits aus SK*. Die Spannung, die bei der Oberflächenentladung eintritt, beträgt für Ebonite aus NK oder gewaschenem u. ungewaschenem SK (Na-Butadienkautschuk) sowohl bei Raumtemp. wie bei höherer Luftfeuchtigkeit etwa 11,5 kV (bei einem Elektrodenabstand von 1 cm); sie ist nicht abhängig von der Menge der Beschleuniger. Bei Luftverdünnung unter 500 mm Hg wird die Durchschlagsspannung für SK-Ebonite etwas niedriger als für NK-Ebonite. Bei Verringerung der Alkalität des SK (Auswaschen) steigert sich der dielekt. Widerstand; er verdoppelt sich z. B. bei Senkung der Alkalität von 1,62% auf 0,26%. Ohne Beschleuniger nimmt der dielekt. Widerstand von NK mit der Vulkanisationsdauer zu, bei SK ab. Bei Zusatz von Beschleunigern zu NK verschwindet die Abhängigkeit der Durchschlagsspannung von der Vulkanisationsdauer. Bei SK-Eboniten wird die Abhängigkeit der dielekt. Festigkeit von der Vulkanisationsdauer gestört bei Ggw. von Beschleunigern, es bleibt aber eine Tendenz zur Erniedrigung der Festigkeit zurück. Die dielekt. Festigkeit von NK- u. ungewaschenem SK-Ebonit nimmt zu mit der Menge des Beschleunigers (Diphenylguanidin). Bei Zusatz von

3 $\frac{1}{2}$ % Beschleuniger (vom Kautschuk) nimmt die dielekt. Festigkeit zu: bei NK um 20%, bei SK um 56%; bei gewaschenem SK besteht diese Beziehung nicht. Die Erniedrigung der dielekt. Festigkeit bei Erhöhung der Temp. von 20° auf 70° beträgt bei NK etwa 6%, bei gewaschenem SK 15%, während sich ungewaschener SK-Ebonit verschieden verhält. Die höchsten Durchschlagswerte, welche bei Änderung der Beschleunigermenge u. des Auswaschgrades beobachtet wurden, betragen: für ungewaschenen SK 23,2 kW/mm, für gewaschenen 31,5 kW/mm. Für NK-Ebonit war der höchste Wert ohne Beschleuniger 35,7 kW/mm, mit Beschleuniger 42,7. (J. Rubber Ind. [russ.: Shurnal resinowoi Promyschlennosti] 1936. 785—92. Juli.) SCHÖNFELD.

N. M. Petropawlowski, *Elektrostatische Ladungen bei der SK-Fabrikation und die Maßnahmen zu ihrer Bekämpfung*. Über Maßnahmen zur Verhinderung der Funkenbildung. (Synthet. Kautschuk [russ.: Ssintetitscheski Kautschuk] 5. Nr. 7/8. 42—47. Juli/Aug. 1936.) SCHÖNFELD.

T. F. Tschernjakowskaja, *Feststellung der Möglichkeit der gemeinsamen Lagerung von Alkohol und Aldehyd*. Um die Ursache der Aldehydverluste der Regenerationsabteilungen in SK-Fabriken zu finden, wurde das Verh. von A.-Aldehydgemischen beim Lagern für sich u. in Ggw. von Fe₂O₃ (Rost), sowie des LEBEDEW-Katalysators untersucht. In Ggw. von Fe₂O₃ ändert sich die Aldehydkonz. bei längerem Erhitzen im Gemisch mit A. nicht; in Ggw. des LEBEDEW-Kontaktes findet Abnahme der Aldehydkonz. u. Verharzung statt. In den Prodd. der SK-Erzeugung (Kondensat, Spritregenerat, Äther-KW-stoffe) wurden Acetale nachgewiesen. Bei der Aldehydbest. im Kondensat oder anderen A.-Aldehydgemischen mit NH₄OH·HCl wird der freie u. als Acetal gebundene Aldehyd erfaßt. Bei der Aldehydbest. in in W. wl. Prodd. (höhere Alkohole, Äther-KW-stoffe) wird nur ein Teil des gebundenen Aldehyds mitbestimmt, wegen der geringen Löslichkeit des Acetals in der wss. Schicht. (Synthet. Kautschuk [russ.: Ssintetitscheski Kautschuk] 5. Nr. 7/8. 32—35. Juli/Aug. 1936.) SCHÖNFELD.

United States Rubber Co., New York, V. St. A., *Aufrahmen von Kautschukmilch*. Die Aufrahmung wird vorgenommen mit dem wss. Auszug der Samen von Pflanzen der Klassen Eucasalpinae u. Poinciana, wie *Caesalpinia Pulcherrima Sw.* u. *Poinciana Regia*. (E. P. 448 203 vom 3/12. 1934, ausg. 2/7. 1936.) OVERBECK.

United States Rubber Co., New York, V. St. A., *Aufrahmen von Kautschukmilch*. Die Aufrahmung wird vorgenommen mit dem wss. Auszug der Samen von Pflanzen der Klasse Cassia, wie *Cassia Javanica L.* oder *Cassia Occidentalis L.* (E. P. 448 244 vom 3/12. 1934, ausg. 2/7. 1936. Holl. Prior. 31/1. 1934.) OVERBECK.

United States Rubber Co., New York, V. St. A., *Aufrahmen von Kautschukmilch*. Die Aufrahmung wird vorgenommen mit dem wss. Auszug der Samen von Pflanzen der Klasse Amorphophallus, wie *Amorphophallus Riveri varietas Konjac*. (E. P. 448 245 vom 3/12. 1934, ausg. 2/7. 1936. Holl. Prior. 31/1. 1934.) OVERBECK.

Algemeene Vereeniging van Rubberplanters ter Oostkust van Sumatra, Medan, *Konzentrieren von Kautschukmilch*. Kautschukmilch wird, gegebenenfalls unter Zusatz eines Schutzkoll., wie K-, Na- oder NH₄-Seife, Saponin, Eiweiß oder Resinaten, u. eines Antikoagulationsmittels, wie NH₄OH, Na₂CO₃, Na₂SO₃, KOH, NaOH, N-Phosphat, Na-Salicylat oder HCHO, durch Zusatz von HCHO, Tannin, Phosphorwolframsäure oder durch eine kurze Dampfbehandlung dehydratisiert, wodurch eine Teilchenvergrößerung herbeigeführt wird. Die so vorbehandelte Kautschukmilch wird in bekannter Weise durch Zentrifugieren konz. Vulkanisier- u. Alterungsschutzmittel können zugesetzt werden. Das Konzentrat kann unter Zerstäuben getrocknet werden. — In einem Beispiel wird aus einer 36,6%ig Kautschukmilch mit 0,53% N-Geh. ein 64,7%ig. Rahm mit 0,32% N u. ein 5,2%ig. Serum mit 1,7% N erhalten. (Holl. P. 38 676 vom 22/12. 1928, ausg. 15/8. 1936.) OVERBECK.

Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M., *Verbessern von Kautschukmilch*. 5 kg ammoniakal. Kautschukmilch mit 35% Kautschukgeh. wird mit 1,5% Kaliolateat (berechnet nach dem Kautschukgeh.) im Autoklaven während 2 Stdn. auf 140° erhitzt. Dieser so behandelten Kautschukmilch gibt man nach dem Erkalten 1% ZnO, 2,5% kolloiden S, 85% BaSO₄ u. 1% Vulkasit (Cyclohexyläthylamindithiocarbamin) in wss. Lsg. zu (berechnet nach dem Kautschukgeh.). Das erhaltene Gemisch eignet sich als Eintauchfl. Die Vulkanisate werden an der Luft 60 Min. lang auf 100° erhitzt. (Tschechosl. P. 51 124 vom 19/3. 1932, ausg. 25/4. 1935. D. Prior. 17/2. 1932.) KAUTZ.

Heveatex Corp., Melrose, Mass., V. St. A., *Mischverfahren*. Kautschukfüllstoffe, Farbstoffe, Vulkanisationsmittel oder Alterungsschutzmittel werden in bekannter Weise in Kautschukmilch eingemischt. Diese Kautschukmilchmischung wird in gleichfalls bekannter Weise ausgeflockt, entwässert u. unter Zerkleinerung zu einem Pulver getrocknet. Das Pulver wird auf der Walze in Kautschuk eingemischt u. diese Mischung in üblicher Weise als Vormischung verwendet. (E. P. 449 165 vom 18/12. 1934, ausg. 23/7. 1936. A. Prior. 27/6. 1934.)

OVERBECK.

Herbert Lindemann, Berlin-Lichterfelde, *Vulkanisierung von Schwammgummi*. dad. gek., daß man den Kautschuk mit ungesätt. Fettsäuren vermengt u. das Gemisch längere Zeit, z. B. 24—48 Stdn., bei gewöhnlicher Temp. stehen läßt, wonach dann die letzten Vulkanisierungszusätze zugegeben werden u. das Prod. auf bekannte Art zu Schwammgummi weiter verarbeitet wird. Es können auch geringe Mengen A. zugegeben werden. Beispiel: Zu 20 kg Kautschuk setzt man 0,5 kg Ölsäure u. nach etwa 48 Stdn. folgendes Gemisch zu: 1,5 kg ZnO, 1,0 kg S, 20,0 Kreide, 1,0 MgO, 0,08 Diphenylguanidin als Aktivator, 2,0 Titanweiß, 4,0 Vaselineöl, 4,0 20%ig. (NH₄)₂CO₃-Lsg., 0,05 A. u. Farbstoffe nach Belieben. (Tschechosl. P. 51 554 vom 2/12. 1932, ausg. 10/6. 1935.)

KAUTZ.

International Latex Processes Ltd., Guernsey, *Herstellung von porösen Kautschukbahnen*. In Weiterentw. des Verf. des E. P. 416 077 (C. 1935. I. 2271) wird in die Öffnung zwischen zwei sich bewegenden Walzen oder endlosen Bändern, die erwärmt oder mit einem Koagulationsmittel versehen sein können, eine in bekannter Weise zu Schaum verarbeitete Kautschukmilchmischung gebracht, wobei diese beim Durchgang zwischen den beiden sich bewegenden Flächen von außen nach innen koaguliert. Mit der Mischung kann auch eine Gevebebahn getränkt werden, oder sie kann auf die Rückseite von z. B. Teppichen aufgestrichen werden, worauf das so kautschukierte Gewebe zwischen die sich bewegenden Flächen gebracht wird. (E. P. 448 132 vom 6/12. 1934, ausg. 2/7. 1936.)

OVERBECK.

Marathon Paper Mills Co., Rothschild, Wis., übert. von: **Allen Abrams** und **Charley L. Wagner**, Wausau, Wis., V. St. A., *Überzugsmasse*, bestehend aus einer Lsg. von 6—30% Kautschuk oder wenigstens 40% Guttapercha in Wachs (Paraffin-, Bienenwachs, Walrat; weniger geeignet ist Carnauba-, Candelilawachs). Harzartige Stoffe, Petroleumöle, Vaseline können der M. zugesetzt werden. Geringe Mengen von Vulkanisiermitteln (Mercaptobenzothiazol, SCl₂) verringern die Viscosität, Al-Stearat erhöht die Viscosität der M., Alterungsschutzmittel für Kautschuk sind ohne Wrkg. Die M. kann auf Platten oder Filme oder Überzüge verarbeitet werden, die beim Erwärmen aneinander oder an Papier oder Metallfolien kleben u. als Siegelmasse dienen können. (A. P. 2 054 112 vom 16/10. 1933, ausg. 15/9. 1936.)

PANKOW.

Marathon Paper Mills Co., Rothschild, Wis., übert. von: **Allen Abrams** und **Charley L. Wagner**, Wausau, Wis., V. St. A., *Herstellung biegsamer selbsttragender Filme und Folien* aus Lsgg. von Kautschuk, Guttapercha, Balata oder Vispronal (ein Polymerisationsprod. aus den ungesätt. gasförmigen Crack-KW-stoffen des Erdöls) in Wachs oder Asphalt (vgl. A. P. 2 054 112; vorst. Ref.). Pigmente (Al-Pulver, S, Na-Salicylat, -Benzoat, p,p'-Dioxydiphenylcyclohexan) werden direkt in das Wachs eingemischt, andere nicht so gut mischbare Stoffe (Farbstoffe) werden in eine Wachsvormischung (master batch) eingemischt, während solche Stoffe, wie TiO₂, ZnO, Vulkanisationsbeschleuniger, Hydrochinon, Di-β-naphthyl-p-phenylendiamin zunächst in eine Kautschuk-Wachsvormischung eingemischt werden. Der Kautschuk kann vulkanisiert werden, wozu zweckmäßig Ultrabeschleuniger verwendet werden. Solche vulkanisierten Filme besitzen die Fähigkeit der unvulkanisierten, an Papier u. a. zu kleben, nicht mehr. Durch Zusatz von Kolophonium kann ihre Klebrigkeit, durch Zusatz hydrierter vegetabil. Öle, wie Baumwollsamölen, Glanz u. Härte erhöht werden. Durch längeres Erhitzen u./oder Röhren beim Lösen des Kautschuks usw. in dem Wachs oder Asphalt wird die Viscosität u. damit die Festigkeit des Endprod. herabgesetzt. Zur Herst. der Folien läßt man die M. zwischen h. Walzen oder unter einem elektr. geheizten Streichmesser, durch einen Kalender laufen oder preßt sie durch eine Düse. Verwendung als Verpackungsmaterial. (A. P. 2 054 114 vom 16/9. 1935, ausg. 15/9. 1936.)

PANKOW.

Marathon Paper Mills Co., Rothschild, Wis., übert. von: **Allen Abrams**, **Charley L. Wagner** und **George W. Forcey**, Wausau, Wis., V. St. A., *Verwendung von Wachskautschuklösungen* gemäß A. P. 2 054 114; vgl. vorst. Ref., zum Überziehen oder Verkleben von Papier oder Gewebe oder auch als thermoplast. Verschlusmaterial. (A. P. 2 054 115 vom 16/9. 1935, ausg. 15/9. 1936.)

PANKOW.

Dante Menapace, Mailand, Italien, *Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Kautschukabfällen oder Alggummi*. Kautschukabfälle oder gebrauchte Gummiwaren werden in einer eisernen Retorte bei Temp. von 180—300° einer trockenen Dest. unterworfen. Man erhält aus den im wesentlichen aus Isopren, Cumol, Dipenten, Thiophen, Mercaptan u. anderen S-Verbb., bestehenden Prodd. durch Fraktionierung etwa 35% Bzn., das dem Erdölbenzin gleicht, 25% Terpentinöl, das dem Destillat aus Pinien ähnelt, 10% Medizinöl, das für Behandlung von Hautkrankheiten, wie Krätze, verwendet werden kann, 10% Spaltgas u. 5 Koks, der als Entfärbungskohle verwendbar ist. (It. P. 293 955 vom 8/11. 1930.) J. SCHMIDT.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **Joseph Grange Moore**, Runcorn, Cheshire, England, *Stabilisieren von Chlorkautschuk* mit mindestens 65% gebundenem Cl durch längeres (1 u. mehr Tage) Erhitzen auf 110—145°, zweckmäßig 135—140°. Die Ggw. von Fe- oder Cu-Salzen ist zu vermeiden, wenn auch geringe Beträge dieser Salze oder von Antichlor nicht schaden. (E. P. 454 576 vom 2/4. 1935, ausg. 29/10. 1936.) PANKOW.

Francis J. J. van Cant, Johore, Straits Settlements, *Herstellung von synthetischem Kautschuk*. Man behandelt KW-stoffe der Terpengruppe wie Isopren (I), Camphen, Pinen mit Kautschukmilch (II). — 100 (Teile) I werden in 50 W. mit 5 Tragant emulgiert, 100 II zugesetzt u. 5 Min. stark gerührt. Man koaguliert durch allmählichen Zusatz von HCl u. walzt das Koagulat. (A. P. 2 046 662 vom 9/6. 1934, ausg. 7/7. 1936.) PANKOW.

Boston Blacking Co (Frankreich), Frankreich, Seine-et-Oise, *Geruchlosmachen von polymeren Butadienhalogeniden*, insbesondere Dupren durch Extrahieren mit geeigneten Lösungsm., wie aliphat., einwertigen Alkoholen (z. B. A.), fl., aliphat., gesätt. oder ungesätt. KW-stoffen, Äther, PÄe., Naphtha, cycl., gesätt. KW-stoffen oder ihren Derivv. Das Dupren wird hierzu zu dünnen Platten ausgewalzt oder nach Abkühlen mit fester CO₂ zerkleinert. (F. P. 797 084 vom 30/10. 1935, ausg. 20/4. 1936. A. Prior. 3/12. 1934.) PANKOW.

XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

B. Schmidt, *Von der Rosenölgewinnung*. Kurze Übersicht. (Pharmaz. Ztg. 81. 902. 2/9. 1936. Leipzig.) DEGNER.

A. Lendle, *Hautbräunung und Sonnenbrandschutz*. Übersicht über die wissenschaftliche Grundlage des Sonnenbrandschutzes durch Cremes mit Filterstoffen. Vorschritt für ein solches: Almeccerin 400, W. 600, fl. Paraffin 100, Borax, Zuckersirup ää 10, Cetylalkohol 20, Methylumbelliferon 11. (Pharmaz. Ztg. 81. 903—04. 2/9. 1936. Berlin, Chem. Fabrik Tempelhof.) DEGNER.

Anselm Bohanes, *Modifikation der Methode von Thorpe zur Alkoholbestimmung in Essenzen und Riechwässern*. Modifikation der Methode von THORPE u. HOLMES. 50—100 cem Fl., abpipettiert bei 15°, werden nach Verdünnen mit 200 cem W. dest. mit einem Zweikugelaufsatz. Der A.-Geh. des Destillats wird durch Schütteln mit 25%_{ig}. NaNO₃-Lsg. (Schütteln im graduierten Zylinder) annähernd ermittelt. Das Destillat wird in einem 3-fachen (Dreikugel-) Tropftrichter aufgefangen. In diesem wird das Destillat aufeinanderfolgend mit PÄe. ausgeschüttelt u. die Lsg. mit Salzlsg. ausgewaschen. Der A.-Geh. wird dann durch Dest. bestimmt. (Chem. Obzor 11. 186—87. 1936.) SCHÖNFELD.

Soc. des Usines chimiques Rhone-Poulenc, Frankreich (Seine), *Herstellung cyclischer Ester*. Vgl. F. P. 768 807; C. 1934. II. 3858. Nachzutragen ist, daß die Dest. der linearen Polyester im Vakuum, z. B. des linearen Polyesters der *ω*-Oxydecan-säure bei 270° u. 1 mm, in Ggw. von Chloriden, Nitraten, Carbonaten oder Oxyden der zweiwertigen Metalle Mg, Mn, Fe, Co, Sn oder von Mg-Pulver, z. B. von 1% SnCl₂ während 4½ Stdn., vorgenommen wird. Auf diese Weise sind erhältlich das *Succinat des Äthylens* [Dimeres (I), F. 131°], des *Trimethylens* [Monomeres (II), F. 81°, Kp.₂ 94 bis 100°, I, F. 138°], des *Tetramethylens* (II, fl., Kp.₂ 95—96°, I, F. 121°), des *Pentamethylens* (II, fl., Kp.₁ 88—89°, I, F. 87°), des *Hexamethylens* (II, fl., Kp.₂ 108—110°, I, F. 110°), des *Heptamethylens* (II, F. 49°, Kp.₁₋₂ 116—118°, I, F. 86°), des *Octamethylens* (II, F. 71°, I, F. 109°), des *Nonamethylens* (II, F. 71°), des *Dekamethylens* (II, F. 58°, Kp.₂ 135—140°), des *Dodekamethylens* (II, fl., Kp.₂ 156—159°), des *Tridekamethylens* (II, fl., Kp.₁₋₂ 154°), des *Octadekamethylens* (II, fl., Kp.₂ 199—201°), das

Glutarat des Dekamethylens (II, fl., Kp.₂ 136—139°), das *Adipat des Hexamethylens* (II, F. 70°, Kp.₂ 117°), des *Triäthylenglykols* (II, F. 59°, Kp.₂ 162°), des *Nonamethylens* (II, fl., Kp.₂ 144—146°), das *Suberat des Heptamethylens* (II, F. 47°, Kp.₂ 158—160°), das *Azelat des Äthylens* (II, F. 52°, I, F. 145°), des *Tetramethylens* (II, fl., Kp.₂ 123 bis 134°), des *Hexamethylens* (II, F. 59°), das *Sebacinat des Trimethylens* (II, fl., Kp.₂ 130—133°), des *Tetramethylens* (II, fl., Kp.₂ 136—138°), des *Pentamethylens* (II, F. 37°), Kp.₁₋₂ 159—160°), des *Hexamethylens* (II, F. 47°), des *Diäthylenglykols* (II, fl., Kp.₂ 156—157°), das *Dekamethylendicarboxylat des Äthylens* (II, fl., Kp.₂ 139 bis 141°), das *Brassyat des Äthylens* (II, fl., Kp.₂ 139—142°), *Ocladecandicat* (? d. Ref.) des *Dekamethylens* (II, F. 60°), das *Phthalat des Äthylens* (II, F. 55°, Kp.₂ 160—170°, I, F. 198°). (F. P. 796 410 vom 16/10. 1935, ausg. 7/4. 1936. A. Prior. 12/3. 1935.)

DONAT.

Johnny Mürsch, Kopenhagen, *Haardauerwellen*. Das Haar wird einer kombinierten Druckwrkg. u. Erhitzung über den Kp. des W. ausgesetzt. Zum Erhitzen dient eine exotherm. M., die aus einem bei 1300° gebrannten Gemisch von Kalkstein u. 4% Quarzpulver u. 3% Al₂O₃ besteht, wobei nur der Kern (1/4 cbm von 1 cbm) verwendet, der Rest verworfen wird. Die M. wird mit Fl. im Verhältnis 1:3 bis 1:4 reagieren gelassen. (E. P. 454 430 vom 29/3. 1935, ausg. 29/10. 1936. Dän. P. 51 992 vom 17/6. 1935, ausg. 10/8. 1936.)

ALTPETER.

XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

P. M. Ssilin, *Über die Rolle der Kolloide bei der Zuckerfabrikation*. Zusammenfassende Wiedergabe der Beobachtungen des Vf. von DUMANSKI u. anderen russ. Autoren. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 1. 247—55. 1935.) SCHÖNFELD.

A. Rousseau, *Über eine Anzeige für das Vorhandensein von Saft im Rücklaufwasser*. Das Kondenswasser der Verdampfapparate ist NH₃-haltig; seine elektr. Leitfähigkeit wird durch zufälliges Hineingelangen selbst geringer Saftmengen erhöht. Beschreibung eines elektr. Kontrollapp. (Bull. Ass. Chimistes 53. 777—82. Sept./Okt. 1936.)

TAEGENER.

VI. Staněk und **P. Pavlas**, *Studie über das Auskochen*. I. *Die Beseitigung von Ammoniak und Kohlendioxyd aus den Säften bei verschiedener Handhabung des Auskochens*. Die durch das Auskochen entwickelten Mengen CO₂ u. NH₃ hängen mehr von der Dauer des Auskochens als von der abgedampften W.-Menge ab. Die Dauer läßt sich durch Anwendung höherer Temp. abkürzen. Um möglichst viel NH₃ u. hauptsächlich CO₂ aus den Säften zu entfernen, sollte man sie durch einen Vorwärmer auf etwa 110° anwärmen u. dann in ein Gefäß mit genügendem Steigraum u. Saftfänger expandieren lassen. Durch das vollständige Entgasen würde nicht nur die Verdampfung erleichtert, sondern auch die sich im Brüdenwasser unangenehm bemerkbar machenden Mengen NH₃ u. CO₂ verringert werden. — Einzelheiten im Original. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. 60 (17). 379—86. 397—407. 17/7. 1936.)

TAEGENER.

J. F. Selikman und **K. K. Ljubitzki**, *Aktive Kohle und die Reaktion der Zuckersäfte*. Es wird über einen Fall der p_H-Abnahme bis zur sauren Rk. bei einem mit Entfärbungskohle alkal. p_H-Wertes entfärbten Saft berichtet. Verss. ergaben, daß die Aciditätszunahme der Kläre nicht durch die Kohle, sondern beim Eindampfen durch das Kondenswasser des Frischdampfes u. Retourdampfes verursacht wurde. (Soviet Sugar [russ.: Ssowjetski Ssachar] 1936. Nr. 3. 27—29.)

SCHÖNFELD.

N. J. Tobilewitsch, *Methode zur Verringerung der bestimmten Zuckerverluste bei der Entzuckerung des Ablaufs II*. Über die Krystallisation des Zuckers aus dem Ablauf II vom Reinheitsquotient 68,5—71. Die Krystallisation muß unter dauernder Bewegung durchgeführt werden. Notwendig ist die Ggw. von gut entwickelten Krystallen, gebildet beim Eindampfen; der Übersättigungskoeff. bei der Krystallisation in Rührapp. soll 1,16—1,35 betragen. (Soviet Sugar [russ.: Ssowjetski Ssachar] 1936. Nr. 1. 37—41.)

SCHÖNFELD.

B. A. Ljassko und **G. W. Schlepan**, *Der Einfluß der Druckverdampfung auf die Futtermelasseausbeute*. Über durch Caramelisierung verursachte Zunahmen der Melasseausbeuten bei der Druckverdampfung. (Soviet Sugar [russ.: Ssowjetski Ssachar] 1936. Nr. 3. 30—32.)

SCHÖNFELD.

Ch. J. Koen, *Versuche zur Betaingewinnung aus Melasseschlempe und Glycerinpech*. 250 g Schlempe (D. 1,41) werden mit 180 ccm konz. HCl 10 Min. gekocht. Der Nd. wird am nächsten Tage durch Leinenfilter filtriert, getrocknet, mit 300 ccm H₂O

digiert u. filtriert. Das Filtrat wird 5 Min. mit 8 g Norit gekocht u. das Filtrat auf Sirupdicke eingedampft. Überspülen mit 100—150 ccm A. in einen Kolben u. Stehenlassen in der Kälte. Am nächsten Tage wird der krystallin. Nd. von Betainhydrochlorid (40—50 g; Betaingeh. 65—70%) abfiltriert u. mit 800 ccm A. extrahiert. Ausbeute an reinem Betain-HCl 28 g. Dieselbe Methode ergab aus Glycerinpech 3,5% Betain. (Soviet Sugar [russ.: Ssowjetski Saachar] 1936. Nr. 1. 42.) SCHÖNFELD.

D. Sidersky, *Die neuesten Arbeiten über das Reduktionsvermögen der Zuckerarten.* (Vgl. hierzu SPENGLER, TÖDT u. SCHEUER, C. 1936. II. 2032.) (Bull. Ass. Chimistes 53. 756—63. Sept./Okt. 1936.) TAEGENER.

A. Brieghel-Müller, *Kontrolle der Stammgläserchen.* Bemerkungen zu VAŠATKO u. MAŠTALÍR (C. 1936. II. 2626). (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. 60 (17). 435—36. 7/8. 1936.) TAEGENER.

K. Sandera, *Konduktometrische Bestimmung der Dichte von Säften und Klären.* Die Beziehungen zwischen Leitfähigkeit u. D. stimmen beim Dicksaft nur angenähert. Die konduktometr. Messung hat daher im prakt. Betriebe nur bedingten Wert. Nichtverd. Klären zeigten raschere Zunahme der Leitfähigkeit mit fallender Konz. als die gleichen Klären nach Verdünnung. Die Krystallklären bilden wegen ihres hohen Geh. an Elektrolyten eine besondere Gruppe; ihre Leitfähigkeit liegt höher. Unters. über die Beziehung zwischen D., Temp. u. Leitfähigkeit von Krystallklären zeigten ebenfalls einen engen Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit u. Temp. — Vom prakt. Standpunkt aus ist die konduktometr. Best. der Konz. von Säften u. Klären wahrscheinlich besonders zur Kontrolle ihrer Konz. u. zur Feststellung von Unregelmäßigkeiten im Betriebe geeignet. Beschreibung der App.; Erörterung der Ursachen verschiedener Abweichungen. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. 61 (18). 1—7. 4/9. 1936.) TAEGENER.

M. Šanderová, K. Šandera und V. Stehlik, *Konduktometrische Bestimmung des Aschegehaltes der Rübe. II. Verlässlichkeit, Abweichungen und Korrelationen der Umrechnungsfaktoren.* (I. vgl. C. 1936. I. 1737.) Vff. verfolgten an zahlreichen Rübensorten die Beziehung des Umrechnungskoeff. zwischen der elektr. Leitfähigkeit u. der korrigierten Sulfatase bei 0,5- u. 1-n. Digestionssäften zur Leitfähigkeit, Digestion, den Vegetationsbedingungen, der Art der Rübe u. zum anatom. Bau der Wurzel. Der Koeff. steigt mit zunehmender Leitfähigkeit u. sinkt mit steigender Digestion. Die Polarisation ist eine völlig eindeutige Grundlage. Die Leitfähigkeit kennzeichnet die zucker-technolog. Eigg. der Rübe ebenso wie die Saftase u. besser als die Gesamtase der Rüben; sie hat für die eigentliche Veredelung eine mindestens ebenso große Bedeutung wie letztere. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. 61 (18). 9—21. 18/9. 1936.) TAEGENER.

M. Šanderová, K. Šandera und V. Stehlik, *Konduktometrische Bestimmung des Aschegehaltes der Rübe. III. Bestimmung des löslichen Anteils der Carbonatase (Alkalien).* (II. vgl. vorst. Ref.) 10 g Rübenbrei wurden ohne H₂SO₄-Zusatz verbrannt, die gewonnene Carbonatase mit 100 ccm dest. W. übergossen u. nach 1/2 Stde. im Auszug die Leitfähigkeit bestimmt. Nach der Beziehung: $A = 9,5 k \cdot 6 \cdot H \cdot 10^5$ mg l. Asche in 100 g Rübe wurden die Alkalien bestimmt. Es bedeuten: A = l. Asche (Alkalien), k = Konduktometerteilchen u. H = absol. Leitfähigkeit. Es konnte eine gute Übereinstimmung der gravimetr. u. konduktometr. ermittelten Werte festgestellt werden. Einzelheiten im Original. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. 61 (18). 33—38. 2/10. 1936.) TAEGENER.

Frant. Herles, *Stärkebestimmung in Handelsstärke, Mehl, Getreide, Gebäck u. dgl. nach der Polarisationmethode.* (Chem. Listy Vědu Průmysl 30. 231—32. 1936. — C. 1936. II. 1264.) SCHÖNFELD.

International Development Co., Wilmington, Del., übert. von: **Thomas A. Bruce**, Western Springs, Ill., V. St. A., *Schnell hydratierbare wasserfreie Dextrose.* Zu wasserfreier Dextrose gibt man 0,25—1% W. u. rührt die Mischung bis zur gleichmäßigen Verteilung des W. Es können auch wasserfreie Dextrosekrystalle mit einer Schicht anhängender Mutterlauge, die 1,5—2,5% W. entspricht, in einem Strom k. Luft von 125° F auf 75—80° F abgekühlt werden, wodurch die Oberflächen der wasserfreien Krystalle sich mit einer Schicht kleiner hydratisierter Krystalle bedecken, die als Hydratisierungsvermittler wirken. Dextrosehaltige Prodd. werden durch Zusatz von Extrakt u. Geruchsstoffen zum Hydratisationswasser erhalten. (A. P. 2 058 852 vom 23/12. 1935, ausg. 27/10. 1936.) NITZE.

A. E. Staley Mfg. Co., übert. von: **Robert Edman Greenfield**, Decatur, Ill., V. St. A., *Herstellung von Maisstärke*. Mais wird bis zur Entfernung des Hauptanteils an l. Stoffen gewässert. Der aus Gluten u. Stärke bestehende Rückstand wird entwässert u. darauf mit Hilfe eines W.-Stromes über Stärketische in bekannter Weise geleitet. Die abgeschiedene Stärke wird mit W. aufgeschlämmt u. abfiltriert. Dieser W.-Strom wird im Kreislauf verwendet. Nach öfterer Benutzung dient dieses W. zum Weichen u. Auslaugen des frischen Maises. (A. P. 2 053 683 vom 23/9. 1932, ausg. 27/10. 1936.) NITZE.

XV. Gärungsindustrie.

J. Ramsbottom, *Die Anwendung von Pilzen*. Darst. im Zusammenhange. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. 717—24. 18/9. 1936.) GROSZFELD.

A. Schwedow, *Versuch der Kontrolle der Maisch kochung nach der Färbung in der Lachmin-Spritzfabrik*. Die Kontrolle erfolgt durch Vergleich mit Caramellsgg. verschiedener Konz. (Gär.-Ind. [russ.: Brodilnaja Promyschlenost] 13. Nr. 6. 38—47. Juni 1936.) SCHÖNFELD.

A. Sabrodski und S. Falkowitsch, *Methode der biologischen Aufklärung der Ursachen der bakteriellen Infektion der Maische*. (Gär.-Ind. [russ.: Brodilnaja Promyschlenost] 13. Nr. 6. 28—34. Juni 1936.) SCHÖNFELD.

Ja. Marksson, *Die hohe Gärtemperatur mit der Hefe der „Ja“-Rasse*. Die in Melasse gezüchteten „Ja“-Hefen haben meist runde Form, ihre Größe hängt von den Nährbedingungen ab. Die Hefen enthalten wenig Glykogen, zeigen aber hohe Gärkraft. Sie vergären Glucose, Fructose, Saccharose u. Maltose; Raffinose nur zu 1/5; Dextrin nicht. Sie vergären gänzlich Melasse von 20—22° Ball. Ihre krit. Gärtemp. ist 51°; sie werden erst bei 55° vernichtet. Ihre Gärfähigkeit bei höheren Temp. gestattet eine Erhöhung der Gärtemp. auf 35—36° u. damit Beschleunigung des Prozesses, bei einem Zuckergeh. der vergorenen Maische von nur 0,3—0,7%. Spritausbeute auf 1 t Zucker: 643 l. (Spiritus-Ind. [russ.: Spirtowaja Promyschlenost] 13. Nr. 7. 44—45. 1936.) SCHÖNFELD.

Martynenko und Brechunzow, *Über die Möglichkeit der Regulierung des Säuregrades von kranken Hefen*. Unters. der Abnahme der Verzuckerungsfähigkeit der Maische bei zunehmender Acidität. Eine Maische der Acidität 0,9° D hatte am Ende der Gärung das Verzuckerungsvermögen 1,25 nach EFFRON; sie wurde in 2 Teile geteilt u. zur Gärung unter gewöhnlichen Bedingungen u. nach Neutralisation mit CaO auf 0,2 bis 0,3° D verwendet. Das Verzuckerungsvermögen ging in der neutralisierten Probe weniger zurück. Bei stufenweiser Neutralisation ging das Verzuckerungsvermögen stärker zurück, die Hefearbeit ging aber besser. Die Regelung der Acidität der Maische durch Kalkzusatz ist nur in Ausnahmefällen, öfter im Sommer, zu empfehlen. (Gär.-Ind. [russ.: Brodilnaja Promyschlenost] 13. Nr. 4. 44—46. 1936.) SCHÖNFELD.

S. Bakowski, E. Treszczanowicz und J. Dulowski, *Entwässerung von Alkohol mit hohem Acetaldehydgehalt nach der azeotropischen Methode*. Die azeotrop. Entwässerung führt grundsätzlich zu absol. A., der auch dann frei von Verunreinigungen ist, wenn das Ausgangsprod. größere Mengen Aldehyd (7,81 g/Liter) enthält. Die Ggw. von Aldehyd verursacht nur eine Senkung des Kp. der ersten, bei der Dest. erhaltenen Fraktionen, ohne den weiteren Verlauf der Dest.-Kurve zu beeinflussen. Je nach der Zus. des zur azeotrop. Dest. verwendeten Bzl.-Bzn.-Gemisches steigt oder nimmt ab der A.-Geh. der Vorläufe der Dest. Um den Aldehyd in den ersten Fraktionen abzuschneiden, ist ein Gemisch von 50% Bzl. u. 50% Bzn. (vgl. SOSNOWSKI u. TRESZCZANOWICZ, C. 1936. II. 3006) zu verwenden. Ein unerwünschter Bestandteil in dem Bzn. vom Kp. 100—101°, das zur Entwässerung dient, ist Toluol, dessen azeotrope Gemische mit A. u. W. schwerer vom entwässerten A. zu trennen sind. Infolge seiner homogenisierenden Eig. beeinflusst der Aldehyd das Vol.-Verhältnis der Schichten der gebildeten Heteroazeotropen u. erschwert ihre Trennung. Zum Auswaschen größerer Aldehydmengen aus dem Heteroazeotrop sind große Mengen W. erforderlich; die W.-Menge hängt auch ab von der Zus. der Bzl.-Bzn.-Gemische; sie ist am geringsten für die 50%/ig. Gemische. (Przemysł Chem. 20. 195—206. 1936.) SCHÖNFELD.

B. Lampe, R. Deplanque und E. Roehrich, *Sind bei dem Verfahren von Hesse zur Bekämpfung der Schaumgärung Spiritusverluste möglich?* Während die Stärke des Darrrmalzes bei 72 Stdn. Gärdauer durch Nachverzuckerung bei 30° prakt. restlos

verzuckert u. vergoren wird, tritt dies bei der Grünmalzstärke nicht ein, so daß etwa 9% A.-Verlust entstehen. Verschiedener Eiweiß- u. Diastasegeh. sind beim Darmalz ohne Bedeutung. Eiweißreiches Grünmalz benötigt etwa 144 Stdn. zur Verzuckerung u. Vergärung. Diese Zeit reicht für eiweißarmes Grünmalz nicht aus. Wie die Verss. ergaben, entstehen beim HESSE-Verf. geringe A.-Verluste. Angaben über Verss.-Anordnung u. Tabellen. (Brennerei-Ztg. 53. 190—91. Z. Spiritusind. 59. 366—69. 1936.)

SCHINDLER.

N. Goschkewitsch, *Der Hopfen, seine Rolle und Bedeutung in der Bierbrauerei.* (Gär.-Ind. [russ.: Brodijnaja Promyschlennost] 13. Nr. 5. 37—38. Mai 1936.) SCHÖNF.

J. Kettner und G. Vogel, *Untersuchung von Hopfen neuer Ernte.* Bericht über Harzgeh., Bitterwert usw. von Hopfen verschiedener Herkunft. Tabellen. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 76. 871—72. 28/10. 1936.)

SCHINDLER.

H. M. Lancaster, *Über Fortschritte beim Mälzen während der letzten 50 Jahre.* Gesichtlicher Rückblick. (J. Inst. Brew. 42 (N. S. 33). 496—500. Nov. 1936.)

SCHINDLER.

Arthur R. Ling, *Fortschritte in der Kenntnis der Malzverzuckerung in den letzten 50 Jahren.* Literaturzusammenstellung. (J. Inst. Brew. 42 (N. S. 33). 504—09. Nov. 1936.)

SCHINDLER.

Van Laer, *Über die Oxydation der Würzen und Biere.* Ausführliche Besprechung der Oxydationsvorgänge, insbesondere beim Würzekochen u. des Einflusses des Luft-sauerstoffs auf die Trubausscheidungen. (Annales Zymol. [2] 3. 118—24. Okt. 1936.)

SCHINDLER.

P. Kolbach und H. Simon, *Über die proteolytische Kraft von Malzauszügen und Würzen.* Genaue Angaben über eine neue Methode zur Best. der proteolyt. Kraft in Malzauszügen u. Würzen, wobei man eine bestimmte Menge Malzauszug beim optimalen pH (4,3—4,5, gemessen nach Ende der Rk.) u. bei 35° während 6 Stdn. auf Hanfsamenedestin einwirken läßt u. nach dem Neutralisieren, Aufkochen u. Filtrieren den im Filtrat vorhandenen N nach KJELDAHL bestimmt. Ein Diagramm stellt die Abhängigkeit des Edestinabbaues durch die Enzymmenge dar u. dient zur Ermittlung der Werte für die proteolyt. Kraft. Weitere Verss. ergaben, daß die Höchstmenge proteolyt. Enzyme bei 20°, einem pH von 4,5 u. nach 1/2-std. Extraktion gel. ist. Das pH entspricht dem optimalen für die Wirksamkeit der Proteinase im Malz. Maischen bei 30° schwächt nach 1 Stde., bei 70° ist nach 1 Stde. die Enzymkraft erloschen. Zahlreiche Tabellen u. Kurven. (Wschr. Brauerei 53. 297—303. 19/9. 1936.)

SCHINDLER.

P. Kolbach und H. Simon, *Über den Proteinasegehalt verschiedener Malze.* Nach einer früheren Arbeit (vgl. vorst. Ref.) sind nicht alle Enzyme des Malzes mit W. extrahierbar, weshalb die proteolyt. Kraft eines Malzauszuges nicht mit der proteolyt. Kraft des betreffenden Malzes ident. ist. Für die Best. des Geh. verschiedener Malze an Gesamtproteinase (= lösliche + zellgebundene Proteinase + Peptidase) ist die Methode von LÜERS (Biochem. Z. 104. [1920] 30) geeignet. Nach dieser Methode wird die Zunahme des Formol-N nach 3-std. Maischen bei 50° bestimmt. Der Nullvers. wird von Vff. jedoch nicht nach Abtöten der Enzyme mit sd. A. durchgeführt (da sich hierbei die Löslichkeit der N-Verbb. verändern kann), sondern durch Maischen bei 20°. Maischt man statt bei n. pH bei pH = etwa 4,6, so schaltet man die Wrkg. der Peptidase aus u. erhält in der Zunahme des dauernd l. N ein prakt. brauchbares Maß für den Proteinasegeh. des Malzes allein. — Zwischen der l. Proteinase (bestimmt nach der oben zitierten Methode der Vff.) u. der Gesamtproteinase besteht keine Parallelität. (Wschr. Brauerei 53. 310—13. 26/9. 1936. Berlin, Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei.) HESSE.

Karl Hessenmüller, *Zum Gebrauchswert von Pechuntersuchungen.* Vf. regt Vollständigkeit der Pechunterss. hinsichtlich der Geschmacksbeeinflussung von Bier an. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 76. 695. 31/8. 1936.)

SCHINDLER.

L. Demidtschuk und Je. Belinskaja, *Herstellung von Spritessig unmittelbar aus Kohlenhydraten.* Die Rückstände der Kartoffelstärkeerzeugung, welche als Rohstoff der Essigfabrikation dienen, enthalten 82—95% W., die Trockensubstanz besteht zu mehr als 50% aus Stärke. Ihre unmittelbare Verarbeitung auf Essig (vgl. WÜSTENFELD, Lehrbuch der Essigfabrikation, 1930) erfolgte durch 2-std. Kochen bei 2,5 at., unter Zusatz von 25% W., Verzuckern mit 5% Malz bei 62—65°, Filtration, Vergären bei 27—30°, Abgießen der M. vom Nd., Filtration mit Kieselgur u. Vergärung zu Essig. In gleicher Weise konnte Melasse auf Essig verarbeitet werden. (Gär.-Ind. [russ.: Brodijnaja Promyschlennost] 13. Nr. 5. 9—14. Mai 1936.)

SCHÖNFELD.

Herzberg, *Die Vergärung des Mostes mit Reinzuchthefe*. Hinweis auf den Nutzen bei Verwendung von Reinzuchthefen u. prakt. Anweisungen zum Ansetzen des Mostes mit solchen Hefen unter besonderer Berücksichtigung der Mostschwefelung. (Schweiz. Wein-Ztg. 44. 661—62. 28/10. 1936.) SCHINDLER.

A. Kosstomarov, *Methodik der Maltose- und Dextrinbestimmung in der süßen Getreide-Kartoffelmaische mittels des Polarimeters*. Die Methode beruht auf der Fähigkeit der meisten Kohlehydrate der Kartoffel-Kornmaische, bei der Hydrolyse in Glucose überzugehen u. der Fällung des Dextrins durch A. Die Dextrine bestimmt man nach der Differenz der $[\alpha]_D$ der Maische vor u. nach Behandeln mit A. Maltose wird nach der Differenz zwischen Gesamtglucose nach Hydrolyse u. auf Glucose umgerechneten Dextrins bestimmt. Die Gesamtglucose wird polarimetr. bestimmt. Die Probe der Süßmaische wird zum Kp. erhitzt u. filtriert; das Filtrat (50 ccm) muß klar sein. Dextrinbest.: 20 ccm Filtrat werden im 100 ccm-Kolben mit 1 ccm 10%_{ig}. Pb-Acetat versetzt, zur Marke aufgefüllt, geschüttelt, filtriert u. im 200 mm-Rohr polarisiert (P_1). Ist die Nd.-Ausscheidung nach Pb-Acetzusatz schwierig, so gibt man 1 ccm gesätt. Na₂SO₄-Lsg. hinzu. Weitere 10 ccm Filtrat werden mit 0,5 ccm 10%_{ig}. Pb-Acetzusatz versetzt u. mit 95—96%_{ig}. A. zu 100 ccm aufgefüllt usw. Der Dextringeh. wird berechnet nach: $D = (P_1 - P_2) 100/555$. Maltosebest.: 20 ccm Filtrat werden mit 15 ccm H₂O u. 5 ccm HCl, 1,19, 30 Min. gekocht, abgekühlt, mit 30%_{ig}. NaOH neutralisiert, mit 5 ccm Pb-Acetat versetzt, zu 100 ccm aufgefüllt, filtriert u. polarisiert (P_2). Glucosegeh. $A = P_2 \cdot 2,5 \cdot 100/151,34$. Maltosegeh. $M = (A - D/0,9) 0,95$. (Die Methode ist nach einer Anm. der Redaktion der Originalzeitschrift nicht ausreichend genau.) (Gär.-Ind. [russ.: Brodijnaja Promyschlennost] 13. Nr. 6. 50—51. Juni 1936.) SCHÖNF.

W. Andrejew, *Bestimmung der Verzuckerungsfähigkeit von Malz ohne Anwendung von Fehlingscher Lösung*. Die Stärkelsg. wird bereitet durch 15—20 minutenlanges Kochen mit 50 ccm H₂O, Auffüllen zu 100 ccm u. kurzes Erwärmen; die bereitete 2%_{ige} Stärkelsg. wird abgekühlt. 6 g Grünmalz oder 3,5 g Trockenmalz werden nach Zerreiben mit 100 ccm W. 1 Stde. erwärmt, dann abgekühlt u. filtriert. In 8 Reagensgläser gibt man 10 ccm der Stärkelsg. u. fügt nacheinander 3, 4, 2 ccm Malzlg. hinzu. Nach Durchschütteln werden die Gläser in W. von 20° gestellt u. alle 10 Min. die Ver-zuckerungsprobe ausgeführt. (Gär.-Ind. [russ.: Brodijnaja Promyschlennost] 13. Nr. 1. 45—46. Jan. 1936.) SCHÖNFELD.

Justin Zender, V. St. A., *Citronensäuregewinnung durch Gärung*. Zunächst wird eine Zuckerlg. mit Aspergillus-, Citromyces-, Penicillium- oder Sterigmatocystisarten bei 26—35° u. bei einem p_H von 3,4 vergoren unter Zusatz der üblichen Nährsalze. Sodann wird die 12—15%_{ige} Citronensäure u. 3,5—5%_{ige} Zucker enthaltende Lsg. durch eine Filterpresse gereinigt u. nach Zusatz eines l. Ca-Salzes mit Hefe zu Ende vergoren. Es dient hierzu Ca-Lactat, -Phosphat, -Acetat, -Ammoniumphosphat u. CaCO₃. Nach nochmaliger Filtration wird Ca mit Oxalsäure gefällt u. die Lsg. auf Citronensäure wie üblich verarbeitet. Bei der 2. Filtration kann noch akt. Kohle zugefügt werden. (F. P. 803 630 vom 24/3. 1936, ausg. 5/10. 1936. A. Prior. 4/4. 1935.) SCHINDLER.

Johann-Georg Stein, New York, *Herstellung und gleichzeitige Alterung von alkoholischen Getränken, insbesondere Likören*, bei welchem A.-Dämpfe mit W.-Dampf gemischt u. kondensiert werden, dad. gek., daß die in getrennten Gefäßen entwickelten Dämpfe zusammengeführt, diesem Dampfgemisch die Aroma-, Farb- u. Süßstoffe vorgewärmt u. in fein zerstäubtem Zustand zugeführt werden, worauf die innig vermischten Stoffe vor dem Kondensieren einer Behandlung mit hochfrequenten bzw. hochgespannten Strömen ausgesetzt u. mit ultravioletten u. infraroten Strahlen behandelt werden. Die Zerstäubung kann mit einem Ozonstrahl bewirkt werden. Vorr. (D. R. P. 635 964 Kl. 6c vom 22/2. 1934, ausg. 5/10. 1936.) SCHINDLER.

* **Heinrich van de Sandt**, Dortmund, *Herstellung vitaminhaltiger Flüssigkeiten durch Erhitzen mit Hefe, insbesondere zur Gewinnung von vitaminhaltigen Würzen und Bieren*, dad. gek., daß man die hefehaltigen Fl. durch oder über einen gegebenenfalls gasdicht abgeschlossenen Wärmetauscher vorteilhaft kontinuierlich leitet u. die Fl. dabei in an sich bekannter Weise über die Koagulationstemp. des Hefezeiweißes, also über 65°, vorteilhaft über 90°, erhitzt. Nach dem Abkühlen u. Filtrieren kann die hochvitaminisierte Fl. durch Verschneiden auf die gewünschte Konz. gebracht werden. Erhitzen u. Abkühlen kann unter Druck u. stufenweise erfolgen. Vorr. (D. R. P. 636 434 Kl. 6b vom 5/2. 1932, ausg. 9/10. 1936.) SCHINDLER.

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

P. Uhlenhuth und E. Remy, *Zur Frage der Bewertung von Speisen verschiedener Gemeinschaftsküchen auf Grund chemischer und biologischer Untersuchungen.* (Arch. Hyg. Bakteriol. 117. 1—15. Okt. 1936. Freiburg, Breisgau, Hygiene Inst.) GROSZFELD.

N. Orlow, *Die Aufbewahrung von Nahrungsmitteln mit Schutzgas.* Zusammenfassender Bericht über den Schutz insbesondere von Fleischwaren u. Früchten vor Verderbnis durch Aufbewahrung in CO₂-Atmosphäre auf Grund von engl. u. russ. Unterss. u. über die Entw.-Aussichten u. konstruktiven Ausführungsmöglichkeiten. (Kälte-Ind. [russ.: Cholodilnoje Djelo] 14. Nr. 4. 24—27. April 1936.) R. K. MÜLLER.

Hugo Kühl, *Haben die ultravioioletten Strahlen Bedeutung für die Mülerei?* Durch UV-Bestrahlung von muffigem Getreide kann nur eine belanglose, kurze Hemmung des Wachstums von Bakterien erzielt werden. Ebenso ist bei der Bestrahlung von Brot nur eine schwache Oberflächenwrkg. zu erzielen. (Mühle 73. Nr. 44; Mühlenlabor. 6. 145—50. 30/10. 1936.) HAEVECKER.

Ernst Berliner, *Über die Zusammenhänge zwischen Zuckerbildung und Trieb in Weizenmehlteigen.* Die übliche Maltosebest. nach 1-std. Autolyse der Mehle gibt das Triebverh., gemessen an der Gasblgd. der Hefeteige in der 3. Stde., mit befriedigender Genauigkeit wieder. Die schon vor Beginn der diastat. Arbeit im Weizenmehl vorhandenen vergärbaren Zuckermengen spielen nicht die Rolle, die man ihnen zur Vertiefung des Gärvers. zuschrieb. (Mühle 73. Nr. 48; Mühlenlabor. 6. 161—68. 27/11. 1936.) HAEVECKER.

Ernst A. Schmidt, *Kleber, Maltose und Trieb bei Weizenmehlen und -teigen.* Analysenmethoden zur Best. der Klebereigg., der Maltoseblgd., der Stärkeverflüssigung, der Dextrinierung, der Verzuckerung im Mehl u. des Triebes im Teige. (Forschungsdienst 1. 763—73. 15/5. 1936.) HAEVECKER.

Arnold H. Johnson und Fred C. Ward, *Die Beziehung zwischen der Viscosität nichtgesüßter, kondensierter Magermilch und ihrem Backwert.* Durch Hitzebehandlung wird die backverbessernde Wrkg. der Magermilch gesteigert. Die Viscosität des überhitzten Prod. wird nicht immer gesteigert u. ist daher kein Maß für die Brauchbarkeit als Backhilfsmittel. Einfrieren hitzebehandelter, kondensierter Magermilch u. Aufbewahren bei dieser Temp. erhöht die Viscosität u. die Backverbesserung. Die gleiche Manipulation auf nichterhitzte kondensierte Magermilch angewendet, erhöht die Viscosität ohne die backverbessernde Wrkg. (Cereal Chem. 13. 550—59. Sept. 1936. Baltimore, Maryland, Sealtest System Laboratories, Inc.) HAEVECKER.

Friedrich Bothe, *Ergebnisse der amerikanischen Konservembakteriologie.* II. (I. vgl. C. 1936. II. 3854.) Grundbegriffe u. Gruppeneinteilung der Bakterien. (Obst- u. Gemüse-Verwertg.-Ind. 23. 613—14. 24/9. 1936. Braunschweig, Lab. Dr. P. u. Dr. E. NEHRING.) GROSZFELD.

Ralph L. Tracy, *Versuche mit Gärkulturen in Aufgußflüssigkeit für Oliven.* Lactobacillen erwiesen sich als nützliche Erreger der Anfangsgärung von Olivenzucker in Aufgußfl. (holding solutions). Eine mögliche Quelle für die Erreger ist das Sediment aus solchen Aufgußfl., das aber dann sorgfältig zu behandeln ist. Eine große Zahl von Lactobacillen (1/2 Milliarde/ccm) ist zur Einleitung der Gärung notwendig. Wenn Olivenzucker durch Lactobacillen vergoren werden kann, bevor Colibacillen ihn angreifen, tritt in den Aufgußfl. oder im Waschwasser keine Verdorbenheit ein. Weiter lassen sich durch Säurekulturen Aromastoffe in Oliven einführen. (Canner 83. Nr. 16. 12—13. 26/9. 1936. California, Univ. of So.) GROSZFELD.

D. J. Tilgner of Warsaw, *Qualitätsanforderungen für Dosenurken.* (Food Manuf. 11. 401—02. Nov. 1936.) GROSZFELD.

Nikolai Luzanski, *Arsengehalt in Bienen von mit arsenhaltigen Insekticiden gespritzten Pflanzenfeldern.* Der As.-Geh. von 6 untersuchten Proben überschritt in keinem Falle die von LOCKEMANN (C. 1935. I. 3212) angegebenen Werte. (Tidsskrift Kjemi Bergves 16. 107. Sept. 1936.) WILLSTAEDT.

Adolf Wenusch und Rudolf Schöller, *Zur Frage des „freien“ Nicotins im Tabak.* SCHMUCK u. KHMURA (Krasnodar Bull. 69 [1930]. 64) irren, wenn sie 1. den in PAe. 1. u. 2. den mit W.-Dampf dest. Nicotinanteil als „frei“ bezeichnen, u. 3. den Geschmack eines Tabaks für um so schlechter halten, je mehr „freies“ Nicotin er enthält. Gründe: gegen 1.: die wss. Auszüge aller Tabake reagieren sauer, so daß allen darin enthaltenen Basen ein ausreichendes Äquivalent Säuren gegenübersteht; die Nicotinsalze der Fett-

säurereihe u. von Harzsäuren sind in PAc. I., die Nicotinsalze von Tabakharzsäuren geben beim Schütteln mit W. Nicotin ans W. ab; gegen 2.: die Nicotinsalze der Fettsäurereihe sind mit W.-Dampf flüchtig, u. die Nicotinsalze gewisser schwacher, nicht mit W.-Dampf flüchtiger Säuren (z. B. Apfelsäure) lassen bei W.-Dampfdest. ihr Nicotin allein übergehen; gegen 3.: gerade gewisse sehr geschätzte Tabaksorten, sogar solche der sauren Gruppe, geben an PAc. u. an W.-Dampf reichlich Nicotin ab. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 77. 485—87. 6/8. 1936. Wien.) DEGENER.

Jules Flamand, *Proteolyse des Fischfleisches unter Wirkung von vorher vorhandenen Muskelenzymen*. Ausgehend von Nuoc-Mam, einer seit urdenklichen Zeiten aus Fischen bereiteten fl. salzigen Zubereitung (saumure) der Annamiten, beschreibt Vf., die bei der Verdauung mit Pepsin u. Trypsin eintretenden chem. Umsetzungen u. die Best. des Aminosäuren-N nach verschiedenen Verff. 4 Proben Nuoc-Mam der D.¹⁵ 1,197 bis 1,225 enthielten in 1 l an Trockensubstanz 355,92—428,75, Gesamt-N 15,45—21,98, NaCl 238,50—272,17, Säure (als H₂SO₄) 1,79—3,20 g. Von 100% Gesamt-N entfielen auf Proteid-N 34,76—49,46, Formol-N 50,54—65,24, NH₃-N 16,51—27,83, Amino-N 34,03—38,44%. (Annales Zymol. [2] 3. 145—53. Okt. 1936.) GROSZFELD.

C. J. Watson, J. C. Woodward, W. M. Davidson, G. W. Muir und C. H. Robison, *Die Verdaulichkeit kanadischer Futtermittel. Sojakuchenmehl*. Vergleichende Fütterungsverss. mit Soja- u. Leinkuchenmehl ergaben die Überlegenheit des ersteren in bezug auf den Geh. an verdaulichem Protein u. Gesamtverdaulichkeit. Näheres durch die Tabellen des Originals. (Scientific. Agric. 17. 22—30. Sept. 1936. Ottawa [Ontario].) GRIMME.

Georg Hager, *Die Abfälle der Zuckerrüben als Futtermittel*. Vf. behandelt eingehend die Ausnutzung der verschiedenen in Zuckerfabrikbetriebe anfallenden Futtermittel als Frisch-, Sauer- oder Trockenfutter. (Cbl. Zuckerind. 44. 523—25. 3/6. 1936.) TAEG.

Hermann Fink, *Beiträge zum Futterhefenproblem*. Vf. berichtet über erfolgreiche Verss., durch Vergären von Holzzuckerwürzen, erhalten nach SCHOLLER oder BERGIUS, insbesondere mit *Torula utilis*, unter allmählicher Anpassung der Hefe an immer organ. N-ärmere Nährsgg. eiweißreiche u. biolog. wertvolle Futterhefen zu erhalten, wobei lediglich NH₃ als Stickstoffquelle dient. Es werden z. B. aus 100 kg Holztrockensubstanz u. 2,3—2,8 NH₃ mit SCHOLLER-Zucker (41% vergärb.) 20 kg Hefe = 11,4 kg Rohprotein, mit BERGIUS-Zucker (52% vergärb.) 25 kg Hefe = 14,4 kg Rohprotein erhalten. Bei der Übertragung der Laboratoriumsverss. in die Praxis konnten die Ausbeuten auf 12,2 bzw. 16,1 kg Rohprotein gesteigert werden. Nach entsprechender Anpassung der Stellhefe gelang sowohl laboratoriumsmaßig, als auch prakt. die Vergärung der Sulfitablage ohne organ. N-Quelle lediglich mit NH₃. Aus 1 cbm n. Zus. wurden etwa 10 kg Hefetrockensubstanz gewonnen. Der Proteingeh. der nach dem Verf. des Vf. erhaltenen Hefen ist mit 50—60% i. T. 10—15% höher als der der Bierhefe. Der Rohfettgeh. beträgt 2—3%, der Aschegeh. 8%. Über chem. Zus. u. physiolog. Eigg. des auf mineral. Wege gewonnenen Eiweißes, seine Nährwrkg., Verdaulichkeit, Wrkg. auf die Milchleistung von Kühen u. den Vitamingeh. werden noch Verss. angestellt. Vorschlag zur Steigerung des Vitamingeh. (Vitamin D) mit UV-Licht. Ausführliche Angaben über die Züchtungsmethoden u. Tabellen. (Z. Spiritusind. 59. 373 bis 377. 5/11. 1936.) SCHINDLER.

E. W. Eweson, *Hefe aus Holz*. Ausführliche Besprechung der Gewinnung von Hefe aus Sulfitablage nach dem Verf. von HEIJKENSKJÖLD (vgl. C. 1935. II. 1276). (Chem. Industries 38. 573—74. Juni 1936.) SCHINDLER.

A. G. Kuhlmann, *Filtrationsanalyse nach Wo. Ostwald als neue Methode der Bewertung des Mehles*. (Vgl. auch C. 1936. II. 206.) Vf. untersucht Mehl-W.-Suspensionen auf Filtrationsgeschwindigkeit u. Filtratmenge zur Best. des W.-Bindevormögens. Es ergab sich nach Anwaschen des W.-Bindevormögens geordnet folgende Reihe: Kartoffelmehl < Weizenmehl < Maismehl < Roggenmehl < Sojamehl. Die Filtrationsgeschwindigkeit stellt zum W.-Bindevormögen in umgekehrter Abhängigkeit. Weizenmehle besserer Backfähigkeit ergaben meist langsamerer Filtrieren bei höherem W.-Bindevormögen. Mit dem Ausmahlungsgrad eines Mehles steigt die Filtrationsgeschwindigkeit der Mehl-W.-Suspensionen. (Z. ges. Getreide-, Mühlen- u. Bäckereiwes. 23. 64—69. April 1936. Moskau, Forsch.-Inst. f. Bäckereindustrie d. USSR.) HAEV.

Bedřich Rund, *Gegenwärtiger Stand der Teigwarenuntersuchung*. Übersicht. (Sborník Masaryk. Akad. Práce 10. 561—79. 1936.) SCHÖNFELD.

Bedřich Rund, *Bestimmung und Bedeutung der ätherischen Extrakte und der Lecithinphosphorsäure in Teigwaren*. (Vgl. vorst. Ref.) Zur Best. der Lipoide eignet

sich am besten die Methode von ARRAGON (Z. Untere. Lebensmittel 11. 272). (Sborník Masaryk. Akad. Práce 10. 580—615. 1936.) SCHÖNFELD.

T. H. Fairbrother, *Analytische Methoden in Anwendung auf Cerealienprodukte*. (1. u. 2. vgl. C. 1937. I. 459.) Vf. behandelt weiter: Fett, Messung der Gasproduktion, BRABENDERS Fermentograph, Backwert von Mehl u. allgemeine Analysen. (Food Manuf. 11. 409—10.) GROSZFELD.

Curt Luckow, *Eine neue Zuckerspindel*. Das Saccharometer für den Intervall 56—70% läßt Zehntelprozente ablesen u. ist außer mit Thermometer mit einer Temp.-Korrektionsreihe versehen. Ablesung oben am Niveau der Fl. statt, wie bisher, am unteren Meniscus. (Braunschweig. Konserven-Ztg. 1936. Nr. 41. 3—4. 7/10. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) GROSZFELD.

* W. Lojander, *Eine vereinfachte Methode zur Bestimmung des C-Vitamingehaltes der frischen Milch*. Die TILLMANSche 2-, 6-Dichlorphenolmethode ist wie folgt modifiziert worden: In mehrere (4—5) Erlenmeyerkolben werden je 20 cm der zu untersuchenden Milch abgemessen. Zum 1. Kolben wird 1 cm, zum 2. Kolben werden 2, zum 3. Kolben 3 cm usf. vom Indicator pipettiert. Alsdann werden sämtliche Kolben 10 Minuten lang in einen dunklen Schrank gestellt. Je mehr weiß gewordene Milchproben zu finden sind, desto größer ist die C-Vitaminmenge der Milch. (Suomen Kemistilehti 9. A. 111—14. 25/10. 1936. Helsinki, Univ. [Orig.: finn.]) ROUTALA.

A. F. Woitkewitsch, *Über die Methodik der Untersuchung der Dynamik der mikrobiologischen Prozesse in Milchprodukten*. Es wird folgende Methodik in Vorschlag gebracht: Eine Suspension einer bestimmten Käsemenge in sterilem W. wird in das sterile Medium (Milch, Pflanzenabkochung) eingetragen u. nach 16—18 Stdn. die Aciditätszunahme bestimmt; diese entspricht der Energie der Milchsäurebakterien. Zur Best. der Coligruppe, Hefen usw. wird die Suspension in ein entsprechendes Medium eingetragen u. nach einiger Zeit wird die Gasldg. bestimmt. Zur Best. der Milchsäuregärung wurden 0,1 cm der Probe in Milch gegeben u. 16—18 Stdn. bei 30° gehalten, woraufhin die Acidität bestimmt wurde. Zur Best. der Gasldg. wurden 0,1 cm in Gärkölbehen mit Mannitnährmedium gegeben, 18—24 Stdn. bei 37—40° aufbewahrt u. dann wurde das Gas abgelesen. Holländ. (reifer) Käse ergab bei der Probe die Acidität 46—69, Camembert 38—59, Kephir 83—90; die Gasentw. war 0,7, bzw. 1,3 bis 5,8, bzw. 5,0—6,1. (Milch-Ind. USSR. [russ.: Molotschnaja Promschlennost] 3. Nr. 2. 32—34. Febr. 1936.) SCHÖNFELD.

Frederick Oliver Smith Bland, Hamburg, *Kältemittel zum Kältekonservieren von Lebensmitteln*, bestehend aus einer Mischung von einem mehrwertigen Alkohol, hauptsächlich Glycerin (I), einem einwertigen Alkohol, wie A., u. W. Beispiel: 32% I, 38% W, 30% A. Die Mischung wird vor Gebrauch durch aufeinander folgendes Filtern durch Fullererde, MgO u. Aktivkohle bei 17° gereinigt u. zum Gebrauch auf etwa —30° gekühlt. (E. P. 454 220 vom 25/2. 1935, ausg. 22/10. 1936.) VIELWERTH.

Arthur Guinness, Son & Co., Ltd., London, und James Hill Millar, Dublin, *Nährmittel*. Bierhefe wird verflüssigt, peptonisiert u. mit einem natürlichen Nahrungsmittel, z. B. Molke (zweckmäßig vorher durch Erhitzen entgast), vermischt. Dann wird die M. verd. u. zentrifugiert u. filtriert. Den Extrakt reinigt man mit akt. Kohle o. dgl. u. unterwirft ihn nochmals einer Zentrifugierung u. Filtrierung. Schließlich dickt man ihn im Vakuum ein. (E. P. 451 089 vom 23/1. 1936, ausg. 27/8. 1936. [rische Prior. 25/4. 1935.]) BIBERSTEIN.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, *Herstellung von Backwerk*. Verwendet wird H₂O₂ als Triebmittel. Der Teig wird aus verschiedenen Mehlen mit verschiedener Katalaseaktivität hergestellt. Durch Zugabe von sauren (Essig-, Milch-, Gluconsäure oder saure Salze) oder alkal. Stoffen (Alkali- oder Erdalkalihydroxyde oder -carbonate, Natriumcitrat) wird der Teig auf ein p_H = 5—7 eingestellt. (E. P. 454 421 vom 29/1. 1935, ausg. 29/10. 1936. A. Prior. 29/1. 1934.) VIELWERTH.

Václav Jandik und Hugo Hamerský, Tschechoslowakei, *Herstellung von nicht hart werdendem Lebkuchen*, dad. gek., daß man hierzu einen Sirup verwendet, der aus Invertzucker mit herabgesetztem Glucose- oder erhöhtem Fructosegeh. zubereitet ist, u. z. B. aus 35 (Teilen) Glucose, 60 Fructose, 5 Maltose u. geringen Mengen Milchzucker besteht. (Tschechosl. P. 51 844 vom 22/5. 1933, ausg. 10/7. 1935.) KAUTZ.

Zdzisław Węc und Alexander Wojsiat, Warschau, *Konservierung von Säften, Marmeladen usw.*, dad. gek., daß man den zu konservierenden rohen oder gekochten

Prodd. 0,05% benzoesaures u. 0,02% salicylsaures Na, sowie 0,03% KNO₃ in der Kälte zusetzt. (Poin. P. 22 123 vom 11/1. 1935, ausg. 15/11. 1935.) KAUTZ.

Crown Cork & Seal Co., Inc., New York, übert. von: Samuel Henry Ayers und Charles W. Lang, Brooklyn, N. Y., V. St. A., Konservieren von Fruchtsäften. Fruchtsäfte werden auf 90% ihres ursprünglichen Vol. durch Eindampfen konz. u. nach Abfüllung in die Verbrauchsbehälter in diesen durch direkte Einw. von W.-Dampf bei Temp. von 212—225° F sterilisiert. Die Behälter werden unter Druck verschlossen. (A. P. 2 054 066 vom 20/8. 1932, ausg. 15/9. 1936.) NITZE.

Noel & Cia. Ltda., übert. von: Jorge M. Piacentini, Buenos Aires, Argentinien, Kaffeetabletten. Man stellt eine Paste aus Gelatine, Zucker, Stearin, Ca₃(PO₄)₂, W. u. gemahlenem Röstkaffee her, trocknet sie im Vakuum bei ca. 35°, vermahlt sie u. mischt sie mit Kaffeemehl. Dann trocknet man die M. u. preßt sie zu Tabletten. An Stelle von Gelatine u. Stearin kann auch Casein verwendet werden. (A. P. 2 053 106 vom 22/6. 1934, ausg. 1/9. 1936. Argent. Prior. 15/6. 1934.) BIBBERSTEIN.

[russ.] Alexander Petrowitsch Morosow, Das Cascin. Praktischer Leitfaden zur Gewinnung, Untersuchung und Organisation der Produktion. 3. verb. u. stark erg. Aufl. Moskau-Leningrad: Pischtschepromisdat 1936. (III, 165 S.) Rbl. 2.60.

Karl Schmorl, Mehlchemischer Lehrkursus mit einer Einführung in die Chemie. 3. Aufl. Leipzig: M. Schäfer 1936. (VIII, 131 S.) 8°. M. 4.75.

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

Sei-ichi Ueno und Gencaro Inagaki, Über die Fettspaltung im Autoklavprozeß und die Synthese einiger Glyceride. Über die Autoklavenspaltung von 2 t gehärtetem Fischöl mit 2 t W. in Ggw. von MgO u. Zinkstaub, bei einem Druck von 80 bis 90 lb/Quadratzoll. Geringe Änderungen des Dampfdruckes hatten nur geringen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Spaltung; an gebildeter Metallseife wurden nach 1 Stde. 0,44%, nach 10 Stdn. 0,62% gefunden. Die stündlich bei der Spaltung bestimmten AZZ. (ursprünglich 3,0) ergaben: 21,0, 25,3, 34,8, 24,8, 27,7, 28,9, 23,2, 23,2, 11,4 u. schließlich nach 10 Stdn. 8,3. Unter 50 at Druck u. 265° wurde die SZ. der Spaltung unterworfenen Hartfettes (SZ. 1,1) wie folgt verändert: nach 1 Stde. 149,1, nach 2 Stdn. 172,1, nach 5 Stdn. 173,0. Die Spaltung war also in den ersten 2 Stdn. nahezu zu Ende gegangen; stufenweise Spaltung fand also bei Hochdruck kaum statt. Ein partiell gespaltenes Fett der AZ. 35,5 ergab nach Erhitzen mit Glycerin im Einschmelzrohr auf 140° die AZ. 95,6. 30 g Fettsäuren u. 10 g Glycerin wurden auf 140° erhitzt; AZ. des Rk.-Prod. 236,0. 10 g Fettsäuren wurden im Einschmelzrohr mit Glycerin 6 Stdn. auf 160° erhitzt. Das Rk.-Prod. hatte die AZ. 250,7 u. bestand offenbar ausschließlich aus Monoglyceriden. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 39. 107B—10B. März 1936. Osaka, Univ. [Nach engl. Ausz. ref.]) SCHÖNF.

Kinjiro Winokuti und Masasi Toriyama, Untersuchungen über sulfonierte Öle. XXV—XXVI. (XXIV. vgl. C. 1936. I. 2238.) XXV. Rk. zwischen Soja- u. Heringsöl u. konz. H₂SO₄. Unters. der Rk. zwischen Sojabohnen- u. Heringsöl u. konz. H₂SO₄ unterhalb der Raumtemp. (10, 20, 25°) nach der für Ricinusöl (vgl. I. c.) angegebenen Methode. Die Geschwindigkeiten der H₂SO₄-Anlagerung an die Doppelbindung u. der Glyceridhydrolyse sind im allgemeinen größer als bei Ricinusöl. Beobachtet wurde die Bldg. von Sulfonierungsprodd., welche weniger l. in Ä. sind u. in freiem Zustand in wss. Lsg. höhere Stabilität besitzen als die gewöhnlichen Schwefelsäureester der Oxyfettsäuren, wie z. B. die Ricinolsäureschwefelsäureester. Die Bestst. der JZ. u. RhZ. nach Abspalten der SO₃H-Gruppe durch Kochen mit HCl ergab, daß die H₂SO₄-Einw. mit der Ungesättigkeit u. Natur des Öles selektiv verlaufen kann. Unter Anwendung kleinerer Mengen H₂SO₄ bei niederen Temp. wurde beobachtet, daß die höher ungesätt. Komponenten bevorzugt mit H₂SO₄ reagierten.

XXVI. Die Spaltung der Schwefelsäureester im Verlaufe der Sulfonierung von ungesättigten fetten Ölen. Es wurde in den früheren Arbeiten mitgeteilt, daß während der Sulfonierung 2 Rkk. nebeneinander stattfinden u. zwar Anlagerung von H₂SO₄ an die Fettsäureradikale u. Spaltung der gebildeten Schwefelsäureester u. daß die Änderung der mit Methylorange titrierbaren Acidität der Resultate dieser beiden in entgegengesetzter Richtung ablaufender Rkk. ist, aus der man die tatsächliche Menge der gebundenen H₂SO₄ berechnen kann. Bei der Sulfonierung ungesätt. Öle reagiert

H₂SO₄ mit den Doppelbindungen, die Menge der mit den Doppelbindungen in Rk. getretenen H₂SO₄ kann auf Grund der JZ.-Abnahme ermittelt werden. Bei der Sulfonierung ungesätt. Öle können die genannten Werte berechnet werden auf Grund folgender Gleichungen: 1. Geschwindigkeit der Bindung von H₂SO₄ (A):

$$A = 2 X \cdot 100 / \text{theoret. Wert der H}_2\text{SO}_4\text{-Anlagerung}$$

(letzterer nach der JZ. berechnet). In der Formel entspricht X der Abnahme der „starken“, d. h. mit Methylorange titrierbaren Acidität des Rk.-Gemisches, verursacht durch H₂SO₄ → HSO₃, als Folge der Rk. —CH=CH— + H₂SO₄ → —CH₂—CH(OSO₃H)—; die Menge des gebundenen H₂SO₄ entspricht demnach 2 X. Der theoret. Wert der H₂SO₄-Bindung wird aus der ursprünglichen JZ. berechnet. H₂SO₄ sättigt auch die Doppelbindung, wenn auch natürlich nicht quantitativ, aber der theoret. (oder ideale) Wert kann aus der JZ. nach folgender Formel berechnet werden: theoret. Wert der H₂SO₄-Bindung = JZ. des Öles + Mol.-Gew. von H₂SO₄ / Mol.-Gew. von J₂. — 2. Die Geschwindigkeit der H₂SO₄-Rk. (B) wird berechnet nach: (JZ. des ursprünglichen Öles — JZ. des aus dem Sulfonat wiedergewonnenen Öles) · 100 / JZ. des ursprünglichen Öles = B. Die Formel ist natürlich nur ein annäherndes Maß für die Rk.-Geschwindigkeit, weil das nach Abspalten des SO₃H durch Kochen mit HCl erhaltene Öl ein Gemisch von Glyceriden, Fettsäuren, Oxyssäuren usw. ist. Angewandt auf Sojabohnen- u. Heringsöl ergibt sich auf Grund der beiden Formeln, daß ein großer Anteil der bei der Sulfonierung gebundenen H₂SO₄ während der Rk. wieder gespalten wird. Auch bei vorsichtiger Sulfonierung läßt sich die Spaltung nicht zurückdrängen u. das dürfte der Hauptgrund sein, weshalb man aus solchen Ölen keine guten sulfonierten Öle erhalten kann. (J. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] 39. 94B bis 96B. März 1936. Sendai, Univ. [Nach engl. Ausz. ref.] SCHÖNFELD.)

H. A. Boekenoogen, Schleimstoffe und Abscheidungen in Leinöl. Beitrag zur Kenntnis der Leinölfrage. Vf. bespricht den Nachweis dieser Stoffe in Leinöl durch Gerinnungsprobe (breekproof), Best. der Asche u. des Bodensatzes u. weist auf die mögliche Rolle von Phosphatiden, Phytin u. a. bei der Bldg. von Abscheidungen hin. (Verfkroniek 9. 295—97. Okt. 1936. Koog aan de Zaan, N. V. Oliefabrieken T. Duyvis Jz.) GROSZFELD.

M. M. Durkee, Sojabohnenöl in der Lebensmittelindustrie. Die Raffinierung des rohen Öls läuft über die Stufen: Neutralisierung, Waschung, Bleichung, Ausfrieren fester Teile u. Desodorierung. Das erhaltene Prod. hat milden (sweet) Geschmack, niedrigen Säuregeh. u. ist nahezu wasserhell. Ein dunkler Typ Sojaöl des Handels wird benutzt, um Oleomargarin butterähnliche Farbe zu verleihen. Große Mengen Sojaöl dienen als Salatöl, Backöl oder auch in Mischung mit anderen Ölen als Backzutat. Raffiniertes Sojaöl ist gegen Oxydationsranzigkeit viel beständiger als andere Pflanzenöle trotz seines hohen Geh. an ungesätt. Fettsäuren, es muß daher einer der Raffination widerstehenden natürlichen Hemmungsstoff enthalten. Ein Beigeschmack, der sich langsam in diesem Öl entwickelt, ist offenbar von der üblichen Ranzigkeit verschieden. Seine noch zu erforschende Verhütung wird Sojaöl dem Mais- u. Baumwollsameneröl gleichwertig machen. (Ind. Engng. Chem. 28. 898—903. Aug. 1936. Decatur, Ill., A. E. Staley Manufacturing Comp.) GROSZFELD.

Kinzo Kafuku und Chuta Hata, Über das fette Öl von Chanoshanos (Forskäl). „Chanoshanos“ ist ein in den trop. Gewässern heim., in Fischteichen an der Küste der Philippinen, Java, Sumatra u. Formosa gezüchteter Fisch; er erreicht ein Gewicht von 300—500 g. Aus dem Körper (I), der Leber (II) u. den Eingeweiden (III) wurden durch NaSchmelze 1,8, 30 u. 4,5% Öl erhalten. Die Öle sind in den Eigg. dem Heringsöl ähnlich. D.⁴⁰ I 0,8927, II 0,8966, III 0,8959; n_D⁴⁰ I 1,4616, II 1,4596, III 1,4591; SZ. I 0,76, II 15,77, III 16,78; VZ. I 197,7, II 190,2, III 192,3; JZ. I 96,0, II 95, III 95,2; Unverseifbares I 0,96, II 1,92, III 3,92%. Hauptkomponenten: Myristinsäure, Palmitin-, Stearin-, Zoomarin-, Tetradecensäure, Öl-, Linöl-, Linolensäure u. eine hochungesätt. Säure C₁₈H₂₈O₂. Das Unverseifbare besteht vorwiegend aus Cholesterin u. Selachylalkohol. Das Leberöl gab Vitamin-A-Rk., I u. III waren frei von Vitamin A. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 38. 650B. 1935. Formosa. [Nach engl. Ausz. ref.] SCHÖNFELD.)

Sei-ichi Ueno, Zensaku Okamura und Nobuo Kuzei, Anwendung von Fischölen als Seifenrohstoffe. III. Einfluß verschiedener Substanzen. IV. Einfluß des Druckes. (II. vgl. C. 1934. I. 1258.) Unters. des Einflusses von CaO, Mg, Zn, ZnCl₂ u. Al₂O₃, Pb, Cu usw. auf den Verlauf der partiellen Polymerisation von Sardinöl. Polymerisationsverss. unter 50 u. 100 at H₂-Druck ergaben: bei Abwesenheit des erschöpften

Ni-Katalysators (vgl. Mitt. I u. II) verläuft die Änderung der Trankonstanten bei Druckerhitzung merklich anders als bei n. H₂-Druck. So findet auch eine teilweise Dehydrierung statt u. die Bromide der hochungesätt. Fettsäuren verschwinden nicht merklich selbst bei längerer Druckpolymerisation (bei 270—280°). In Ggw. von erschöpftem Ni unter Druck polymerisiertes Sardinöl ist ebenfalls sehr verschieden vom unter Normaldruck erhaltenen Polymerisat. Bei ersterem fand eine sehr stark Zunahme der SZ. u. auch Dehydrierung statt; dagegen war das Prod. frei von hochungesätt. Säuren. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 392B—96B. [Nach engl. Ausz. ref.] Sep.) SCHÖNFELD.

S. Ueno und T. Yukimori, Anwendung von Fischölen in der Seifenfabrikation. V. Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen von aus polymerisierten Ölen bereiteten Seifen (IV. vgl. vorst. Ref.) Der Vergleich mit Seifen aus Talg, Cottonöl, gehärtetem Sardintran usw. ergab, daß sich die Seifen aus polymerisierten Fischölen hinsichtlich der Leitfähigkeit ähnlich verhalten wie Seifen der Ölsäurereihe. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 456B—57B. [Nach engl. Ausz. ref.] Sep.) SCHÖNFELD.

Jiro Mikumo, Studien über Seifenlösungen. XI. Reaktionen zwischen den Systemen Stearinsäure-Natriumoleat und Ölsäure-Natriumstearat. (X. vgl. C. 1935. II. 2757.) Die Umsetzungen zwischen Stearinsäure (HS) u. Na-Oleat (NaO) u. zwischen Ölsäure (HO) u. Na-Stearat (NaS) wurden in absol. u. verd. A., CH₃OH u. CH₃OH + Bzl. untersucht. Entweder wurden die beiden Verb. gel. u. vermischt oder vorher vermischt, gel. durch Erwärmen u. dann abgekühlt. Die gebildeten Ndd. wurden mikroskopisch beobachtet u. analysiert. Meist entstand saures Stearat, C₁₈H₃₅O₂Na — C₁₆H₃₃O₂ (NaS·HS). Der aus 0,01 Mol. HS u. NaS in 300 ccm absol. A. nach 24 Stdn. gebildete Nd. aus feinfaserigen Krystallen bestand aus NaS·SH, also saurem Stearat (2,566 g); nach Einengen der Mutterlauge wurden ebenfalls Krystalle von NaS·HS erhalten. Ähnliche Resultate wurden in 90%ig. A. erhalten. In 75%ig. A. wurde stark saure Ndd. gebildet (SZ. 114,4), wegen der geringen Löslichkeit der Stearinsäure in verd. A.; nach Umkrystallisieren aus CH₃OH oder Bzl.-CH₃OH (1:1) bildete sich aber wiederum NaS·HS. Das saure Stearat ist bei 20° u. 0,245 g in A. l. u. zum doppelten Betrage in CH₃OH; swl. in Bzl., Ä., PAc., k. W.; schäumt nicht beim Schütteln der wss. Lsg. Die Krystalle sind orthorhomb. Die molaren Löslichkeiten von NaS·HS u. NaS in absol. A. bei 20° sind nahezu gleich. Mit je 0,01 Mol NaS u. 0,005 Mol HO in 230 ccm CH₃OH wurden nach Abkühlen ein Nd. I (Krystallen); mit 70 ccm CH₃OH u. Einengen auf 100 ccm, ein Nd. II erhalten. Die Mutterlauge wurde verdampft (Rückstand = III). Es wurden so erhalten 1,409 g I (SZ. 95,7, 3,87% Na, F. der Fettsäuren 70—71°, JZ. 0), 0,986 g II (SZ. 95,3, Na 3,88%, F. der Fettsäuren 69—70°, JZ. 0), 2,001 g III (SZ. 13,3, 6,88% Na, F. der Fettsäuren 49—50°, JZ. 61,9). III hat demnach die Zus. 14% NaS·HS, 11,6% NaS, 74,4% NaO. Wurde das ursprüngliche Gemisch mit 400 ccm A. behandelt, so bildeten sich 2,7 g eines aus Nadeln u. feinen Krystallkörnern bestehenden Nd. der SZ. 57,0, 5,3% Na; durch Behandeln mit CH₃OH verwandelte er sich in NaS·HS. Es wurde nur ein saures Stearat, NaS·SH identifiziert; es sintert bei 94°, verflüssigt sich in der Capillare bei 119—120° u. wird ganz klar u. fl. bei etwa 145°; Mol.-Gew. (RAST) 598 (613). (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 39. 98 B—100 B. März 1936. Tokio, Marumiya Soap Works. [Nach engl. Ausz. ref.] Sep.) SCHÖNFELD.

R. Brill, Über mesomorphe Zustände bei Seifen und Waschmitteln. Vf. berichtet über Verss. zur Herst. von DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen von gepulvertem Na-Stearat u. kommt im Gegensatz zu SECK (vgl. C. 1936. II. 894) zu dem Ergebnis, daß die beobachteten Interferenzen sämtlich von einer Netzebene mit dem Abstand von ca. 43 Å herrühren. Vf. vermutet, daß die Ursache der von SECK erhaltenen abweichenden Ergebnisse darin liegt, daß bei dessen Verss. der Primärstrahl nicht ausgeblendet wurde. Man erhält dann nur einen Ring, während die beiden anderen in der Streustrahlung des Silberbromids untergegangen sind. Wenn man nun den Netzebenenabstand aus dem dritten Ring berechnet in der Annahme, daß dieser einen Reflex erster Ordnung stellt, so erhält man 14,1 Å (SECK 15,5 Å). So dürfte SECK auch zu der „einfachen Moleküllänge“ gekommen sein. Ferner konnte Vf. die Angabe von SECK nicht bestätigen, nach der von den drei bei der trockenen Substanz beobachteten Interferenzen die erste u. dritte bei der W.-Aufnahme sofort verschwinden, vielmehr bleiben bei einer 7%ig. Lsg. von Na-Stearat alle drei Interferenzen erhalten. Vf. führt den Befund von SECK auf Anwendung einer Blende mit großem Durchmesser zurück. Vf. weist dann noch darauf hin, daß die mit K. H. Meyer gemeinsam ausgeführten Unterss. an Laurinsäure mit

Krystallen, die in üblicher Weise auskrystallisiert waren, durchgeführt wurden, u. die Angabe von SECK nicht zutrifft, daß die bisher untersuchten Fettsäuren bzw. Seifen auf Oberflächen zum Krystallisieren gebracht worden sind. (Angew. Chem. 49. 643—45. 29/8. 1936. Ludwigshafen a. Rh., Forschungslab. Oppau d. I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.) NEU.

Willy Seck, *Vorläufige Bemerkungen zu den vorangehenden Ausführungen von Thiesse und Mitarbeitern und Brill.* (Vgl. THIESZEN, STAUFF u. WITTSTADT, C. 1937. I. 230, u. vorst. Ref.) (Angew. Chem. 49. 645. 29/8. 1936.) NEU.

K. Rössner, *Mechanische Technologie der Seifen. I. Kühlwalzwerke und automatische Bandtrockner in der Feinseifenfabrikation.* (Fette u. Seifen 43. 160—63. Sept. 1936. Braunschweig.) NEU.

Monsoin, *Zur Technik der Herstellung flüssiger Seifen.* Herst., Anforderungen u. Vorschriften für fl. Seifen. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. 22. 302—03. 25/9. 1936.) NEU.

* Kathryn Glennon, *Vitaminseifen.* Vf. berichtet über den Zusatz von Vitamin F zu SAPO MOLLIS u. dessen günstigen Einfluß auf die Haut in Tierverss. (Soap 12. Nr. 11. 30—32. Nov. 1936. Chicago, Memorial Hospital.) NEU.

C. Stiepel, *Fettersparnis durch Minderung des Seifenverbrauchs.* W.-Enthärtung mit Na-Hexametaphosphat (Calgon) u. seine Bedeutung für die Fett- u. Seifenersparnis. (Fette u. Seifen 43. 159—60. Sept. 1936. Berlin-Charlottenburg.) NEU.

E. L. Lederer, *Neues auf dem Gebiete der seifenähnlichen Substanzen.* Überblick über die wichtigsten in den Jahren 1932—1935 bekannt gewordenen Neuerscheinungen u. wissenschaftlichen Unterr. auf dem Gebiet der seifenähnlichen Substanzen unter besonderer Berücksichtigung der techn. bedeutungsvollen Prodd. (Fettalkoholsulfonate, blockierte Fettsäuren, kationakt. Fettstoffe). (Kolloid-Z. 75. 236—42. Mai 1936. Hamburg.) PANGRITZ.

N. N. Godbole, *Vergleich verschiedener Jodzählbestimmungsmethoden.* (Unter Mitarbeit von Sarma, Kamal und Ketkar.) Vergleich der Methoden HÜBL, HANUS, WIJS u. KAUFMANN miteinander. Die Best. nach HÜBL besonders bei Fetten mit hoher JZ. beansprucht zu lange Zeit, sie muß als veraltet gelten. Die Best. nach WIJS zeigt starke Wrkg. des Halogens, die sich bei Erdnuß- u. Leinöl in Substitution während längerer Vers.-Dauer äußert. Diese Methode ist daher mit Vorsicht zu verwenden. Die Verff. nach HANUS u. KAUFMANN ergeben übereinstimmende Werte, jedoch zeigt sich nach KAUFMANN eine etwas bessere Konstanz der Einzelwerte u. bei längerer Einw. geringere Neigung zur Substitution; ferner führt die Methode bei Fetten kleiner u. mittlerer JZZ. in 30 Min. u. bei hohen JZZ. in 45 Min. zu konstanten Endwerten. (Fette u. Seifen 43. 155. Sept. 1936. Benares.) NEU.

Hansawerke Lürman, Schütte & Co., Hemelingen b. Bremen, übert. von: Hans Grabbe, Bremen, *Sulfonierung von Fettsäuren und ihren Estern.* Bei der gegebenenfalls unter gleichzeitiger Kondensation mit aromat. KW-stoffen oder höhermolekularen Alkoholen erfolgender Sulfonierung höhermolekularer Fettsäuren u. ihrer Glyceride wird die Sulfonierung in mehreren, vorzugsweise 3 Stufen mit Sulfonierungsmitteln von steigender Stärke vorgenommen. — Z. B. werden 30 Ricinusöl nacheinander mit 10 H₂SO₄-Monohydrat, 20 eines 10%_{ig}. u. 30 20%_{ig}. Oleums behandelt, wobei die Temp. von 20 auf 35° steigt. Sulfonierungsdauer 3—4 Std. (E. P. 453 679 vom 17/10. 1935, ausg. 15/10. 1936. D. Prior. 18/10. 1934.) EBEN.

Donald P. Grettie, Chicago, Ill., V. St. A., *Halbarmachen von Fett.* Man vermischt das Fett mit 1—10% rohem Sojaöl, gegebenenfalls gehärtet u. desodoriert. Man kann auch die Mischung desodorisieren, zweckmäßig bei Temp. über 100°, wobei das Lecithin zerstört wird. (A. P. 2 052 289 vom 20/4. 1936, ausg. 25/8. 1936.) BIEB.

* Imperial Chemical Industries Ltd., England, *Vitaminöl.* Man unterwirft ein vitaminhaltiges Öl, z. B. Lebertran, einer mäßigen Hydrierung u. dann einer Kurzwegdest. bei einem Druck von ca. 10⁻³ mm Hg. Das erhaltene vitaminreiche Destillat ist geschmack- u. geruchlos u. kann Speisefetten, wie Margarine, bei der Herst. zugesetzt werden. Gegebenenfalls wird zuerst die Dest. u. hernach die Hydrierung vorgenommen. (F. P. 802 177 vom 21/2. 1936, ausg. 29/8. 1936. E. Prior. 21/2. 1935.) BIEBERSTEIN.

Louis Evan Minor, Smithville, Canada, *Entölen von Bienenuachs.* Geschmolzenes Wachs wird mit kleinen Mengen wss. Alkalilauge 3 Min. verrührt, mit HCl neutralisiert u. wieder abgetrennt. Das gereinigte Wachs kann, gegebenenfalls vermischt, mit trocknenden Ölen oder Ricinus- bzw. Klauenöl, Terpentin, Carnaubawachs u. dgl. zu

Lacken, Lederöl, Bohnermassen u. Schuhwiche verarbeitet werden. (Ind. P. 22 733 vom 30/3. 1936, ausg. 22/8. 1936. E. Prior. 3/4. 1935.) SALZMANN.

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

W. I. Minajew, *Zur Frage der rationellen Ausnutzung der Bleicheigenschaften von Natriumhypochlorit*. Untersucht wurde der Einfluß eines Zusatzes von NaHCO_3 u. einiger Netzmittel beim Bleichen von Baumwollgewebe mit NaOCl (1 g akt. Cl/1). Neutrale Lsgg. des NaOCl bleichten das Gewebe viel langsamer als die NaHCO_3 u. Netzmittel enthaltenden Fl. Bei Zusatz von 2 Mol. NaHCO_3 auf 1 Mol. NaOCl wurden schon nach 2 Min. 80% Weiß erzielt, bei minimalem Verbrauch an akt. Cl; der Cl-Verbrauch war beispielsweise 1,5-mal geringer, die Bleichgeschwindigkeit 5-mal größer als beim Bleichen ohne Dicarbonat. Großen Einfluß hatte Netzmittelzusatz. α -Nekal beschleunigte die Bleichung auf das 5-fache. Zusatz von synthet. Fettsäuren + Kontaktspalter steigerte den Bleicheffekt in 2 Min. auf 87,76%, allerdings auch den Verbrauch an akt. Cl. Der Oxycellulosegeh. bleibt bei den Zusätzen prakt. unverändert. Der NaHCO_3 -Zusatz zum NaOCl , bereitet durch Sättigen von NaOH mit Cl_2 (0,5—1% überschüssige NaOH) ist zu berechnen nach der Formel:

$$[n \text{ NaOCl} + m \text{ NaOH}] + [(n + m) \text{ NaHCO}_3] = [(n + m) \text{ Na}_2\text{CO}_3 + m \text{ H}_2\text{O}] + n \text{ HOCl}$$
 (Trans. Inst. chem. Technol. Ivanovo [USSR] [russ.: Trudy Iwanowskogo chimiko-technologitscheskogo Instituta] 1. 174—80. 1935.) SCHÖNFELD.

—, *Textilhilfsmittel*. *Appretan WL* der I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. gibt Kunstseide, Zellwolle u. Mischgeweben starke Fülle ohne den Griff ungünstig zu beeinflussen, es hinterläßt auf der Ware beim Eintrocknen keine undurchsichtige Schicht, verschleiert dadurch die Farben nicht u. kann gegebenenfalls vom Gewebe wieder entfernt werden, da es nicht wasserunlös. ist. Besonders gut eignet es sich zum Appretieren kunstseidener Futterstoffe, von Futterstoffen aus Kunstseide u. Baumwolle, für Damenkleiderstoffe, wie Krepps aus Viscoseseide u. Vistrakrepps, sowie für glatte Gewebe. Aufgebracht wird es am besten am Foulard. — *Stoko-Schlichte SO* der CHEM. FABRIK STOCKHAUSEN & CO., Krefeld, ist eine ölfreie Schlichte für Kunstseiden aller Art, gibt dem Faden Glätte, Weichheit u. Elastizität u. ist leicht u. vollkommen auswaschbar. Auch bei längerem Lagern tritt eine Schädigung der geschichteten Ware nicht ein. Für die Strangschlichterei wird die Schlichte mit Tallosan S oder ST gemischt. — Ein Waschmittel neutraler Rk., das reinigend, fettlösend u. emulgierend wirkt, in wss. Lsg. kein freies Alkali abspaltet u. keine CaO -Seifen abscheidet, ist *Sandopan A konz.* der CHEM. FABRIK VORM. SANDOZ. Außer in der Wollwäsche u. beim Waschen von Geweben oder Strickwaren aus Wolle, Seide u. Kunstseide wird es als Zusatz zum Färbebad, beim Abziehen von Färbungen u. Drucken u. zum Entfernen von CaO -Seifenabscheidungen benutzt. Zum Schutz der Wolle u. Seide gegen alkal. Schädigungen dient *Lanasan*; ein säurebeständiges Carbonisieretzmittel, das eine Herabsetzung der Säurekonz. um ungefähr die Hälfte ermöglicht, ist *Resolin NC* der Firma. Hohes Reinigungs- u. Dispergiervermögen zeigt das Beuchmittel *Sanozil*, *Stabilisator AP* verhindert zu rasche Zers. der Peroxybleichflotten, das Präp. wirkt außerdem reinigend u. gibt der Ware einen weichen Griff. (Mh. Seide Kunstseide 41. 482—84. Nov. 1936.) SÜVERN.

Wm. Bennett, *Die Verwendung von Enzymen in der Textilindustrie*. Allgemeines über Enzyme. Diastasen, namentlich Malzdiastasen, z. B. „*Starchexo*“. Entschlichten von Geweben u. Appretieren unter Verwendung von *Starchexo*. Möglichkeit bei Verwendung dieses Prod., stärker konz. Stärkelsgg. benutzen zu können. Nutzen bei Bittersalzappreturen, bei Kunstseide u. im Zeugdruck. (Indian Text. J. 47. 22—23. 15/10. 1936.) FRIEDEMANN.

C. A. Jennings, *Mercerisation von Stückware*. Fortschritte der letzten 20 Jahre. Erhöhung der Temp. von 40° F auf 60—100° F u. der Durchgangsgeschwindigkeit von 35—40 Yards/Min. auf 60—80 Yards/Min. Mercerisieren ohne Zwischentrocknung nach der Kesselbäuche oder der Bleiche. Aufarbeitung der Washwässer; Verwendung von Netzmitteln beim Mercerisieren. Vermeidung von Fehlern. Verbesserte Maschinen; die „kettenlose Mercerisiermaschine“. Besondere Maßregeln beim Mercerisieren von Mischgeweben mit Kunstseide; Einhaltung einer Temp. bis höchstens 50° F, Verringerung der Spannung u. der Laugenkonz., Verwendung von KOH, Waschen mit

h. W. oder mit NaCl-Lsg. Verbesserung der Mercerisation von Kunstseide u. Erzielung von Schrumpf- u. Knitterfreiheit zugleich mit dem Mercerisieren sind die nächsten Zukunftsaufgaben. (Text. Wld. **86**. 2098—99. Okt. 1936.) FRIEDEMANN.

Hermann Rath, *Zur Frage der Mercerisation von Mischgespinnsten aus Baumwolle/Zellwolle*. (Vgl. dazu C. 1936. II. 3224.) Vf. fand unter Mitarbeit von **K. Jäger**, daß ein Zusatz von 25% KOH zur NaOH-Lauge die maximale Löslichkeit von Zellwolle schon auf rund die Hälfte herabbringt. Da das Löslichkeitsmaximum bei Zusatz von 25% KOH bei 15%₀ig., bei Zusatz von 50% KOH bei 20%₀ig. Lauge liegt, wird auch die Gefahrenzzone beim Spülen verkleinert. Vf. konnte bei Mischgarnen mit Zellwollen von starker Quellung u. Alkalilöslichkeit bei Verwendung von KOH, 50% KOH + 50% NaOH u. auch noch bei 25% KOH + 75% NaOH, Gesamtlauge 30° Bé, bei 15 u. bei 30° gute Erfolge erzielen. Bei KOH ist der Temp.-Faktor ganz unwesentlich. Netzmittel verringern etwas die Alkalilöslichkeit der Zellwolle. Bei Zellwollen stark heterogenen Charakters ist die durch die kurzkettingen Cellulosemoll. bedingte hohe Cu-Zahl nicht immer mit der Viscosität, die durch die langkettigen Moll. beeinflusst wird, in Einklang zu bringen. Vf. u. Mitarbeiter versuchen z. Zt. ein „Kettendiagramm“ für Zellwollen aufzustellen. (Kleppzigs Text.-Z. **39**. 649—50. 28/10. 1936.) FRIEDEMANN.

W. M. Rybakow und **E. W. Fedorow**, *Methoden zur Verbesserung der Eigenschaften des Cotonins*. Für die chem. Cotonisierung wird vorgeschlagen als 1. Bad eine 87—90° h. Lsg. von 17 (g/l) NaOH, 2,2 Na-Silicat u. 2 Kontakt, als 2. Bad eine 85—86° h. Lsg. von 5 g/l NaOH, als 3. Bad wss. HCl von 72—75° u. als 4. Bad W. von 60—70°. (Flachs-, Hanf-, Juteind. [russ.: Lno-penkodshutowaja Promyschlenost] **5**. 71—83. 1935.) HANNS SCHMIDT.

W. S. Mosskalewa, *Ausnutzung von Reaktionsabfällen der Kunstseidefabriken für die Cotonisierung*. Abfallende Viscosefällbäder u. Tauchlauge von der Alkalicelluloseherst. sind sehr gut zur Herst. von Cotonin verwendbar, das hierdurch weicher, glänzender, reiner u. heller wird; auch wird 25% NaOH erspart u. die Kochdauer um 1/2 Stde. verkürzt. Z. B. wird 1,5 Stdn. mit 1,5% H₂SO₄ enthaltender Abfallsäure bei 75—80° u. nach dem Auswaschen 1,5 Stdn. mit 0,6% NaOH enthaltender Abfalllauge bei 90—100° erhitzt. (Leichtind. [russ.: Legkaja Promyschlenost] **15**. Nr. 2/3. 75—82. Febr./März 1936.) HANNS SCHMIDT.

I. N. Buchtanow, *Spinnen von Cotonin in reiner Form*. Eingehende Unterr. über die Herst. von Garnen bzw. Geweben aus 100% Cotonin (I), die zwecks Bleichung in jedem Falle je 2-mal abgekocht, gechlort u. abgäuert werden müssen u. sich besser verarbeiten, z. B. mit Schwefel- oder Diaminfarbstoffen durchfärben lassen als Mischwaren mit niedrigwertiger Baumwolle. Mechan. u. chem. vorbereitetes I läßt sich im gebleichten oder rohen geschlichteten bzw. geölten Zustande gleichmäßig anfärben; ungebleichtes I ist für dunkle Färbungen verwendbar. Mechan. vorbereitetes I läßt sich am besten färben, bedrucken u. ist nach dem Bleichen chem. u. opt. am reinsten. Chem. vorbereitetes gebleichtes I enthält verholzte Teile, die sich auch durch 2-maliges Kochen bzw. Säuern vor oder nach dem Kochen nicht entfernen lassen, u. ist nur für dunkelgefärbte Waren verwendbar. (Leichtind. [russ.: Legkaja Promyschlenost] **15**. Nr. 4. 96—114. April 1936.) HANNS SCHMIDT.

A. Danilotschkin, *Neue chemische Bearbeitung von Flachs*. Über die trockene Dest. der verholzten Anteile (Schäde) unter Gewinnung von Essig-, Ameisensäure, Holzkohle usw. (Flachs-, Hanf-, Juteind. [russ.: Lno-penkodshutowaja Promyschlenost] **5**. Nr. 4. 53—57. 1935.) HANNS SCHMIDT.

A. Botschenkow, *Über physikalische Änderungen von Leingeweben beim Veredeln*. Über die Änderung der Ausmaße beim Bleichen u. der mechan. Fertigstellung. (Flachs-, Hanf-, Juteind. [russ.: Lno-penkodshutowaja Promyschlenost] **6**. Nr. 2. 36—40. April 1936.) HANNS SCHMIDT.

G. A. Garkusch, *Ölgehalt, Schwere und Cellulosegehalt der Hanffaser*. Eingehende Unterr. russ. Hanfsorten. (Flachs-, Hanf-, Juteind. [russ.: Lno-penkodshutowaja Promyschlenost] **6**. 22—27. Jan./Febr. 1936.) HANNS SCHMIDT.

A. Jaumann, *Bastwolle und Zellwolle*. Unter Bastwolle werden alle Bastfasern in baumwoll- oder wollartiger Form verstanden, die durch Cotonisieren von Flachs-, Hanf-, Jute- u. anderen Fasern gewonnen werden. Cotonisierte Hanffaser wird in Italien zusammen mit Zellwolle in beträchtlicher Menge verwendet. Betrachtungen über die Gewinnung u. Verwendung von Bastwolle in Deutschland. Abbildungen. (Kunstseide **18**. 453—62. Nov. 1936.) SÜVERN.

R. Smit und J. Ph. Peper, *Besteht ein Zusammenhang zwischen der Qualität einer Wollsorte und ihrem Calcium- und Natriumgehalt?* Die Sulfat-, K- u. Na-Best. sowie die Best. von P, Al, Fe, Ca u. Mg ist beschrieben, Tabelle der anorgan. Bestandteile mit Triamolseife gewaschener Wollen. Mit steigendem Aschegeh. nimmt der K-Geh. zu, ein niedriger Na-Geh. entspricht nicht einem hohen Ca-Geh. u. umgekehrt. Zwischen dem Ca-Geh. u. der Qualität mit Triamolseife gewaschener Wolle besteht kein Zusammenhang, der Ca-Geh. ist von der Waschmethode abhängig. Die chem. Unters. der Rohwolle gibt keinen Aufschluß darüber, ob stark salzhaltiges Futter die Qualität der Wolle ungünstig beeinflusst. (Mschr. Text-Ind. 51. 261—63. Okt. 1936. Delft, Holland.) SÜVERN.

J. B. Speakman, *Die Reaktionsfähigkeit der Schwefelbindung in tierischen Fasern. I. Der chemische Mechanismus der bleibenden Dehnung.* (Vgl. C. 1936. II. 3740.) In Dampf oder sd. W. (bzw. Lsgg.) gedehnte Haare u. Wolle zeigen bekanntlich zunächst beim Entspannen in Dampf Superkontraktion, dann nach längerem Dämpfen eine bleibende Dehnung („permanent set“). Diese erfolgt demnach in 2 aufeinanderfolgenden Rkk. Voraussetzung für bleibende Dehnung ist Hitze u. Feuchtigkeit. Eine der Rkk. ist also mindestens eine Hydrolyse. Als hydrolyt. bedingte Rk. ist die bleibende Dehnung abhängig vom p_H des Mediums, in dem das gedehnte Haar gehalten wird. Die bleibende Dehnung ist prakt. Null bei p_H = 1 (HCl) u. zeigt ein Optimum bei p_H = 9,2 (Borsäure-Na₂CO₃-Pufferlsg.). Da Alkali die Hydrolyse begünstigt, sind es die alkalipfindlichen Cystinbindungen (die zwischen den Hauptvalenzpeptidketten R als —S—S-Querbindungen Seitenketten bilden oder Brücken schlagen), welche hydrolyt. gesprengt werden. Dabei werden auch die Salzbindungen zwischen den Aminosäureseitenketten (Glutamin- oder Asparaginsäure u. Lysin oder Arginin), die gleichfalls die Hauptvalenzketten brückenartig verknüpfen, gesprengt. Superkontraktion (durch Zusammenfaltung der Hauptvalenzketten) ist das äußere Kennzeichen für die Sprengung der Seitenketten (Salz- u. S-Bindungen). Sie wird auch durch cystinspaltende Reagenzien, wie Na₂S, Ag₂SO₄, H₂O u. NaHSO₃, herbeigeführt. Mit Na₂SO₃ tritt die Rk. nicht ohne weiteres ein, weil es nicht alkal. genug ist, die Salzbindungen zu sprengen. Nach deren Beseitigung durch Desaminierung mit salpetriger Säure oder Blockierung der Aminogruppen durch Kondensation mit Chinon tritt auch mit Na₂SO₃ Superkontraktion ein. Demnach ist die Hydrolyse der Schwefelbindungen, welche bei Entspannung die Superkontraktion ermöglicht, die erste Rk. oder Vorstufe für das Entstehen der bleibenden Dehnung: $R-S-S-R + H_2O \rightarrow R-SH + R-S-OH$ (I). Danach werden (wenn die tier. Faser weiter gespannt gehalten wird) in zweiter Rk. neue Brückenbindungen zwischen den Hauptvalenzketten gebildet, welche die bleibende Dehnung bedingen. Diese neuen Brückenbindungen können keine Salzbindungen sein, da sie, wie das Bestehen der bleibenden Dehnung zeigt, beständig gegen Dampf, sd. W., sd. 0,1-n. Säure, Alkali u. sd. Na₂SO₃-Lsg. sind. Cystinbindung scheidet auch wegen der Alkalibeständigkeit aus. Da nach Beseitigung der freien Aminogruppen durch Desaminierung oder Blockierung keine bleibende Dehnung eintritt, müssen diese Gruppen Rk.-Teilnehmer bei Bldg. der neuen Bindungen sein. Entsprechend den Rkk. zwischen Aminoverbb. u. Disulfiden (vgl. ZINCKE, Liebigs Ann. Chem. 406 [1915]. 118) folgt als zweite Rk. für das Entstehen der bleibenden Dehnung: $R^1-S-NH-R^2 + H_2O$ (II). In sd. Na₂SO₃-Lsg. tritt bei bleibend gedehnten Wollfasern doch Kontraktion ein. Es müssen also neben den neuen Brückenbindungen zum Teil noch Cystin- u. Salzbindungen vorhanden ein. Diese Kontraktion bleibt aber weit hinter der Superkontraktion unbehandelter Fasern zurück u. ist proportional der bleibenden Dehnung, also der Zahl der neuen Bindungen. Als weitere Stütze der Gleichung I u. II wurden überschüssige Sulfhydrylgruppen nachgewiesen. Daß Schwefelbindungen beteiligt sind, wird daraus geschlossen, daß keine bleibende Dehnung eintritt, wenn Haare mit Barytwasser entschweifelt oder mit Ag₂SO₄ oder CuCl₂ u. Dampf behandelt werden, wobei sich Schwermetallsulfide bilden. Auch Oxydation des gebundenen S beeinträchtigt die bleibende Dehnung. Oxydation durch Licht u. Luft bewirkt Unterschiede in der bleibenden Dehnung zwischen Spitzen u. Wurzelenden der Haare besonders im letzten Stadium der Schwangerschaft infolge stark verlangsamten Haarwachstums. Nur ein sehr geringer Teil des S geht als SO₂ hinweg. Bei Oxydation durch künstliche Bestrahlung wurde Gewichtszunahme von Wolle festgestellt. Die durch Oxydation geminderte Fähigkeit zur bleibenden Dehnung kann durch Red.-Mittel, wie Na₂SO₃ u. NaHSO₃, wieder hergestellt werden. Ursache dieser Besserung ist aber keine Reduktion sondern Sprengung weiterer S-Bindungen. Die bleibende Dehnung wird nicht beeinträchtigt durch Salpetersäure, kaum durch H₂O₂ in saurer Lsg., dagegen stark

durch H₂O₂ in verd. NH₃. Die Oxydation setzt also wahrscheinlich größtenteils erst nach der Hydrolyse ein. (J. Soc. Dyers Colourists 52. 335—46. Sept. 1936. Leeds, Univ., Textile Chem. Lab.)

HALLE.

A. S. Frolow, *Einfluß der Beschwerung auf die Eigenschaften von Seide*. Über die Grenzen der Beschwerung mit Sn-Silicophosphat. (Seide [russ.: Schelk] 6. Nr. 2. 35—36. April 1936.)

HANNS SCHMIDT.

George C. Munro, *Der Physiker und die Papiermachereifragen*. Aufgaben des Physikers bei der Ausgestaltung der Apparatur u. der Arbeitsmethoden der Papierindustrie. (Paper Ind. 18. 544—46. Okt. 1936.)

FRIEDEMANN.

Hoyer, *Holzämpferauskleidung mit devisensparenden Werkstoffen*. Für Holzdämpfer werden Bleche mit leichter Plattierung empfohlen, bei denen auf Flußstahlblech Cu oder Ni durch Schweißen u. Warmwalzen so aufgebracht sind, daß die fertigen Bleche nicht mehr als 10 Vol.-% Cu oder Ni haben. (Wbl. Papierfabrikat. 67. 798—800. 24/10. 1936.)

FRIEDEMANN.

W. I. Minajew und S. S. Frolow, *Untersuchung der Chlormethoden zur Cellulosegewinnung*. Die Chlorierung von verholzten Flachsabfällen zwecks Verwendung zur Papierherst. unter Vor- u. Nachbehandlung der Abfälle mit NaOH nach bekannten Verff. wurde eingehend untersucht. (Trans. Inst. chem. Technol. Ivanovo [USSR] [russ.: Trudy Iwanowskogo chimiko-technologitscheskogo Instituta] 1. 196—203; Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wssesojusnogo Mendelejewskogo Sjesda po teoritscheskoi i prikladnoi Chimii] 2. Teil 1. 792—800. 1935.)

HANNS SCHMIDT.

O. Routala und Osmo Yli-Jama, *Die unkondensierbaren Gase bei der Sulfitzellstoffkochung*. Bei der Sulfitzellstoffkochung in einem Autoklaven bilden sich 1,6% CO₂ vom Gewicht der Zellstoffausbeute. Der O₂ verschwindet zu Beginn der Kochung. In der Zellstoffabrik bestehen die unkondensierbaren Gase, welche in den Säureturn zurückgeleitet werden, aus 21% CO₂, 40% N₂ u. 39% SO₂. (Suomen Paperi-ja Puutavaralehti [Finnish Paper und Timber J.] 1936. 342—51. April. Helsinki, Techn. Hochsch.)

ROUTALA.

I. Morosow, N. Tscherswinskaja und A. Klementjewa, *Über die Viscositätserniedrigung von Nitrocellulose durch Ammoniak und dann durch Salzsäure*. Durch Behandeln von Nitrocellulose erst mit NH₃ u. hierauf mit HCl gelingt es, niedrigviscose Prodd. zu erhalten, welche der Autoklavenqualität entsprechen. Bei Behandeln der mit NH₃ behandelten Nitrocellulose mit HCl nimmt ihre Viscosität zunächst zu einem Minimum ab, um dann bis zu einem Maximum zuzunehmen; dann sinkt sie weiter. Je höher die Anfangsviscosität, desto deutlicher sind die Knickpunkte. Bei der Viscositätserniedrigung sinkt der N-Geh. der Nitrocellulose, während ihre Löslichkeit in A. zunimmt. Der Zers.-Punkt der Nitrocellulose wird durch Behandeln mit NH₃ erniedrigt, durch Behandeln mit HCl erhöht. Die Prodd. blieben 20 Stdn. bei 120° unzers. Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] 2. 155—58. 1936.)

H. Jentgen, *Neue Wege zur Herstellung großer Viscosemengen*. Angaben über Buchenholz- u. Strohzellstoff, osmot. Reinigen von NaOH-Lsg., kontinuierliches Mercerisieren u. Reifen, Abpressen der Na-Cellulose, Zerkasern u. Sulfidieren, Sulfidieren u. Lösen in einem Arbeitsgang, Mischer u. Hilfsapp. Abb. (Kunstseide 18. 408 bis 421. Nov. 1936.)

SÜVERN.

Walter Frenzel, *Untersuchung von Garnen und Geweben aus heimischen Zellwollen*. Vf. hat Gemische mit 16/84%, 50/50% u. 70/30% Zellwolle/Baumwolle als Kett- u. Schußgarne Nr. 30 hergestellt. Benutzt wurden die Viscosezellwollen *Vistra*, *Flox*, *Hamelfaser* u. *Kohornfaser*, sowie die Cu-Zellwollen *Cuprama* u. *Cuprafil*. Es fand sich, daß die Optima für Festigkeit u. Dehnung bei 82% Baumwolle + 18% Viscosezellwolle u. bei 72% Baumwolle + 28% Cu-Zellwolle liegen. Verss. zeigten, daß die Fadenspannungen bei Zellwolle größer sind als bei Baumwolle, daß aber die Haftfähigkeit der Einzelfasern z. B. bei *Vistra* höher ist als bei Baumwolle gleicher Nr. u. Drehung. Bei Geweben ist naß reine Baumwolle am festesten, reines Zellwollgewebe am wenigsten fest; trocken liegt das Maximum bei rund 80% Baumwolle. Für Rohware liegt das Gesamtoptimum bei rund 84% Baumwolle, bei gebleichter Ware bei 68—75%. Die Prüfung der Berstfestigkeit der Gewebe stimmte mit den Ergebnissen an Garnen überein. (Z. Ver. dtsh. Ing. 80. 1186—88. 26/9. 1936.)

FRIEDEMANN.

Walter Frenzel, *Deutsche Kunstseidenkreppgarne, ihre Eigenschaften, ihre Herstellung*. Betrachtungen über Kreppzwirnung, Drehungsgrad u. Zwirnspannung. (Kunstseide 18. 431—34. Nov. 1936. Chemnitz.)

SÜVERN.

—, *Vistra XT, die neue Faser für die Wollindustrie*. Angaben über die Eigg. der neuen Faser, die sich für die Streichgarn-, Kammgarn- u. Strickgarnindustrie gleich gut eignet. Mkr. Bilder u. Muster. (Kunstseide 18. 449—52. Nov. 1936.) SÜVERN.

—, *Neue Garne und Stoffe in der Kupferkunstseidenindustrie*. Angaben über Eigg. von „Bemberg-Ultrafein“ (Verwendung in der Strumpf- u. Wäscheindustrie), „Bemberg-Popelino“ (für Herrenwäsche) u. Cuprama-Zellwolle. (Kunstseide 18. 436—37. Nov. 1936.) SÜVERN.

N. C. Thayer jr., *Das zukünftige Acetat*. Wenn es gelingt, der Acetatseide größere Elastizität u. Festigkeit zu geben, sie nötigenfalls zu kreppen, im Ätzdruck zu verwenden, ohne die wesentlichen Eigg. zu beeinträchtigen, so wird ein Rückschlag in der Verwendung kaum eintreten. (Rayon Text. Monthly 17. 555. 562. Sept. 1936.) SÜVERN.

A. I. Kunina, *Ersatz der Buntmetalle in dem Seidenspinnmaschinenbau*. Als Ersatz von Cu-, Messing- u. Bronzeanteilen dienen Gußeisen mit 2 (°) C u. 35 Cr, Stähle mit 0,21 C u. 29,5 Cr oder 0,147 C u. 14,59 Cr, Duraluminium u. mit Zn galvanisiertes oder phosphatiertes Eisen, während verschromtes Eisen versagt. (Seide [russ.: Schelk] 6. Nr. 2. 12—15. März/April 1936.) HANNS SCHMIDT.

—, *Neuzeitliche Edelmetallspinnmäßen*. Au-Pt-Legierungen mit höherem Pt-Geh. als bisher (etwa 30°/o Pt u. etwa 70°/o Au) erwiesen sich als wesentlich überlegen. Rh-Zusatz verringert die Härteschwankungen der gehärteten Au-Pt-Legierung auf ungefähr 1/3. Die Wrkg. des Rh-Zusatzes liegt in einer Verfeinerung der Struktur der Edelmetalllegierungen, wodurch die Verformungseigg. günstig beeinflusst werden. (Kunstseide 18. 429—31. Nov. 1936.) SÜVERN.

Jacques Lagelez, *Die Celluloseschwämme*. Kurze Schilderung der Herst. der *Viscoseschwämme* von der Art der Schwämme „*Agfa-Viscose*“ (I. G.). (Papeterie 58. 873—74. 10/10. 1936.) FRIEDEMANN.

—, *Fäden und Fasern aus Transparentfolien*. Die Verwendung von Cellophanfäden in der Textilindustrie, von *Celtaphan* für Raschel- u. Wirkartikel, von strohartigen Prodd., wie *Nirvapaille* u. von *Cordophan* für Malakkarohr oder China-Seegrasschnur ist besprochen. Abb. u. Muster. (Kunstseide 18. 437—39. Nov. 1936.) SÜVERN.

Alan F. Randolph, *Die Herstellung von Gegenständen aus Nitrocellulose*. Übersicht über die Verwendung von Celluloid. (Mod. Plastics 14. Nr. 2. 206—13. Okt. 1936. E. I. du Pont de Nemours & Co.) W. WOLFF.

F. Kalmanowitsch, *Methoden zur Ligninbestimmung in Bastfasern*. Das Fasermaterial wird mit A.-Bzl. extrahiert u. dann in 80°/ig. H₂SO₄ gel.; die Methode von NOLL-HOLDER ist besser als die von KÖNIG. Bei Best. nur von Lignin, nicht jedoch bei Bewertungen für Cotonin- oder Degummierungszwecke ist auch eine 10 Min. lange Vorbehandlung mit 1°/ig. NaOH zweckmäßig. (Flachs-, Hanf-, Juteind. [russ.: Lno-penkodshutowaja Promyschlenost] 5. Nr. 3. 49—54. 1935.) HANNS SCHMIDT.

Ehrhart Franz, Leipzig, *Bleichen von Textilfasern*. Man verwendet O₂-entwickelnde Bleichmittel, z. B. H₂O₂, *Harnstoffperoxyd* oder *Persäuren* bzw. deren Salze in Form von mit organ. Säuren, H₃PO₄, H₃BO₃, stabilisierten Lsgg., die Faserschutzmittel, z. B. *Leim*, *Gelatine*, *Al-Salze*, *HCHO*, *Harzsäuresalze*, *SiO₂*, *Kohlenhydrate*, *Salze aliph.* oder *aromat. Sulfonsäuren*, *H₂SO₄-Ester höherer Alkohole*, *Fluoride* oder *Komplexverb.* enthalten u. gleichzeitig reinigend wirken. Das Bleichbad kann ferner quellungshindernde Stoffe, Gleit- bzw. Fettungstoffe, Schädlingsbekämpfungsmittel, Duftstoffe u. physiol. oder therapeut. wirksame Mittel aufweisen. Gearbeitet wird mit einem oder mehreren entsprechend abgestuften Bädern, gegebenenfalls nach dem Gegenstromprinzip, wobei das Bad durch Umpumpen dauernd in Bewegung gehalten wird. — 1°/o Seife u. 0,5°/o Fett enthaltender Kammzug wird mit 3,60 m/Min. Geschwindigkeit durch ein 80 cm langes, aus 0,5°/o H₂O₂ u. 0,01°/o (COOH)₂ bestehendem, 40—60° w. Bad gezogen (Umpumpgeschwindigkeit: 10 l/Min.). (E. P. 451 115 vom 29/1. 1935, aug. 27/8. 1936. F. P. 798 566 vom 23/1. 1935, aug. 20/5. 1936. Beide D. Prior. 1/2. 1934.) SALZMANN.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von Hochglanzappreturen auf biegsamen Stoffen (Leinwand, Drell, Duck, Satin, Molestin, Filz, Papier u. dgl.)*. Man behandelt die Stoffe zuerst mit einer Überzugsmasse (I), die aus einem Cellulosederiv., einem Pigment u. einem Weichmacher (mit Ausnahme geblasener, pflanzlicher Öle), dann mit einer M. (II), die aus einem Cellulosederiv.,

einem Pigment u. einem geblasenen Öl als Weichmacher besteht, u. schließlich mit einem trocknenem Ölfirnis. I kann z. B. aus 12,1 (Teilen) *Cellulosenitrat* (III), 18,6 Pigment (IV), 27,5 rohem Ricinusöl u. 41,8 Lösungsm., II kann aus 12,1 III, 18,6 IV, 27,5 geblasenem Baumwollsaatöl u. 41,8 Lösungsm. (bestehend aus 38% *Athylacetat*, 60% $95\frac{0}{10}$ ig. A. u. 2% *Aceton*) zusammengesetzt sein. Das Ricinusöl kann durch *Triresylphosphat*, *Dibutylphthalat*, *Dibutyltartrat* u. dgl. ersetzt werden. — *Lacklederartige Prodd.* (E. P. 454 590 vom 4/4. 1935, ausg. 29/10. 1936. A. Prior. 12/5. 1934.)

DONLE.

International Latex Processes Ltd., St. Peter Port, und **Edward A. Murphy**, Birmingham, *Imprägnieren von Faserstoffen*, dad. gek., daß man die Faserstoffbahnen mit Hilfe von Walzen mit einer Kautschukdispersion mit einem Geh. an 100 (Teilen) Kautschuk, 2 S, 5 Mineralöl, 1 Beschleuniger, 1 ZnO u. einer Alkalität von 0,1% u. einer Konz. von 63% durchtränkt u. über eine mit einem Koagulationsmittel (10%ig. $\text{CH}_3\text{-COOH-Lsg.}$ oder $\text{MgSO}_4\text{-Lsg.}$) getränkte Walze leitet u. schließlich über beheizte Walzen leitet. (E. P. 452 176 vom 7/6. 1935, ausg. 17/9. 1936.)

SEIZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Knitterfestmachen von Textilien*. Man tränkt sie mit einem Salz eines Amins, das eine gerade oder verzweigte Kette von mindestens 6 C-Atomen hat u. außerdem O-, S-, NH-Gruppen, isocycl. oder heterocycl. Reste enthalten kann (*Octylaminhydrochlorid*, *Dodecylaminsulfat*, *Stearylaminacetat*, die *Hydrochloride*, *Sulfate*, *Formiate*, *Lactate*, *Oxalate* von aus *Stearin*-, *Cocosnuß*-, *Palmkernöl*-, *Tran*-, *Montansäuren* erhältlichen *Aminen*, *Octylfurfurylamin*-, *Phenylstearylaminhydrochlorid*, *Glucaminsulfat*) u. mit einem Aldehyd (außer CH_2O) oder einer aldehydabgebenden Verb. (*Acetaldehyd*, *Glyoxal*, *Dimethylolharnstoff*, *-formamid*, *-aceton*) u. erhitzt sie dann 15—60 Min. auf 100—200°. (E. P. 452 248 vom 12/12. 1935, ausg. 17/9. 1936. D. Prior. 13/12. 1934. Zus. zu E. P. 426 956; C. 1935. II. 4426.)

DONLE.

Henry Molinari, Mailand, Italien, *Knitterfestmachen von Textilien*. Man tränkt Baumwoll-, Woll-, Flachs- u. Seidengewebe mit Lsgg., die die für die Entstehung eines CH_2O (I)-*Harnstoff* (II) bzw. *-Thioharnstoff* (III) bzw. *-Phenolharzes* erforderlichen Bestandteile enthalten u. erzeugt das Harz auf der Faser, indem man diese ca. 15 Min. bei 2—3 at im Autoklaven auf 100—120° erhitzt. — Z. B. tränkt man ein Gewebe mit einer aus 350 g II, 850 I (40%ig), 3500 W. u. 75 Eg. bestehenden Lsg. u. behandelt wie angegeben. — Man kann auch solche Lsgg. verwenden, in denen die Kondensation bereits eingeleitet, aber noch nicht zu Ende geführt ist. Z. B. erhitzt man 100 g II, 100 III u. 360 I einige Min. zum Sieden, kühlt ab, verd. mit 3,5 l W., fügt 1,5% Essigsäure hinzu, tränkt das Gewebe 20 Min. mit der Lsg., trocknet bei 40°, erhitzt wie angegeben. (E. P. 452 891 vom 1/8. 1935, ausg. 1/10. 1936.)

DONLE.

Barrett Co., New York, N. Y., übert. von: **George Emborg**, Chicago, Ill., V. St. A., *Tränken von Faserstoffen*, wie Papierfasern, mit Bitumen oder Gasteer, die durch Erhitzen fl. gemacht werden. Das Imprägniergut wird erhitzt u. einem Vakuum ausgesetzt, um anhaftende oder eingeschlossene Luft u. Feuchtigkeit zu entfernen. Dann wird unter Aufrechterhaltung des Vakuums die Imprägnierfl. langsam eingelassen, so daß sie sämtliche Hohlräume des Tränkutes ausfüllt. Die Tränkung soll etwa 2 Stdn. dauern. Die in dem Imprägniermittel suspendierten Kohleteilchen schlagen sich als undurchdringliche Schicht auf der Oberfläche der Faserstoffe nieder. (A. P. 2012 961 vom 27/5. 1932, ausg. 3/9. 1935.)

GRÄGER.

Barrett Co., New York, N. Y., übert. von: **Stuart P. Miller**, Englewood, N. J., V. St. A., *Tränken von Faserstoffen*, wie Holz oder Asbest, mit Kerosin oder geschmolzenem Bitumen oder Kohlenteer. Das Imprägniergut wird zweckmäßig bei erhöhter Temp. einem Vakuum ausgesetzt, um Feuchtigkeit u. Luft aus ihm zu entfernen. Dann wird unter Aufrechterhaltung des Vakuums die Tränkfl. in das Imprägniergefäß eingelassen. Nach einer genügend langen Tränkungsdauer wird entweder die Fl. abgelassen oder das Tränkungsgut über die Fl. in den Vakuumraum gehoben, um dann noch einmal in die Imprägnierfl. getaucht zu werden, wobei das Vakuum dauernd aufrechterhalten wird. Eine geeignete Vorr. ist beschrieben. (A. P. 2012 968 vom 27/5. 1932, ausg. 3/9. 1935.)

GRÄGER.

Barrett Co., New York, N. Y., übert. von: **Stuart P. Miller**, Englewood, N. J., V. St. A., *Kontinuierliche Imprägnierung von tränkbaaren Faserstoffen*, wie Holz oder Asbest. Die zu imprägnierenden Stoffe werden durch eine barometerähnliche Vorr., die mit den durch Zuführung von Wärme fl. gehaltenen Imprägniermitteln, wie Bitumen, Steinkohlen- oder Gasteer, gefüllt ist u. in deren oberem, von Fl. freiem Raum

ein Vakuum aufrechterhalten wird, so durchgeführt, daß sie nach der Einw. des Tränkmittels dem Vakuum ausgesetzt u. dann wieder durch das Tränkmittel geführt werden. Im Vakuum kann das Imprägniergut gegebenenfalls mit dem Mittel besprüht werden. Es sind mehrere Vorr. beschrieben. (A. P. 2 012 969 vom 29/6. 1932, ausg. 3/9. 1935.) GRÄGER.

Barrett Co., New York, N. Y., übert. von: **Stuart P. Miller**, Englewood, N. J., V. St. A., *Tränkung von absorptionsfähigen Stoffen*, wie Papier, Holz oder Asbest, mit durch Erhitzen fl. gemachtem Bitumen oder Gasteer, die feine Kohleteilchen suspendiert enthalten. Das Tränkgut wird unter Einw. eines Vakuums erhitzt u. dann mit den Imprägniermitteln besprüht. Das Vakuum kann während des Imprägniervorganges zweckmäßig langsam vermindert werden, so daß zum Schluß des Imprägnierens der atmosphär. Druck erreicht ist. Auf dem Imprägniergut schlägt sich eine undurchdringliche Schicht der in dem Imprägniermittel suspendierten Kohleteilchen nieder. Es ist eine geeignete Vorr. beschrieben. (A. P. 2 012 970 vom 26/7. 1932, ausg. 3/9. 1935.) GRÄGER.

S. A. Le Bois Bakélisté, Frankreich, *Herstellung holzartiger Gegenstände*, die bei ihrer Anwendung selbst das notwendige Schmiermittel abgeben. Holz oder andere Faserstoffe werden mit einer Lsg. von Kunstharzen, wie Phenol- oder Harnstoff-CH₂O-Harzen, der kolloidaler Graphit oder ein anderer Stoff mit den gleichen physikochem. Eigg. zugesetzt ist, durch einfaches Tauchen oder Imprägnierung unter Druck getränkt, oder die Faserstoffe werden mit den Imprägnierlsgg. vermahlen, in Formen gepreßt u. darauf oder gleichzeitig unter erhöhter Temp. gehärtet. (F. P. 792 114 vom 8/7. 1935, ausg. 23/12. 1935.) GRÄGER.

Grover Cleveland Hoffman und **Helens de Bourgogne**, Manhattan City, N. Y., V. St. A., *Behandlung von Papier (Seidenpapier)*. Man läßt es über Rollen durch eine Lsg. laufen, die aus 1 (Vol.-Teil) Glycerin, 2 A., 3 W. besteht u. etwas Talkumpulver enthält. Man gewinnt ein festes, geschmeidiges, weiches, elast., nichtknisterndes, durchlässiges u. feuchtigkeitseufnehmendes Prod., das als Ersatz von Textilstoffen, z. B. Bettlaken, Kissenbezügen u. dgl. brauchbar ist. (E. P. 452 352 vom 4/10. 1935, ausg. 17/9. 1936.) DONLE.

Soc. An. des Anciens Établissements Braunstein Frères, Frankreich, *Herstellung von undurchsichtigem dünnem Papier* zum Beschreiben u. Bedrucken. Dem Papierstoff werden 0,05—4% Na-Stearat, 3—10% Harzseife, 5—12% Al₂(SO₄)₃, 1—12% TiO₂ u. 8—25% Kaolin zugesetzt. Als Leimungsmittel kann auch Stärke benutzt werden. (F. P. 802 839 vom 5/6. 1935, ausg. 16/9. 1936.) M. F. MÜLLER.

Grove Mill Paper Co. und **Daniel McNeill**, Stockport, England, *Herstellung von undurchsichtigem, stark glänzendem und fettlichem Papier* aus regenerierter, stark hydratisierter Cellulose, das ohne Zugabe von Wachs oder anderen wasserdicht machenden Stoffen hergestellt wird. Dem Stoff werden 1—10% eines gepulverten Pigments, wie TiO₂ oder ZnO, zweckmäßig im Holländer oder nach dem Verlassen des Holländers zugesetzt. (E. P. 451 740 vom 30/10. 1935, ausg. 10/9. 1936.) M. F. MÜ.

Glassine Paper Co., West Conshohocken, übert. von: **Robert Franklin Nelson**, Ardmore, Penn., V. St. A., *Herstellung von fett- und wasserdichtem, mehrschichtigem Papier*. Fett dichtes Papier wird auf der einen Seite, welche Wachs nicht aufzusaugen vermag, mit einem Überzug von geschmolzenem Wachs versehen u. anschließend wird eine zweite fett dichte Papierbahn auf die gewachste Oberfläche der ersten Bahn aufgebracht, wobei dafür gesorgt wird, daß keine Luft zwischen den Schichten verbleibt. Vgl. A. P. 1 936 375; C. 1934. II. 870. (Can. P. 355 492 vom 3/4. 1935, ausg. 21/1. 1936.) M. F. MÜLLER.

Harald Hestnes, San Francisco, Cal., V. St. A., *Herstellung von mehrschichtigem Verpackungsmaterial aus Papierstoff*. Mehrere Lagen von Papier u. Pappe werden unter Verwendung eines fl. Latexbindemittels miteinander verbunden, wobei eine der Papierbahnen aus Krepppapier besteht. Das Kautschukbindemittel wird unter Zusatz von Casein, tier. oder pflanzlichem Leim u. von 10—30% Chinaclay hergestellt. Vorteilhaft ist es ferner, ein pflanzliches oder Mineralöl zuzusetzen. Vgl. E. P. 422 148; C. 1935. I. 3751. (E. P. 452 669 vom 26/3. 1935, ausg. 24/9. 1936.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Aufschluß von pflanzlichem Fasermaterial* mittels HNO₃, dad. gek., daß das zellstoffhaltige Material nach dem Einbringen in einen Druckbehälter mit schwacher HNO₃, gegebenenfalls unter Anwendung von Vakuum, derart überschichtet wird, daß eine Anfangstemp. von etwa 40—60° herrscht, worauf nach Schließen des Behälters unter ständigem Umpumpen

der Säure innerhalb einiger Stdn. die Temp. auf 70—90° gebracht wird, wobei der Druck bis zum Ende der Rk. auf einer bestimmten Höhe gehalten wird, worauf die bei Salpetersäureaufschlüssen übliche alkal. Nachbehandlung stattfindet. (Schwed. P. 86 979 vom 19/11. 1935, ausg. 28/7. 1936. D. Prior. 13/2. 1934.) DREWS.

Henry Dreyfus, London, *Cellulosegewinnung*. Rohen Zellstoff aus Holz, Stroh usw. reinigt man nach Methoden gemäß E. P. 438 433; C. 1937. I. 476. mit 1—5%₀ig. h. u./oder 15—20%₀ig. k. Alkalien u./oder Alkalisulfidslg. in Ggw. von Einw.-Prodd. von Alkalien auf Holz usw. — Durch 1-std. Erhitzen von Fichtenholzspänen (I) mit 10%₀ig. NaOH bei 170° erhält man die Stammlsg. (II). 1 Teil Pappenholsulfitzellstoff (III) kocht man mit 20 (Teilen) der auf 1,5%₀ verd. II 6 Stdn. bei 1—2 at oder bei 10 at u. 100—130° u. behandelt dann event. 6 Stdn. mit 8 k. 15%₀ig. u./oder 5 Stdn. mit 3 Eg. bei 60°. Entsprechend werden mit wss. A. extrahierte I mit 2,5%₀ig. II gereinigt. Die II kann auch 0,5%₀ NaOH u. 5 Na₂S enthalten. — 1 Teil Sulfitzellstoff aus I wird 8—10 Stdn. mit k. 15%₀ig. II gereinigt. — 1 Teil einer Mischung von III mit 8%₀ Sägespänen aus Pappelholz werden 6—8 Stdn. mit 30 Teilen 3%₀ig. NaOH unter Druck erhitzt. (E. P. 438 434 vom 16/5. 1934, ausg. 12/12. 1935.) H. SCHMIDT.

British Thomson-Houston Co. Ltd., London, *Herstellung von Cellulosematerial*, insbesondere aus Bagasse. — 10 (Pfund) Bagassefasern werden mit 1,125 NaOH u. 100 W. in einen geschlossenen Kocher gefüllt u. 18—22 Stdn. bei 180—185° gekocht. Die Kochlsg. zeigt nach beendeter Kochung lackmussaure Rk. Nach dem Abkühlen u. Ablassen aus dem Kocher wird die von der Fl. abgetrennte Fasermasse mit W. gewaschen u. getrocknet. Sie enthält etwa 15—18%₀ Harz. Zwecks Gewinnung von geformtem Material wird es h. gepreßt. Die von dem Fasermaterial abgetrennte Lauge wird wieder in den Kocher zurückgegeben, worauf 10 Pfund neue Bagassefasern zugesetzt werden. Nach dem Schließen des Kochers wird 2—4 Stdn. bei 180—185° gekocht u. nach dem Abkühlen u. Ablassen der M. wird der gewaschene Faserstoff, der 25—30%₀ Harz enthält, zweckmäßig mit dem Stoff der ersten Charge, zur Erhöhung dessen Harzgeh., gemischt. (E. P. 452 540 vom 13/9. 1935, ausg. 24/9. 1936. A. Prior. 13/9. 1934.) M. F. MÜLLER.

Umberto Pomilio, Italien, *Reinigen und Bleichen von Kraftzellstoff* unter gleichzeitiger Entfernung der inkrustierenden Stoffe. Der Stoff wird zunächst bei gewöhnlicher Temp. mit Cl₂-Gas behandelt, anschließend mit einer Alkalislsg. gewaschen u. schließlich mit einer Hypochloritlg. oder einem anderen Oxydatiosmittel gebleicht. Vgl. F. P. 756 626; C. 1934. I. 3679. (F. P. 802 716 vom 13/2. 1936, ausg. 14/9. 1936.) M. F. MÜLLER.

Edward G. Goodell, Stevens Point, Wis., V. St. A., *Verwertung von Abfallaugen der Zellstoffgewinnung*. Bei der Wiedergewinnung des Alkalis durch Verbrennung der Eindampfrückstände von Schwarzlaugen unter Erzeugung von Dampf wird einer hohen brennenden Schicht der Eindampfrückstände neuer Brennstoff in Höhe der brennenden Oberfläche zugeführt; gleichzeitig wird ein Teil der gasförmigen Verbrennungsprodd. angesaugt u. von oben her auf die brennende Oberfläche aufgeblasen, um das zu Alkaliverlusten u. Betriebsschwierigkeiten führende Auftreten von Flugasche zu unterbinden. In den Strom der angesaugten Verbrennungsgase kann Schwarzlauge eingestäubt werden. (Vorr.) (A. P. 2 056 266 vom 17/6. 1933, ausg. 6/10. 1936.) MAAS.

H. O. V. Bergström, **K. N. Cederquist** und **K. G. Trobeck**, Stockholm, Schweden, *Gewinnung brennbarer Produkte aus Abfallaugen der Sulfatzellstoffkochen*. Die Lauge wird, gegebenenfalls nach Konz., mit CaO oder Ca(OH)₂ u. gegebenenfalls mit Oxiden oder Hydraten des Fe versetzt u. unter Druck erhitzt. Die Temp. soll zwar über 225° liegen, doch nicht so hoch sein, daß eine nennenswerte Abspaltung von C stattfindet. Die erhaltene M. wird hierauf trocken dest.; die dabei entwickelten Dämpfe werden partiell kondensiert. Hierbei kann Glycerin gewonnen werden. — Die bei der Druckerhitzung der Lauge entweichenden Dämpfe werden entweder kondensiert oder für die Konz. der im Kondensat befindlichen Prodd. benutzt. Die bei der Kondensation erhaltenen Öle oder in W. l. Prodd. können zur Beseitigung eines etwaigen S-Geh. bei erhöhter Temp. über Gasreinigungsmasse oder Na-Plumbat geleitet werden. (Schwed. P. 86 868 vom 8/2. 1932, ausg. 21/7. 1936.) DREWS.

Harold Lundin und **William H. Bitner**, Springfield, O., V. St. A., *Aufarbeitung der Schwarzlaugen* von der Sulfatzellstofffabrikation. Die eingedickten u. getrockneten Rückstände der Schwarzlaugen, welche insbesondere Na₂SO₄ enthalten, werden mit Kohle oder C-haltigem Material in einem Ofen unter reduzierenden Bedingungen ge-

schmolzen. Dabei bilden sich insbesondere Alkalisulfide u. -carbonate. Die Schmelze wird mit W. ausgelaugt u. mit Ätzkalk oder ZnO umgesetzt. Dabei bildet sich unl. CaS oder ZnS u. CaCO₃ oder ZnCO₃. In der Lsg. bleibt NaOH. Der Nd. wird von der Lauge abgetrennt u. durch Erhitzen wird CaO oder ZnO zurückgewonnen. Die Lauge wird zum Zellstoffkochen benutzt. — Zeichnung. (A. P. 2 054 727 vom 8/2. 1935, ausg. 15/9. 1936.) M. F. MÜLLER.

Hercules Powder Co., übert. von: **Eugene J. Lorand**, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von Cellulosearalkyläthern* Man setzt mit wss. Alkalilsg. behandelte Cellulose unter Bedingungen um, die für die Bldg. eines partiellen Äthers geeignet sind u. sorgt dafür, daß die aus dem hydrophoben Äther austretende W.-Menge nicht dispergiert wird, entfernt dieses W. aus der Lsg. u. fügt erneut Alkali zum Rk.-Gemisch. — Z. B. werden 24 g Linters in 200 ccm 25%ig. NaOH-Lsg. eingeweicht, nach einigen Stdn. auf 80—100 g ausgepreßt, unter Rühren mit 160 g *Benzylchlorid* 18—24 Stdn. auf 70° erwärmt. Aus der feigigen M. scheiden sich 20—30 ccm W. aus, das abgetrennt wird. Man erwärmt nun auf 105° u. gibt allmählich 3—5 g festes NaOH zu. Nach 1½—3 Stdn. ist völlige Dispersion der Fasern eingetreten. Der Äther wird in üblicher Weise gereinigt. (A. P. 2 052 145 vom 11/5. 1934, ausg. 25/8. 1936.) DONLE.

N. V. Onderzoekingsinstituut Research, Arnheim, Holland, *Verbesserung des Spinnvorganges bei der Herstellung von Viscosekunstseide*, dad. gek., daß der Spinnlsg. dem sauren Spinnbad geringe Mengen (0,04—0,1%) kationakt. Fettstoffe, z. B. *Laurylpyridiniumsulfat* oder *Dodecyltriäthylammoniumjodid* zugefügt werden. (Oe. P. 147 162 vom 23/12. 1935, ausg. 10/10. 1936. D. Priorr. 15/2. u. 15/4. 1935.) SALZM.

Oscar Kohorn & Co., Chemnitz, *Herstellung von Stapelfasern* aus Viscosekunstfäden, dad. gek., daß die Fäden erst nach der Nachbehandlung u. vor dem Trocknen mittels scherenartigem Schnitt, wobei ein unbewegtes Messer mit bewegten Messern zusammenarbeitet, auf Stapellänge geschnitten wird. (Schwz. P. 184 591 vom 6/5. 1935, ausg. 17/8. 1936. D. Priorr. 29/6. u. 20/11. 1934.) SALZMANN.

American Enka Corp., übert. von: **Johan D. W. Hubbeling**, Enka, N. C., V. St. A., *Herstellung von matter Kunstseide* aus Cellulose. Die Spinnlsg. erhält einen Zusatz von vorzugsweise 3,4% TiO₂ u. 0,4% BaSO₄; letzteres zu dem Zweck, eine gleichmäßige Verteilung des TiO₂ zu bewirken u. eine Verstopfung der Düsen zu verhindern. (A. P. 2 044 432 vom 5/9. 1934, ausg. 16/6. 1936.) SALZMANN.

[russ.] **Lasar Markowitsch Sabelotzki**, Das Spinnen von Stapelfasern. Moskau-Leningrad: Gislepprom 1936. (188 S.) Rbl. 3.50.

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

Ju. A. Shemtschushnikow und **O. F. Gratschewa**, *Petrographische und chemische Untersuchung der Sorin-Sapropelite im Irkutskbezirk*. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija tverdogo Topliwa] 7. 189—221. März 1936.) SCHÖNFELD.

Jaroslav Ludmila, *Über die Zusammensetzung der Huminstoffe*. Forschungsergebnisse über die Zus. der Huminsäuren. (Chem. Listy Vědu Průmysl 30. 38—42. 1936.) SCHÖNFELD.

M. M. Shurawlewa, *Untersuchung der Verkokung der einzelnen Torfkomponenten*. Koks u. Gas bilden sich aus Torf im wesentlichen auf Kosten der Huminsäuren, der wasserlöslichen Stoffe u. des Lignin-Celluloserestes, wobei die Huminsäuren den Hauptanteil an der Koksblgd. haben u. über 30% Koks u. Gas liefern. Das pyrogene W. bildet sich aus den in W. l. Anteilen (etwa 25%) u. den Huminsäuren (etwa 20%). Der Teer bildet sich zu 70% aus dem A-Bitumen; eine große Teermenge entsteht auch aus dem Lignin-Celluloserest. Die Hauptmenge des N des Teerwassers liefern die Huminsäuren (40%) u. die wasserlöslichen Stoffe (30%). Die Fettsäuren des Teerwassers entstehen zu 30% aus den wasserlöslichen Anteilen. Die Hauptmenge der Fettsäuren entsteht aus den Hemicellulosen. Die flüchtigen Phenole des Teerwassers werden aus Huminsäuren (40%) u. wasserlöslichen Verb. (25%) gebildet. Etwa 90% der Wachs u. Paraffine sowie über 50% der sauren Verb. werden aus dem Bitumen gebildet. Relativ große Anteile der sauren Teerbestandteile entstehen aus Lignin-Cellulose. Die Phenole u. Fettsäuren entstehen vorwiegend auf Kosten des A-Bitumen. Von größtem Einfluß auf die Festigkeit des Kokes sind die wasserlöslichen Stoffe, welche bei selbständigem Verkokten viel Schmelzkoks ergeben. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija tverdogo Topliwa] 7. 328—33. April 1936.) SCHÖNFELD.

A. S. Broun und T. W. Ssukatschewa, *Untersuchung der sauren Bestandteile des Torfteeres*. In der Fraktion Kp. 160—240° (22,5% des Teeres) wurden nachgewiesen: Phenol, o-, m- u. p-Kresol, m- u. p-Äthylphenol, 1,4,2- u. 1,3,5-Xylenol. Der Phenolgeh. der Fraktionen bis 225° schwankt zwischen 28 u. 60%. Die höhersd. Fraktionen sind ärmer an Phenolen; auch der OH-Geh. der Phenole ist in den höheren Fraktionen kleiner. OCH₃-Gruppen konnten nachgewiesen werden, u. durch Verseifung kann die Phenolausbeute gesteigert werden. In den Dicarbonatextrakten der Fraktion 240—280° sind Carbonsäuren der C₆—C₁₀-Reihe enthalten. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] 7. 367—74. April 1936.) SCHÖNFELD.

W. A. Lanin und W. P. Zybassow, *Thermische Zersetzung von Gdowbrennschiefern*. In einer App., welche der von WHEELER für die Unters. von Steinkohlen verwendeten ähnlich war, wurde das Verh. eines Schiefers mit 40,66% Aschengeh., 13,79% mineral. CO₂, 4,51% H₂O, 75,98% C u. 8,49% H in der organ. Substanz u. 2,33% Gesamt-S bei der therm. Zers. im Vakuum u. bei Normaldruck untersucht. Bei Erhitzen des Schiefers im Vakuum bis 275° entweichen hauptsächlich CO₂ u. H₂S, die gesamte Gasmenge ist gering. Beginnend mit 275—300° steigert sich plötzlich die Gasentw.; im Gas erscheinen CH₄ u. H₂, die H₂S-Entw. nimmt stark zu. Dieses Verh. erinnert an das Verh. der von WHEELER untersuchten Vitritkohlen. Die Zunahme der Gasbildg. hält an bis 350°, u. oberhalb 350° beginnt sie scharf abzunehmen, um bei 450—475° wieder anzusteigen, u. zwar hauptsächlich auf Kosten von H₂ u. CO₂. Der H₂-Geh. des Gases beträgt durchschnittlich 36%. Bei der therm. Vakuumzers. des Schiefers beginnt die Teerbldg. bei 275—300°, ist aber bis 300° gering, u. oberhalb 300° rasch zuzunehmen. Noch größer ist die Teerbldg. oberhalb 325° u. sie hält an bis 350°. Oberhalb 375° wurde keine Teerbldg. beobachtet. Bei der therm. Zers. des Schiefers unter Normaldruck entwickeln sich große Mengen CH₄, auch die H₂-Entw. ist groß (28,55%). Der H₂-Geh. des Gases ist von der Heizgeschwindigkeit abhängig, u. zwar nimmt er mit der Dest.-Geschwindigkeit ab. Bei der Vakuumdest. erhält man größere Teermengen als bei der Dest. unter Normaldruck. Nach Erhitzen des Schiefers bis 375° im Vakuum bleibt ein nicht zusammengesetztes, lockerer Nd. in der Retorte zurück, der relativ geringe Mengen in Bzl. l. Prodd. enthält; der Rückstand der Normaldruckdest. bis 375° ist zusammengesetztes, reicher an in Bzl. l. Stoffen. Die schweren fl. Zers.-Prodd., welche bei der Normaldruckdest. zurückbleiben, scheinen die Bituminisierung des Schiefers zu fördern. Vor dem Schmelzen kann der Schiefer bis auf 275° zwecks Trocknen erwärmt werden. Bei der Bituminisierung, bei der es darauf ankommt, möglichst viel benzollösliche Stoffe zu erhalten, ist der Vorgang so zu leiten, daß die schweren fl. Zers.-Prodd. bei der therm. Zers. im Schiefer zurückbleiben. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] 7. 334—46. April 1936.) SCHÖNFELD.

Ch. Berthelot, *Die Herstellung künstlicher Anthrazite und eines wasserstoffreichen Gases*. (Vgl. C. 1936. I. 2256.) Allgemeine Grundlagen für die Herst. künstlicher Anthrazite. Gasabspaltung aus Magerkohlen u. Gemische von Magerkohlen mit Teer. H₂-Quellen. Vergleich der verschiedenen Methoden. (Rev. Ind. minéral. 376. 891—96. 1936.) SCHUSTER.

N. A. Kljukwin und W. F. Polosow, *Über die gekoppelte Hydrierung von Kresolen und Naphthalin*. Erwiderung auf die krit. Bemerkungen von NEMZOW (vgl. C. 1937. I. 481). (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] 7. 413—14. April 1936.) SCHÖNFELD.

M. S. Ssudsilowskaja, *Zur Frage der Kohlehydrierung*. III. (II. vgl. C. 1936. II. 4177.) Die Elementarbilanz der destruktiven Hydrierung wurde an Tschernuchow-sumpfkohle untersucht, die als Paste mit Schweröl, D. 1,022, bis 300° 59,82%, bei 400° hydriert wurde. Die Hauptmenge des C u. H geht über in das fl. Rk.-Prod.; der N geht teilweise in das fl. Prod. über u. bleibt teilweise im Rückstand, teilweise geht der N in NH₃ über. Das Gas enthält keinen elementaren N. Die Hauptmenge des S bleibt in der Kohle, ein großer Teil gelangt in das Gas. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] 6. 826—31. Okt. 1935.) SCHÖNFELD.

I. Rapoport und A. Chudjakowa, *Hydrierung von Kohlen*. III. *Der Einfluß der mineralischen Bestandteile der Kohle auf den Hydrierungsprozeß*. (Vgl. C. 1935. II. 3612 u. C. 1936. II. 4177.) Durch vergleichende Verss. mit entmineralisierten u. aschehaltigen Kohlen wurde der Einfluß der Mineralbestandteile auf die Hydrierung untersucht. Der Mineralteil der Kohlen scheint auf die Hydrierung katalyt. zu wirken;

die geglühte Asche verliert aber die katalyt. Eigg. Zusatz von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u. K_2CO_3 zu den aschehaltigen Kohlen erniedrigt nicht die Wrkg. des MoS_3 ; den aschefreien Kohlen zugesetzt, erniedrigen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u. K_2CO_3 die Aktivität des Katalysators. MoS_3 ist der wirksamste Hydrierungskatalysator. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija tverdogo Topliwa] 7. 346—59. April 1936.) SCHÖNFELD.

S. M. Beilin, *Acetylen aus Erdöl nach der Methode von W. W. Tatarinow*. (Vgl. C. 1935. II. 3580.) Bei dem beschriebenen Verf. handelt es sich um eine „Elektropyrolyse“ (Einw. kurzer elektr. Entladungen) von fl. Erdölprodd. (oder Teeren), wobei nach den mitgeteilten Zahlen aus 100 t Ausgangsstoff 40 t Gas (mit 30 Vol.-% C_2H_2 , 10% C_2H_4 , 15% CH_4 usw., 40% H_2), 15 t Ruß u. 35 t schwere Rückstände erhalten werden bei einem Verbrauch von 4000—5000 kWh auf 1 cbm Gas. Das Verf. wird erläutert u. hinsichtlich der Aufwendungen an Brennstoff u. Kosten mit anderen Verff. verglichen. (Autogene Ind. [russ.: Awtojennoje Djelo] 7. Nr. 6. 19—20. Juni 1936. Leningrad.) R. K. MÜLLER.

D. K. Koller, *Zur Frage der Gewinnung von Acetylen aus Methan*. Bemerkung zum Aufsatz von KLJUKWIN u. KLJUKWINA (C. 1935. II. 3976). (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija tverdogo Topliwa] 7. 414—15. April 1936.) SCHÖNFELD.

N. A. Kljukwin und **S. S. Kljukwina**, *Zur Frage der Gewinnung von Acetylen aus Methan*. Erwiderung zur Bemerkung von KOLLER (vgl. vorst. Ref.). (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija tverdogo Topliwa] 7. 416. April 1936.) SCHÖNFELD.

I. Rapoport und **G. Gritzewitsch**, *Zur destruktiven Hydrierung von Teer*. I. *Einfluß der Korngröße des Katalysators*. (Vgl. C. 1936. II. 3030.) Die Unters. erfolgte an MoS_3 , MoO_3 u. BaMoO_4 . Bei Vermahlung auf eine durch ein Sieb mit 10000 Maschen/qcm passierbare Feinheit kann der Katalysatorverbrauch auf 0,05% u. bis auf 0,005% reduziert werden. Die Aktivität des Katalysators leidet nicht unter der feinen Vermahlung. Im Bereich 270—290 Maschen/qcm u. 900—2500 Maschen/qcm steigt der Katalysatorverbrauch auf bis 0,1%. Gel. Katalysatoren (vgl. A. P. 1 876 270; C. 1933. I. 4509) zeigen gewisse Vorteile auch im Vergleich zu den auf Koll.-Feinheit vermahlenden. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija tverdogo Topliwa] 6. 842—51. 1935.) SCHÖNFELD.

Masakichi Mizuta, *Trennung und Identifizierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe, die in der Xylolfraktion von Syukkôkô-Rohöl enthalten sind*. I. (Vgl. C. 1936. II. 1096.) Es wird über die Trennung der reinen, arom. von nichtaromat. KW-stoffen berichtet. — Als Rohmaterial wird das arom. Gasolin von Syukkôkô-Rohöl verwendet; D.²⁵ 0,7930; I. Kp., 66,3°; 10%-Punkt, 96,8°; 50%, 116,5°; 90%, 147,8°; E. 192,7°. Durch wiederholte fraktionierte Dest. allein können die reinen arom. KW-stoffe nicht isoliert werden. Es wird dagegen mit den erhaltenen 4 Fraktionen (114—133°, 133—136,5°, 136,5—138,5° u. über 138,5°) verschiedene Male die Dest. mit CH_3OH wiederholt. Dabei dest. nichtaromat. KW-stoffe infolge Bldg. eines azeotrop. Gemisches von nichtaromat. KW-stoff mit CH_3OH bei verhältnismäßig niedrigen Temp. über u. reine Aromatica werden als Rückstand erhalten. — Die Aromatica dest. in Ggw. von nichtaromat. KW-stoffen allgemein unterhalb ihrer n. Kpp. — Es wird angenommen, daß die Aromatica in der Fraktion 114—133° Äthylbenzol, in 133—138,5° m- u. p-Xylol u. in über 138,5° o-Xylol sind. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 39. 258B—59. Aug. 1936. Tokio, Nippon Oil Co. [Nach engl. Ausz. ref.]) BUSCH.

Masakichi Mizuta, *Trennung und Identifizierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen, die in der Xylolfraktion von Syukkôkô-Rohöl enthalten sind*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Es wird über die Trennung der Xylolisomeren u. ihre Identifizierung berichtet. — Durch Fraktionierung u. Kühlung jeder Fraktion wurden schließlich aus 935,9 g der Gesamtfaktionen 93,5 g eines Destillates, Kp. 137,15—137,46° erhalten u. als reines p-Xylol erkannt. Es hatte folgende physikal. Konstanten; die in Klammern angegebenen Werte beziehen sich auf reines p-Xylol (MERCK): Kp. 137,15—137,46° (137,37°); F. 13,1° (13,1°); D.¹⁵ 0,8656 (0,8656); D.²⁰ 0,8608 (0,810); n_D¹⁵ = 1,5000 (1,5000); n_D²⁰ = 1,4975 (1,4976). (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 39. 311B—12. Sept. 1936. Tokio, Nippon Oil Co. [Nach engl. Ausz. ref.]) BUSCH.

Ernst Becker, *Die Eindampfung von Abfallschwefelsäure*. Es handelt sich insbesondere um in der Benzol- u. Erdölindustrie anfallende H_2SO_4 . Die Aufarbeitung erfolgt nach dem PAULING-Hoehkonz.-Verf., bei dem zunächst die verd. u. verunreinigte Säure in sd. konz. Säure eingeführt wird, so daß gleichzeitig eine Zerstörung der Verunreinigungen u. Konz. vor sich geht. — Die zur Durchführung

des Verf. benötigte Apparatur wird beschrieben. (Chem. Apparatur 23. 41—42. 1936.)

DREWS.

W. I. Karshew, A. N. Ssiowa und M. G. Ssewerjanowa, *Zur Frage der Gewinnung von Benzin mit hoher Octanzahl*. II. Zur Gewinnung von Bzn. hoher Octanzahlen wurden Verss. an dehydrierenden Katalysatoren vorgenommen u. ihr Verh. bei der destruktiven Hydrierung untersucht. Die Substanz wurde tropfenweise in ein Quarzrohr, welches den Katalysator enthielt, geleitet. Das Rohr wurde in inerter Atmosphäre auf die Rk.-Temp. erhitzt u. dann erst die Substanz eingeleitet. In Abwesenheit eines Katalysators wird *Cyclohexan* bei 550° kaum verändert. Durchleiten von Cyclohexan über die Katalysatoren bei 500—550° ergab folgendes: Die hauptsächlichste Rk.-Richtung ist Dehydrierung. Im Gas wurde die größte Menge an Olefinen u. Methan-KW-stoffen mit Al₂O₃ erhalten. Bei Zusatz von ZnCl₂ zum Al-Kontakt war das Gas frei von Methan-KW-stoffen. Bei Cr-Cu als Katalysator geht die Rk. nahezu gänzlich in der Richtung der Dehydrierung; bei zweimaligem Durchleiten enthielt das Katalysat 80% Aromaten. Nach dem Geh. des Katalysats an gesätt. u. ungesätt. KW-stoffen ist anzunehmen, daß die mit der Ringspaltung zusammenhängenden Rkk. prakt. untergeordnet sind, u. daß die gebildeten Paraffin-KW-stoffe teilweise Isostruktur haben. Orthophosphorsäure auf Al₂O₃ fördert die Isomerisation; in den Naphthenen u. Paraffin-KW-stoffen waren 10% Isoverb. enthalten. Die untersuchten Katalysatoren verhalten sich also gegenüber Cyclohexan analog den von ZELINSKY untersuchten Kontakten (Ber. dtsh. chem. Ges. 57. 668). — Verss. mit natürlichen Gemischen: Zur Unters. gelangten 1. mit Oleum von Olefinen u. Aromaten gereinigtes Fliegerbenzin, Kp. 70—110° u. 2. ein durch Hydrieren von Teer erhaltenes, von Phenolen, Basen u. Säuren befreites Bzn. mit 0,25% S u. Kp. bis 200°, Vers.-Temp. 500°. Soweit die Ausgangsprod. Olefine, Pentamethylenverb., Cyclohexane mit Seitenketten u. gesätt. KW-stoffe enthalten, so scheinen die Spaltrkk. bereits eine größere Rolle zu spielen, wie aus der Analyse der Gase u. Katalysate folgt. Am wirksamsten war, wie bei Cyclohexan der Cr-Cu-Katalysator. Die Zunahme der Aromaten im hydrierten Bzn. beträgt 80% der ursprünglich vorhandenen. Mit zunehmender Temp. (von 500 auf 550°) nehmen die Spaltrkk. die Oberhand über den Dehydrierungsvorgängen. Die Abnahme der Olefine im Katalysat aus dem Bzn. über den destruktiven Hydrierung ist vermutlich auf die Ggw. von nicht-vollgesätt. Naphthenen (Naphthylenen) zurückzuführen. Das wird dadurch bestätigt, daß im Bzn. nur wenig Naphthene enthalten sind, während der Aromatengeh. des Katalysats stark zunimmt. Ein Zusatz von Orthophosphorsäure zum Cr-Cu erniedrigt stark die Rk.-Geschwindigkeit der Spaltung, während die Dehydrierungsrk. unverändert bleibt. In den Rk.-Gasen war CO enthalten. Die Steigerung des Cr-Geh. des Katalysators erniedrigt seine Aktivität. Zusatz von Mo (Mo-Cr-Cu = 1 : 1 : 1) ändert nicht die Aktivität des Cr, steigert aber die Spaltrk., d. h. Olefinmenge des Katalysats. Verss. unter Druck: Verwendet wurde dieselbe Benzinfraktion. Cr-Cu zeigt unter Druck die gleiche Aktivität. Geringste Aromatenausbeute ergibt Aluminat. Die weitestgehende Spaltung erleiden die Naphthene über den Cr-Katalysatoren. Die Gasbildg. ist erheblich geringer als bei Normaldruck. Im Destillat fehlen Olefine. Es sind also folgende Schlüsse zulässig: Die Dehydrierungsrk. überwiegt bei der Arbeit unter Druck. Die Zunahme der aliph. KW-stoffe im Destillat beweist das Vorliegen einer Isomerisation. Al₂O₃ im Gemisch mit H₃PO₄ liefert stark erniedrigte Ausbeuten an Aromaten im Vergleich zu Cr-Cu u. steigert gleichzeitig den Geh. des Destillats an aliph. KW-stoffen im Vergleich zu ihrem Geh. im Ausgangsbenzin. Der Katalysator wirkt also stark isomerisierend. Mit der Zunahme des Cr-Geh. im Cr-Cu-Katalysator nimmt zu die Menge der Carboide. Mit Cr-Cu 1 : 1 wurden 95% Destillat neben geringen Gasmengen gebildet. 9 Cr : 1 Cu liefern nur 60,6% Destillat u. 45% Carboide. Mit der Zunahme des Cr-Geh. im Katalysator sinken die Ausbeuten an Naphthenen, Aromaten u. Paraffin-KW-stoffen, u. im Grenzfall (9 Cr : 1 Cu) ist die Spaltung u. Koks bildg. so groß, daß auch die Paraffine bis zu 43% der Spaltung unterliegen. Die Katalysatoren wurden auch unter den Bedingungen der destruktiven Hydrierung geprüft an entbenziniertem Barsass-Teer der D. 1,009, Phenole 6,55%, Basen 0,2% als Rohstoff. Die Verss. wurden bei 425° u. einem Anfangs-H₂-Druck von 80 at vorgenommen. Ein Zusatz von Cr-Cu zum MoS₃ ändert nicht die Aktivität des Mo-Katalysators; ein Cr-Cu-Zusatz im Verhältnis 1 : 1 steigert die Bzn.-Ausbeute im Vergleich zu der mit Mo erzielbaren um 74%; das Bzn. ist bei Zusatz von Cr-Cu zum MoS₃ reicher an Aromaten. 4 Teile Cr-Cu auf 1 Mo erniedrigen die Hydrierungsgeschwindigkeit. Von den untersuchten Katalysatoren waren Zusätze von Cr-Cu

(1:1 oder 1:3) u. von auf Al₂O₃ aufgetragener Phosphorsäure zum Mo am geeignetsten für die Steigerung der Aromaten im Bzn. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija tverdogo Topliwa] 7. 282—98. März 1936.) SCHÖNFELD.

N. D. Zelinsky und **R. J. Lewina**, *Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Spaltbenzine aus Winkler-Koch- und Dubrowai-Anlagen*. Die Spaltbenzine der DUBROWAI-Anlagen unterscheiden sich von WINKLER-KOCH-Bzn. durch höheren Geh. an Aromaten u. Cyclopentamethylen-KW-stoffen u. geringeren Geh. an Paraffinen u. Olefinen. Die Best. der ungesätt. cycl. KW-stoffe erfolgt nach der Methode von ZELINSKY u. LEWINA (C. 1934. I. 1424). (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjano Chosjaistwo] 26. 47—51.) SCHÖNFELD.

M. W. Ugrjumow, *Über die Zusammensetzung von Schwelbenzinen aus dem Teer der Shurinkohlen*. Unters. des Gas- (I) u. Urteerbenzins (II). Nach Reinigung mit 20%_{ig}. H₂SO₄ u. 10%_{ig}. NaOH hatten die Prodd. folgende Eig.: D.¹⁸ I 0,804, D.¹⁹ II 0,809; JZ. I 139,2, II 141,1 (nach HÜBL); JZ. I 108,5, II 101,6 (nach MARGOSCHES); S-Geh. I 0,25, II 0,31%. Erschöpfende Sulfonierung u. die Methode von KATTWINKEL sind für Best. der Olefine + Aromaten geeignet. Die Entfernung der Olefine mit S₂Cl₂ nach FARAGHER, MORRELL u. LEVINE (C. 1930. I. 2455) u. darauffolgende Best. der Aromaten nach KATTWINKEL ist als Betriebskontrollmethode geeignet. Die JZZ. nach HÜBL-WALLER sind zu hoch. In I wurde gefunden: 30,5% Aromaten, 33,8% Olefine; II enthielt 71,5% Olefine + Aromaten. Verhältnis der Naphthen- u. Paraffin-KW-stoffe 44:56. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija tverdogo Topliwa] 7. 276—81. März 1936.) SCHÖNFELD.

K. S. Kuryndin, **N. W. Popowa** und **A. I. Schumilowa**, *Autoxydation von Schwelbenzin*. Unters. des Einflusses von Licht, Feuchtigkeit, der Zus. usw. des Schwelbenzins auf den Verlauf der Autoxydation nach 6—10 Monate langem Aufbewahren in verschiedenen Bedingungen. Die Benzine (I u. II) enthielten: Aromaten I 22, II 67,3%, Olefine I 48, II 19,5%. Paraffine I 25, II 1,9%, Naphthene I 25, II 0,9%, Thiophene II 3,2%, O-Verb. II 7,2%. Hinsichtlich des Einflusses von Licht, Material des Gefäßes u. der Füllhöhe wurden ähnliche Beziehungen gefunden wie bei Erdölspaltbenzin. Die Autoxydation ist am Lichte stärker, aber auch im Dunkeln sehr bedeutend. Bei dem olefinreichen Bzn. hat Dest. über Na die Autoxydation sehr beschleunigt. Besonders stark wird die Fraktion 80—100° verändert; nach 6 Monaten schied sie 15%_{ig} einer schweren tiefgelben Fl. aus, deren JZ. 66,6 gegen ursprünglich 116,5 betrug. Die Autoxydationsprodd. enthalten nur ganz geringe Mengen an Peroxyden, Aldehyde u. Ketone treten nur in Spuren auf; unter den in geringen Mengen nachgewiesenen Säuren überwiegen Ameisen- u. Essigsäure. In größeren Mengen wurden freie Oxyssäuren u. ihre inneren Ester u. Kondensationsprodd. gefunden, auch mit Ba(OH)₂ extrahierbare Lactone usw. In die wss. Auszüge gehen Verbb. mit mehreren alkoh. OH-Gruppen über. Der Rückstand der Dest. des mit W., Lauge u. Ba(OH)₂ ausgelaugten Bzn. besteht im wesentlichen aus Verbb. mit mehreren OH-Gruppen u. Lactidformen. Die aromat. KW-stoffe des Schwelbenzins bleiben von der Autoxydation unberührt. Die alkoh. Verbb. werden als Glykole aufgefaßt. Die Bldg. der Oxyssäuren wird auf die Oxydation von Glykolen: R·CH(OH)·CH₂OH → R·CHOH·COOH u. der Säuren mit tertiärem C-Atom: (R₁R₂)CH·COOH → (R₁R₂)C(OH)·COOH zurückgeführt; als Oxydationsvermittler fungieren Peroxyde. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija tverdogo Topliwa] 7. 374—87. April 1936.) SCHÖNF.

G. H. Klinkmann, *Viscositätkonsistenz*. Entgegnung auf den diesbezüglichen Teil der Arbeit von HOFFNER (C. 1935. II. 1292). (Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. 35. 530—32. 1935. Mailand.) CONSOLATI.

H. Mallison, *Mauerteer und Mauerbitumen*. An Stelle des Wortes „Goudron“ sollen die deutschen Ausdrücke „Mauerteer“ u. „Mauerbitumen“ für alle jene bituminösen Erzeugnisse angewandt werden, die zur Abdichtung gegen aufsteigende oder einsickernde Feuchtigkeit dienen. (Teer u. Bitumen 34. 274. 20/8. 1936. Berlin.) CONS.

Fritz Hoyer, *Bitumenpapier*. Übersicht über Teer-, Asphalt- u. Bitumenpapier, die Herst. von Bitumenemulsionen u. ausführliche Angaben über deren Verarbeitung auf Bitumenpapier. Zusammenstellung seiner Verwendungsmöglichkeiten. (Gelatine, Leim, Klebstoffe 4. 163—82. Sept./Okt. 1936. Köthen.) W. WOLFF.

G. I. Deschalič, **N. M. Prosswirina** und **A. B. Gurewitsch**, *Zur Methodik der Phosphorbestimmung in Kohle und Koks*. Krit. Durchsicht der Methoden zur P-Best. in Kohle u. Koks. Am schnellsten ist die P-Best. mit *o*-Oxychinolin. Die Best. kann in der Asche oder direkt erfolgen. 1 g Kohle oder Koks werden mit 2—3 g CaCO₃ im

Porzellantiegel verascht. Der Tiegelinhalt wird mit 35 ccm HCl 1,19 + 25 ccm H₂O behandelt. Das ausgewaschene Filtrat wird mit 10 ccm HCl 1,19, 30 ccm NH₄-Molybdat u. 20 ccm Oxychinolin versetzt u. das Gemisch 30 Min. auf dem W.-Bade erwärmt. Nach Abkühlen wird filtriert, der Nd. ausgewaschen u. in 20 ccm A. + 20 ccm HCl 1,19 gel. Die Lsg. wird mit W. zu 150—200 ccm verd. u. das freie Oxychinolin mit 0,1-n. KBrO₃ + KBr titriert. Das überschüssige Bromat wird nach KJ-Zusatz mit Thiosulfat zurücktitriert. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija tverdogo Topliwa] 7. 243—49. März 1936.) SCHÖNFELD.

Maurice J. Brevoort, *Bestimmung der Temperaturen in Verbrennungsmotoren nach der Methode der Umkehrung der Natriumlinien*. Mit dem Brennstoff wird dem Zylinder der Verbrennungsmaschine Na-Salz zugeführt. Mit Hilfe zweier Linsen, zwischen denen der Zylinder mit 2 in der gemeinsamen opt. Achse der beiden Linsen liegenden Fenstern steht, wird ein Bild einer Lichtquelle auf dem Spalt eines Spektroskops entworfen. In der Fokalebene des Spektroskops steht eine Filmregistriertrommel, die sich mit der halben Geschwindigkeit der Kurbelwelle dreht. Die Na-Linien werden durch einen Spalt vor der Trommel ausgeblendet. Mit Hilfe einer Zeitmarkierung kann man aus den Registrierungen dann ablesen, bei welchen Stellungen des Kolbens die Na-Linien unsichtbar werden u. damit, da man die Farbtemp. der oben erwähnten Lichtquelle kennt, welche Temp. bei dieser Kurbelstellung in der Maschine herrschte. Es wird beschrieben, wie die Verschmutzung der Fenster berücksichtigt werden kann. Die ermittelten Temp. werden mit denen verglichen, die sich aus den Druckdiagrammen ableiten lassen. (Rev. sei. Instruments [N. S.] 7. 342—46. Sept. 1936. Langley Field, Va., Assoc. Phys., Langley Memorial Aeronaut. Lab., Nat. Advisory Committee f. Aeronautics.) WINKLER.

H. Hock und Herbert Fischer, Clausthal-Zellerfeld, *Herstellung wetterbeständiger Briketts aus stark quellender Braunkohle*, dad. gek., daß die Rohkohle oder die getrocknete Kohle vor der Brikettierung oder die fertigen Briketts einer Behandlung mit sauren Gasen oder diese enthaltenden Gasgemischen, wie beispielsweise SO₂ oder H₂S oder CO₂, insoweit behandelt werden, daß die Quellfähigkeit der Braunkohle aufgehoben bzw. erheblich herabgesetzt wird. — Man läßt z. B. auf bis auf 15% W.-Geh. getrocknete Rohbraunkohle SO₂-haltige Gase einwirken, bis eine Gasaufnahme von etwa 1—1½% des Kohlegewichts erfolgt ist. Man erhält Briketts, die an feuchter Luft lagerbeständig sind. (D. R. P. 636 997 Kl. 10 b vom 12/7. 1933, ausg. 19/10. 1936.) DERSIN.

Karl Blasberg, Essen, *Herstellen von Steinkohlenbriketts* nach D. R. P. 631 014, dad. gek., daß der durch Behandlung mit Phenolen oder organ. Basen gelatinierten Steinkohle andere ohne Verwendung von Bindemitteln brikettierbare Brennstoffe (z. B. Braunkohle, Torf u. dgl.) vor der Brikettierung beigemischt werden. — Das Gemisch läßt sich unter den bei der Brikettierung von Braunkohle üblichen Bedingungen verpressen. (D. R. P. 632 493 Kl. 10 b vom 29/7. 1933, ausg. 30/9. 1936. zus. zu D. R. P. 631 0 4; 1936. II. 3969.) DERSIN.

Illingworth Carbonization Co. Ltd., Manchester, übert. von: **Stewart Roy Illingworth**, Fernwood, *Brikettierung von Kohle*. Backende Steinkohle wird in einem Kanalofen auf etwa 200° in Ggw. von Luft erhitzt u. durch die Oxydation ihrer backenden Eigg. beraubt. Anschließend wird die noch h. Kohle mit bituminöser Kohle u. fl. Pech als Bindemittel gemischt u. brikettiert. (E. P. 445 851 vom 16/7. 1934 u. 1/3. 1935, ausg. 21/5. 1936.) DERSIN.

Carbocite Co., Canton, Ohio, V. St. A., *Tiefemperaturverkokung von Brennstoffen mit Außenbeheizung*, dad. gek., daß die Tiefe des im Anfang der Schmelzung verhältnismäßig dünnen Kohlenbetts am Ende des Erweichungszustandes der Kohle planmäßig vergrößert u. die weitere Behandlung dann in dickerer Kohlschicht durchgeführt wird. — 13 weitere Ansprüche. — Der Ofen soll im vorderen Teil mit 0,25 kg Kohle je qdem Heizwandfläche u. Stde. beschickt werden. Am Ende des Erweichungszustandes wird der hart gewordene Koks in etwa 2—3-mal dickerer Schicht weiterbehandelt. (D. R. P. 635 221 Kl. 10 a vom 6/9. 1929, ausg. 21/9. 1936. A. Prior. 17/4. 1929.) DERSIN.

Francesco Roma, Italien, *Schwelverfahren*. Brennare Abfälle, Olivenpreßrückstände, Sägemehl, Braunkohle, Torf o. dgl. werden in einem Ofen in einem geschlossenen Gaskreislauf, der durch Umpumpen aufrecht erhalten wird, auf Schwel- oder Verkokungstemp. erhitzt, wobei die Schwelprodd. in bekannter Weise gewonnen

werden. Man kann den Rohstoffen auch Salze, wie $ZnCl_2$, Na_2CO_3 oder $CaCO_3$, zusetzen, um als Rückstand *akt. Kohlen* oder einen *phenolarmen Teer* zu gewinnen. (F. P. 796 311 vom 15/10. 1935, ausg. 4/4. 1936. Ital. Prior. 20/11. 1934.) DERSIN.

Édouard Georges Marie Romain Legé, Frankreich, *Schmel-, Spalt- und Destillationsöfen*. Um feste Brennstoffe zu verschmelzen, zu spalten oder fl. zu spalten oder zu dest., werden diese Stoffe in dünner Schicht durch eine sich drehende Spirale geleitet, wobei die Brennstoffe in der Mitte der Spirale eintreten u. außen austreten. Die Heizgase können dabei das Behandlungsgut direkt umspülen oder durch Parallelzüge der Spirale geleitet werden. Die Spiralen sollen nicht aus Fe, sondern aus Al, Mg, Ni, Cu bestehen, da Fe die Spaltung katalyt. beeinflusst. (F. P. 799 665 vom 19/3. 1935, ausg. 17/6. 1936.) J. SCHMIDT.

Braunkohlen- und Brikett-Industrie Akt.-Ges. — **Bubiag** —, Berlin, *Vergasung von feinkörnigem Brennstoff* nach D. R. P. 595 739, dad. gek., daß — 1. nur der untere Schachtteil mit grobstückigem Koks beschickt wird, während die in an sich bekannter Weise durch eine Brücke von dem unteren Schachtteil abgetrennten oberen Schächte mit einem nicht brennbaren, gleichzeitig katalyt. wirkenden Brennstoff, wie z. B. Chamottesteine, Bimssteine oder Metalle o. dgl., in Gitter- oder sonst sperriger Form als Wärmeträger für das seitlich einzustreuende u. zu vergasende feine Gut gefüllt werden, — 2. zur Vermeidung von Dampfüberschuß verwendet ein Teil der Düsen mit h. Spülgas als Streumittel oder alle Düsen zugleich mit Dampf u. Spülgas gespeist werden. — Hierdurch wird erzielt, daß in der gesamten oberen Zone ausschließlich feinkörniges Gut vergast, jeglicher Abbrand von stückigem Koks vermieden u. eine bedeutende Steigerung der vergasteten Menge an feinkörnigem Brennstoff erzielt wird. (D. R. P. 636 762 Kl. 24 e vom 19/9. 1934, ausg. 14/10. 1936. Zus. zu D. R. P. 595 739; C. 1934. II. 381.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Vergasung feinkörniger Brennstoffe*, die mittels eingeführter Gase im Generator in wallender Bewegung gehalten werden, gek. durch Einführung von Wassergas, Luftgas oder ähnlichen Gasen, die einen Teilstrom des am oberen Ende des Generators abgezogenen Endgases darstellen, wobei die Einführung seitlich im unteren Teil des Generators oder an einer geeigneten Stelle der Vergasungszone erfolgt. (It. P. 322 517 vom 12/6. 1934, ausg. 14/11. 1934. D. Prior. 7/7. 1933.) HAUSWALD.

Koppers Comp. of Delaware, Del., V. St. A., übert. von: **Dean D. Huffmann**, Vaughnsville, Ohio, und **Walter L. Shively**, East Orange, N. Y., *Entfernung von Gumbildnern aus Gasen* durch Auswaschung mittels Ölen (Petroleumöle), die anschließend mit polymerisierenden festen Stoffen, wie Aktivkohle, Fullererde, Silicagel, denen als Beschleuniger $SnCl_4$, $AlCl_3$, $H_2SO_4 \cdot HCl$, SO_2 zugesetzt werden können, behandelt werden. Das so wiederbelebte Öl wird im Kreislauf dem Scrubber zugeführt. (A. P. 2 055 496 vom 18/7. 1931, ausg. 29/9. 1936.) HAUSWALD.

Gordon Nonhebel, **John Lindon Pearson**, Norton-Tees, und **Chemical Industries Ltd.**, London, *Naßreinigung von Gasen, insbesondere von schwefeloxydhaltigen Gasen* mittels einer im Kreislauf befindlichen Fl., der Kalk oder Kreide entsprechend dem Geh. an SO_2 oder anderen Säuren zugesetzt wird, dad. gek., daß der Durchfluß durch den Scrubber u./oder die Hinzufügung von Ersatzwasser derart geregelt wird, daß der Grad der Übersättigung der Fl. an $CaSO_3$, $CaSO_4$ am Scrubberausgang den geringsten Wert nicht übersteigt in bezug auf die im Scrubber angewandten Baustoffe; z. B. bei nichtkorrodierenden Stoffen, wie Holz, synthet. Harze, rostfreier Stahl sollen die Sättigungsgrade nicht mehr als 4 mg je Liter $CaSO_3$ u. 3 mg je Liter $CaSO_4$ sein. Für Weichstahl, Messing u. Al-Bronze sind die entsprechenden Zahlen 2,2 u. 2. Der Kalk wird unmittelbar der Fl. nach dem Verlassen des Scrubbers zugefügt. (E. P. 449 956 vom 7/1. 1935, ausg. 6/8. 1936. Zus. zu E. P. 433 039; C. 1936. I. 255.) HAUSWALD.

South Metropolitan Gas Company und **Ernest Howard Boiling**, London, *Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Gasen* mittels Eisenoxydhydraten, dad. gek., daß das Eisenoxyd vor seiner Verwendung mit einer geringen Menge einer Metallverb., die zur Bldg. wasserunl. Sulfide geeignet ist, vermischt wird. Als solche Verb. dienen z. B. $CuSO_4$ oder Bleiacetate, $HgCl_2$. (E. P. 454 175 vom 4/5. 1935, ausg. 22/10. 1936.) HAUSWALD.

Barrett Co., New York, N. Y., übert. von: **Stuart Parmelee Miller**, Englewood, N. J., V. St. A., *Herstellung von Pech*. Pech mit einem F. von ca. 149° oder darüber, die bei der schonenden Dest. von Koksöfenteer im h. Gasstrom als Rückstand ver-

bleiben u. einen gegenüber gewöhnlichem Pech verhältnismäßig niedrigen C-Geh. aufweisen, werden noch h. mit niedriger sd. Kohlenteer, z. B. Rohteer, dehydriertem oder getropftem Teer, Halbpech u. a., gemischt. Dabei kann man das Verhältnis von Pech zu Teer in der Mischung größer wählen, als wenn man eine Mischung vom gleichen F. aus gewöhnlichem Pech u. Teer herstellt. (A. P. 2 030 528 vom 24/7. 1933, ausg. 11/2. 1936. Can. Prior. 19/7. 1928.)

PROBST.

Barrett Co. (New Jersey), New York, N. Y., übert. von: **Alexander A. MacCubbin**, Montclair, und **Joseph Zavertnik jr.**, Harrington, N. J., V. St. A., *Teerdestillation*. Koksosen-, Gas-, Ur- oder Wassergasteer wird in 2 oder mehreren Stufen dest., wobei in der letzten Stufe unter hohem Vakuum gearbeitet wird. Man heizt Teer oder ein getropptes oder teilweise dest. Prod. in einer Rohrschlange durch indirekten Wärmeaustausch mit den aus der ersten Dest.-Stufe abziehenden, h. Dämpfen vor, leitet hierauf das h. Prod. in eine Verdampfungskammer, in der sich die dampfförmigen Anteile von dem unverdampften Rückstand abscheiden u. führt schließlich den Rückstand in eine Vorr. über, in der unter hohem Vakuum durch indirekte Beheizung mittels h., noch nicht dest. Teers neben einem hochsd. Destillat ein Pech von hohem F. oder ein viscoser Rückstand erhalten wird. (A. P. 2 029 883 vom 14/8. 1930, ausg. 4/2. 1936.)

PROBST.

I. L. Ssolowitschik, U. S. S. R., *Gewinnung von Teer aus Birkenrinde*. Birkenrinde wird in Retorten, die mit einer Mischung aus Lehm, Sand, Asche u. konz. NaCl-Lsg. ausgekleidet sind, der trockenen Dest. unterworfen. (Russ. P. 47 699 vom 1/12. 1935, ausg. 31/7. 1936.)

RICHTER.

International Hydrogenation Patents Co., Ltd., Vaduz, Liechtenstein, *Hydrieren von flüssigen kohlenstoffhaltigen Stoffen*. Man entfernt aus den Ausgangsstoffen zunächst durch schonende Dest. oder mittels Lösungsm. Pech, Asphaltstoffe u. dgl. u. unterwirft sie darauf der Hydrierung. (Belg. P. 406 243 vom 14/11. 1934, Auszug veröff. 28/3. 1935. D. Prior. 18/11. 1933.)

NITZE.

Ges. für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich, *Spaltende Druckhydrierung von Kohlenwasserstoffen*, insbesondere Teerölen, die polymerisierbare Bestandteile enthalten, dad. gek., daß vor der spaltenden Hydrierung die Polymerisation mit H_2SO_4 durchgeführt oder eingeleitet u. das Rk.-Prod. entweder insgesamt oder nach Abtrennung von an sich schon wertvollen leichtsd. Stoffen der spaltenden Hydrierung mit oder ohne Zusätzen von reaktionsbefördernden Mitteln unter hohem H_2 -Druck u. bei hoher Temp. unterworfen wird. (D. R. P. 636 576 Kl. 12o vom 11/8. 1928, ausg. 15/10. 1936.)

PROBST.

Specialty Sales Corp., Ltd., Los Angeles, Cal., übert. von: **George D. Bavin**, Los Angeles, und **Max Powell**, San Gabriel, Cal., V. St. A., *Entwässern von Erdölemulsionen*. Als Demulgierungsmittel werden Gärslgg. von Kohlenhydraten mit 8—16% Alkoholen, insbesondere höheren Alkoholen, verwendet, wobei diese Lsgg. jedoch keine lebenden Mikroorganismen mehr enthalten sollen, weshalb ihnen Metallsalze der HCN oder HSCN zugesetzt werden. Zur Herst. der Gärslgg. vergärt man Zucker, Maltose, Lactose, Korn, Früchte, Kartoffeln, Reis o. dgl. mit *Saccharomyceten*, insbesondere *Saccharomyces embraces spec.* oder *cerevisiae spec.* unter Zusatz von Säuren oder Salzen, wie Weinsäure, $MgSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, Ammoniumtartrat, Phosphate. Als Gärpfl. kann auch *Penicillium saccharomycea* verwendet werden. (A. P. 2 056 668 vom 9/5. 1936, ausg. 6/10. 1936.)

J. SCHMIDT.

Specialty Sales Corp., Ltd., Los Angeles, übert. von: **Max Powell**, San Gabriel, Cal., V. St. A., *Entwässern von Ölemulsionen*. Als Demulgierungsmittel werden verd. wss. Lsgg. von Alkalithiocyanat oder -thiosulfat unter Zusatz von Alkoholen, wie Methanol, A., Propanol, Butanol, oder von Äthylenglykoläthern verwendet, denen auch noch eine geringe Menge Milch- oder Essigsäure zugesetzt werden kann. Man l. z. B. 2,43 lbs Natriumthiosulfat u. 41,6 lbs Diäthylenglykol in 5 Gallonen W. (A. P. 2 056 669 vom 2/6. 1936, ausg. 6/10. 1936.)

J. SCHMIDT.

Gulf Research & Development Co., Pittsburgh, übert. von: **Eric B. Hjerpe**, Pittsburgh, und **William A. Gruse**, Wilkinsburg, Pa., V. St. A., *Behandlung von Mineralölen mit Lösungsmitteln*. Mineralöle werden zunächst mit einem Gemisch von Äthylendichlorid, Bzl. u. fl. SO_2 bei -18 bis -60° extrahiert u. darauf wird das Raffinat nach Verdampfen der SO_2 bei -18 bis -33° entparaffiniert. Man löst z. B. 100 (Teile) einer Oklahomachmierölfraction in 9 Bzl., 21 Äthylendichlorid u. 70 SO_2 u. zerlegt das Öl bei etwa 25° . Aus dem Raffinat wird die SO_2 bei 50 mm Hg verdampft, dann werden 300 Teile eines Gemisches von Äthylendichlorid u. Bzl. (70:30) zugefügt, das Gemisch wird auf etwa -18° abgekühlt u. das ausgeschiedene Paraffin abgetrennt. Man erhält

ein Öl mit einem Viscositätsindex von 81 u. einem Stockpunkt von -15° bei einer Ausbeute von 55%₀. (A. P. 2 054 750 vom 2/11. 1934, ausg. 15/9. 1936.) J. SCHMIDT.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, *Behandlung von Kohlenwasserstoffölen mit selektiven Lösungsmitteln*. Als Lösungsmm. werden Gemische von 1. Stoffen mit ein oder mehr iso- oder heterocycl. Ringen, die am Ring eine polare Gruppe enthalten, mit 2. solchen Stoffen mit einem oder mehreren iso- oder heterocycl. Ringen, die am Ring mehrere polare Gruppen enthalten, verwendet. Geeignete Stoffe der 1. Gruppe sind: Phenol, Kresol, Nitrobenzol, Anilin, Toluidin, Benzaldehyd, Benzotriazol, Methylanilin, Benzoylcyanid, Nitronaphthalin, Naphthylamin, Acetophenon, Furfural, Furfurylalkohol, Thiophenalddehyd, Furfurylamin, 3-Oxyacenaphthen, Nitroacenaphthene, Aminoacenaphthene, Acenaphthenon, Nitrofluorene, Aminofluorene, Fluorenon, Aminopyridine. Geeignete Stoffe der 2. Gruppe sind: Resorcin, Brenzcatechin, Pyrogallol, Phloroglucin, Dinitrobenzole, Nitrophenol, Nitroanilin, Dinitrotoluol, Dinitrophenol, Dinitronaphthalin, Dinitrochlorbenzol, Nitroanisol, Anthrachinon, Naphthochinon, Dichlorbenzole, Nitrobenzaldehyd, Salicylsäure, Nitrosophenol, Gallussäure, 3,4-Dinitroacenaphthen, Acenaphthenchinon, 3,4-Diaminoacenaphthen, 1,8-Naphthalindicarbonsäure, Dinitrodiaminofluoren, Monochlorfluorene, 2,7-Dichlorfluoren. Neben diese selektiv wirkenden Lösungsmm. können auch nicht selektiv wirkende aromatis. KW-stoffe, die keine polaren Gruppen enthalten, als Verdünnungsmittel zugesetzt werden. (F. P. 803 486 vom 16/3. 1936, ausg. 1/10. 1936. Holl. Prior. 15/4. 1935.)

J. SCHMIDT.

Standard Oil Development Co., V. St. A., *Behandlung von Mineralölen mit selektiven Lösungsmitteln*. Um aus Schmierölfractionen Schmieröle mit hohem Viscositätsindex zu erhalten, werden die Schmierölfractionen bei $35-93^{\circ}$ mit 40—300%₀ Phenol, dem 0,5—5%₀ W., Methanol, Glycerin oder Glykol zugesetzt sind, extrahiert. Gegenüber einer Extraktion mit Phenol ohne die genannten Zusätze wird die Ausbeute an Raffinat ohne Verschlechterung des Viscositätsindex erheblich erhöht, z. B. von 57,1 auf 75,48%₀. Der Extrakt kann bei tieferer Temp. durch Zugabe von W. nochmals in zwei fl. Phasen zerlegt werden, wobei das Sekundärraffinat ebenfalls gute Schmier-eigg. besitzt. (Vgl. auch A. P. 2052196; C. 1937. I. 261.) (F. P. 803 413 vom 12/3. 1936, ausg. 30/9. 1936. A. Prior. 10/9. 1935.)

J. SCHMIDT.

Shell Development Co., San Francisco, Cal., übert. von: **Arnold Belchetz**, Houston, Tex., V. St. A., *Raffination von Mineralölen mit Plumbitlösung*. Man teilt das zu behandelnde Destillat in 2 Teile, vorzugsweise im Verhältnis 1:3, u. behandelt den kleineren Teil mit Natriumplumbitlg., so daß die S-Verbb. in Pb-Mercaptide übergeführt werden, darauf vermischt man dieses Rk.-Prod. mit dem anderen Teil des Destillates unter Einstellung des Geh. an freiem S in diesem derart, daß die Mercaptane u. Mercaptide mit dem S unter völligem Verbrauch desselben zu Disulfiden umgesetzt werden. Gegenüber einer Behandlung des gesamten Destillates mit Plumbitlg. wird eine erhebliche Ersparung an Plumbitlg. erzielt. (A. P. 2 055 423 vom 6/4. 1935, ausg. 22/9. 1936.)

J. SCHMIDT.

Sinclair Refining Co., New York, N. Y., übert. von: **Arnold C. Vobach**, Whiting, und **Leslie P. Foster**, East Chicago, Ind., V. St. A., *Raffination von Leichtölen*. Zur Entschwefelung von S-haltigen Leichtölen (Bznn., Kerosine) werden diese bei der Dest. mit einem Überschuß an Alkalilauge (als zur Neutralisation der S-Verbb. erforderlich wäre) versetzt, bevor die Destillate mit der Luft in Berührung kommen. Hierdurch wird vermieden, daß sich die S-Verbb. in hochsd. S-Verbb., die sich schwer entfernen lassen, umsetzen. (A. P. 2 053 752 vom 13/1. 1933, ausg. 8/9. 1936.) J. SCHMIDT.

Shell Development Co., San Francisco, Cal., V. St. A., übert. von: **Franz Rudolf Moser**, Amsterdam, *Färben von Mineralölen*. KW-stofföle beliebiger Herkunft werden mit fl. SO₂ extrahiert u. das Extrakt einer Wärmebehandlung (200—500°) mit oder ohne Katalysatoren (bis 350° u. höher), wie ZnCl₂, FeCl₃, S₂Cl₂, H₂SO₄, Eg., KHSO₄, BF₃, HCl, akt. C, unterworfen. Die Rk.-Prodd. werden noch gereinigt u. dest., gegebenenfalls mit Hilfe von W.-Dampf u./oder Vakuum. Man kann die Prodd. vor oder nach der Polymerisation reinigen. Man erhält Stoffe, die den Ölen eine grüne fluoreszierende Farbe geben. (A. P. 2 010 606 vom 19/8. 1930, ausg. 6/8. 1935. Holl. Prior. 30/8. 1929.)

KÖNIG.

Francis Sales Woidich, Tulsa, Okla., V. St. A., *Destillation von Mineralölen oder Altölen*. Diese werden im Gegenstrom zu den Heizgasen erhitzt, indem man sie über gewellte Flächen in wirbelnder Bewegung unter Aufrechterhaltung eines nur dünnen Ölfilmes herablaufen läßt, während die verdampften Anteile dem herablaufenden Öl

entgegen nach oben abziehen. Vorr. (Holl. P. 38 711 vom 9/6. 1933, ausg. 15/8. 1936.)

J. SCHMIDT.

Phillips Petroleum Co., Bartlesville, Okla., übert. von: **Malcolm P. Youker**, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Spaltverfahren*. Die Spaltrohre sind in einem gasbeheizten Ofen so angeordnet, daß das Öl in den den h. Feuergasen zunächst liegenden Rohren auf die Spalttemp. erhitzt u. dann in einem hinter einer Feuerbrücke liegenden, weniger h. Abschnitt nur auf Spalttemp. erhalten wird, ehe es in den Verdampfer eintritt. Zwischen beiden Rohrsystemen ist ein drittes angeordnet, das zur erneuten Erhitzung eines Rücklauföles dient, während im kältesten Teil des Ofens das Rohrsystem untergebracht ist, das zum Toppen des Rohöles dient. (A. P. 2 035 209 vom 12/2. 1932, ausg. 24/3. 1936.)

DERSIN.

Texas Co., New York, N. Y., übert. von: **Richard F. Trow**, Port Arthur, Tex., V. St. A., *Spaltverfahren*. Hochsd. Rohöl wird durch eine Spaltschlange unter milden Bedingungen (Viscositätsbrecher) geleitet u. in einem unter niedrigerem Druck stehenden Verdampfer in Öldämpfe u. Pech zerlegt, worauf die Öldämpfe fraktioniert werden. Eine hieraus abgetrennte Gasölfraction wird unter schärferen Bedingungen der Druckwärmespaltung unterworfen, in einen Hochdruckverdampfer eingeführt u. in Rückstandsöl u. Öldämpfe getrennt. Die Dämpfe werden fraktioniert, während das Rückstandsöl in den Niederdruckverdampfer eingeleitet wird. (A. P. 2 037 952 vom 19/5. 1931, ausg. 21/4. 1936.)

DERSIN.

Atlantic Refining Co., Philadelphia, Pa., übert. von: **Albert G. Peterkin jr.**, Bryn Mawr, Pa., V. St. A., *Spaltverfahren*. Von leichtsdd. Anteilen befreites Rohöl wird unter Druck durch eine hochehitze Spaltschlange u. in eine Rk.-Kammer geleitet, in der es in hoher Fl.-Säule erhitzt u. bis auf Koks abdest. wird. Die Dämpfe gehen in eine Kolonne, aus der die Rohbenzindämpfe zu einem Kondensator entweichen u. ein Rücklauföl abgezogen u. einer 2. Spaltschlange zugeführt wird. Nach Durchlauf durch diese wird das Öl von unten in die Kolonne wieder eingeführt. (A. P. 2 040 064 vom 29/8. 1931, ausg. 5/5. 1936.)

DERSIN.

Gasoline Products Co. Inc., Newark, N. J., übert. von: **Oliver G. Pratt**, East Orange, N. J., V. St. A., *Spaltverfahren*. Rohöl wird durch Wärmeaustausch vorgewärmt u. dann in einer Kolonne von den leichtsdd. Anteilen befreit. Das getoppte Rohöl wird dann in den oberen Teil eines Verdampfers einer Spaltanlage eingeführt, wo weitere leichte u. mittlere Fraktionen abdest. u. einem Dephlegmator zugeführt werden. Der hochsd. Anteil des Rohöles wird auf Zwischenböden abgefangen u. einer milden Spaltung zwecks Verminderung der Viscosität u. Aufspaltung zu Mittelölen zugeführt, während das Dephlegmat aus dem vorher erwähnten Dephlegmator einer stärkeren Spaltung bei etwa 800—975° F unter 35—70 at Druck unterworfen u. mit dem anderen Spaltprod. zusammen in den Verdampfer eingeführt wird. Man gewinnt so Natur- u. Spaltbenzin. (A. P. 2 034 989 vom 22/7. 1932, ausg. 24/3. 1936.)

DERSIN.

Gasoline Products Co. Inc., Newark, N. J., übert. von: **Arthur C. Hampton**, Belleville, N. J., V. St. A., *Spaltverfahren*. Hochsd. Rohöl wird durch eine Spaltschlange u. in eine Spaltkammer geleitet, aus der das Spaltprod. in einen unter geringerem Druck stehenden Verdampfer eintritt. Aus diesem gehen die Dämpfe zu einer Fraktionierkolonne, in der sie in Rohbenzin, Mittelöle u. Schweröl zerlegt werden. Das Schweröl geht zurück zur Spaltschlange, während die Mittelöle in einer besonderen Kolonne zu Dieselöl aufgearbeitet werden. Das Verdampferrückstandsöl geht in einen Niederdruckverdampfer, wo es bis auf Pech abdest. wird, während die Destillate in das Verf. zurückgeleitet werden. (A. P. 2 040 048 vom 10/5. 1933, ausg. 5/5. 1936.)

DERSIN.

Gasoline Products Co. Inc., Newark, N. J., übert. von: **Wright W. Gary**, Great Neck, N. Y., und **John T. Ward**, Westfield, N. J., V. St. A., *Spaltverfahren*. Ein paraffinreiches Schweröl wird unter Druck durch eine Spaltschlange unter so milden Bedingungen geführt, daß sich nur etwa 15% Bzn. bilden (Viscositätsbrecher), u. in einem Verdampfer in Öldämpfe, die zu einem Dephlegmator gehen, u. in Schweröl zerlegt. Dieses wird in einer Blase unter Druckentspannung bis auf Pech abdest., worauf letzteres mit dem Dephlegmatorrücklauföl so weit verschnitten wird, daß man ein Heizöl mit dem Stockpunkt 0° F erhält. Die Hauptmenge des Dephlegmatorrücklaufes wird in einer zweiten Spaltschlange unter schärferen Bedingungen zwecks Gewinnung von Bzn. erneut gespalten u. in den Verdampfer eingeführt. (A. P. 2 045 458 vom 17/2. 1933, ausg. 23/6. 1936.)

DERSIN.

John Lloyd Strevens, London, und **William Bertram Mitford**, Chessington, *Spaltverfahren*. Eine Aufschwemmung von feingemahlener Kohle in hochsd. Mineralöl wird in einer geneigten, von außen beheizten rotierenden Retorte bis auf Koks abdest. Das Destillat wird nach Abtrennung der höchstsd. Anteile entweder in der Dampfphase oder in fl. Phase unter Druck der Spaltung zu niedrigsdd. KW-stoffen unterworfen. (E. P. 447 328 vom 13/11. 1934 u. 17/9. 1935, ausg. 11/6. 1936.) DERSIN.

Standard Oil Co. (Indiana), Chicago, Ill., übert. von: **Joseph K. Roberts**, Hammond, Ind., V. St. A., *Spaltverfahren*. Rohöl wird unter milden Bedingungen u. ein Rückflußkondensat des Verf. wird unter schärferen Druck- u. Temp.-Bedingungen gespalten. Das erstgenannte Spaltprod. wird von unten u. das letztgenannte von oben in eine Spaltkammer eingeführt, worauf das Gemisch noch in eine zweite Spaltkammer u. aus dieser ohne Ansammlung einer fl. Ölmenge in eine Fraktionierkolonne u. in einen Dephlegmator geleitet wird. Das Dephlegmat wird erneut gespalten. (A. P. 2 044 636 vom 31/5. 1933, ausg. 16/6. 1936.) DERSIN.

Standard Oil Development Co., Linden, N. J., übert. von: **Warren Kendal Lewis**, V. St. A., *Spaltverfahren*. Ein schweres Rückstandsöl wird unter milden u. ein leichtes Gasöl unter schärferen Bedingungen der Druckwärmespaltung in einer Heizschlange unterworfen, worauf beide Ölströme vereinigt u. in eine Spaltkammer u. anschließend in eine Dest.-Kolonne eingeführt werden. Hier wird das Spaltprod. in Rohbenzin, leichtes Gasöl u. hochsd. Rückstandsöl zerlegt. Das Gasöl wird zu der Spaltschlange für Gasöl zurückgeleitet, während das hochsd. Rückstandsöl in einem Niederdruckverdampfer in Pech u. schweres Gasöl zerlegt wird. Letzteres, welches teerartige Stoffe enthält, wird in einer dritten Spaltschlange erneut unter schärferen Bedingungen als das schwere Ausgangsöl, aber unter milderer als das Gasöl gespalten u. in einer Kolonne in Rohbenzin, teerhaltiges Gasöl u. Pech zerlegt. Die hier gewonnene Gasölfraction dient zum Verschneiden des Pechs. (E. P. 443 879 vom 20/11. 1935, ausg. 2/4. 1936. F. P. 797 959 vom 18/11. 1935, ausg. 7/5. 1936. Beide: A. Prior. 20/11. 1934.) DERSIN.

Universal Oil Products Co., Chicago, Ill., übert. von: **Jean Delatre Seguy**, V. St. A., *Spaltung und Druckhydrierung von Schwerölen*. Das Ausgangsöl wird der Druckwärmespaltung unterworfen u. in Öldämpfe u. Rückstandsöl zerlegt. Dieses wird unter Druck spaltend hydriert, das erhaltene Hydrierungsprod. wird dann durch Dest. zerlegt, u. die erhaltenen hochsdd. Anteile werden einer zweiten Druckwärmespaltanlage zugeführt u. hier bei höherer Temp. u. niedrigerem Druck gespalten. Das hier erhaltene Rückstandsöl wird der Druckhydrierungsanlage zugeleitet. (A. P. 2 037 933 vom 22/11. 1930, ausg. 21/4. 1936.) DERSIN.

Standard-I. G. Co. (Delaware), übert. von: **Robert T. Haslam**, Westfield, N. J., V. St. A., *Druckhydrierung von Schwerölen*. Man unterwirft Schweröledestillate aus dem Siedebereich des Gasöls in der Dampfphase bei Temp. zwischen 510 u. 566° u. unter Drucken von mehr als 50 at, vorzugsweise zwischen 150 u. 300 at, in Ggw. eines aus einem negativen Element u. einem Schwermetall der 6. Gruppe des period. Systems bestehenden Katalysators, z. B. Sulfide, Selenide, Telluride der Schwermetalle, wie Molybdän- oder Wolframsulfid, der Einw. von H₂, wobei der Partialdruck des H₂ etwa das 3—5-fache des Ölpartialdruckes ausmacht. Das Öl wird mit solcher Geschwindigkeit durch den Rk.-Raum geleitet, daß in der Stde. auf eine Vol.-Einheit des Rk.-Raumes mehr als eine Vol.-Einheit Öl gelangt. Die Katalysatoren werden in Würfel- oder anders geformt oder auf Trägerstoffen angewendet. Zu letzteren werden Schnitzel oder Späne aus Cu, Ni oder viel Cr u. Ni enthaltenden Legierungen verwendet, die katalyt. wirken u. gute Wärmeleiter sind. An Stelle der vorzugsweise verwendeten, oben genannten Kontaktstoffe sind auch Cu-Sulfid, -Selenid, -Tellurid u. die gleichen Salze des Ni, Co, Fe, Zn, Ag, Cd u. a. geeignet. Es werden ungesätt. KW-stoffe mit hohem Antiklopfwert erhalten. (A. P. 2 042 306 vom 31/5. 1930, ausg. 26/5. 1936.) PROBST.

Vittorio Gallarati, Mailand, Italien, *Motortreibmittel*. Um die Wirksamkeit von A.-Bzl.-Gemischen im Motor zu erhöhen, wird ihnen neben etwas Naphthalin oder Hydronaphthalinen eine geringe Menge (bis 10%) eines Gemisches von Nitro- u. Hydrazoverbb., wie Nitronaphthalin oder Nitronaphthalin u. Hydrazobenzol, zugesetzt. Die Zusätze eignen sich auch für Treibstoffe aus Ä.-Methanol, Methanol-Bzl. oder Methanol-A.-Bzl. (It. P. 291 313 vom 8/7. 1930.) J. SCHMIDT.

Francesco Giuseppe Bosco, Genua, Italien, *Motortreibmittel*, bestehend aus 45—93% Bzl., 2—0,4% Ac eton, 28—3,5% Bzn., 24—2,0% Schwerbenzin, 1,0—0,1%

Dekahydronaphthalin (Tetrahydronaphthalin, Methyltetrahydrophenol). (It. P. 292 522 vom 9/9. 1930.) J. SCHMIDT.

Ira C. Nourse, Tulsa, Okla., V. St. A., *Motortreibmittel*. Als Zusatz zu Motortreibmitteln wird ein Gemisch aus 16 mg bas. Cadmiumnitrat, 5 cem Isopropylalkohol, 5 cem Bzl., 4 mg KBr u. 4 mg KOH verwendet, wovon 1 cem je Gallone Treibstoff zugesetzt werden. Um eine Abscheidung des Cadmiumnitrats zu verhindern, wird feinstverteiltes wasserfreies bas. Cadmiumnitrat mit den übrigen Zusätzen auf etwa 90° erhitzt u. das anfallende Destillat verwendet. An Stelle des Cadmiumnitrats können auch bas. Nitrate von U, Fe, Al, K verwendet werden. Der Zusatz dient als Lösungsm. für sich im Motor bildende Ölkohle u. verhindert eine Verharzung des Treibstoffes, sowie eine Korrosion durch den Treibstoff. (A. P. 2 055 503 vom 5/3. 1934, ausg. 29/9. 1936.) J. SCHMIDT.

Gasoline Antioxydant Co., Wilmington, Del., übert. von: Harry T. Bennett, Tulsa, Okla., und Le Roy G. Story, Bronxville, N. Y., V. St. A., *Antioxydationsmittel*. Als Schutzmittel gegen Verharzung werden Bznn., insbesondere Spaltbzn., geringe Mengen von *o*-Aminophenol, *m*-Aminophenol, *p*-Aminophenol, *p*-Benzylaminophenol, β -Oxyäthylaminophenol, *p*-Dimethylaminophenol, 5-Benzylamino-2-oxytoluol, 2-Amino-5-oxytoluol, 5-Amino-2-oxytoluol, *p*-, *m*-, *o*-Phenylendiamin oder Benzinid zugesetzt. (A. PP. 2 053 511 u. 2 053 512 vom 16/1. 1928, ausg. 8/9. 1936.) J. SCHMIDT.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Robert E. Burk und Herman P. Lankelma, Cleveland, O., V. St. A., *Antioxydationsmittel*. Als Antioxydationsmittel für Bznn., insbesondere Spaltbenzine, werden diesen 0,0004 bis 0,5% *1,2-Dioxyanthrachinon* zugesetzt. (A. P. 2 053 421 vom 7/8. 1930, ausg. 8/9. 1936.) J. SCHMIDT.

Dow Chemical Co., übert. von: Lindley E. Mills und Bruce L. Fayerweather, Midland, Mich., V. St. A., *Darstellung von Monocyclohexyl-1,2-dioxybenzolen*, die den Cyclohexylrest in 3- oder 4-Stellung enthalten. 3- bzw. 4-Cyclohexyl-2-halogen-1-oxybenzol wird in Ggw. von CuO hydrolysiert oder *Brenzcatechin* wird in Ggw. von ZnCl₂ oder AlCl₃ mit Cyclohexen, Cyclohexanol oder Chlorcyclohexan kondensiert. — Eine Lsg. aus 105 g (2,5 Mol) 95%ig. NaOH u. 1900 g (105 Mol) W. wird mit 127,5 g (0,5 Mol) 2-Brom-4-cyclohexylphenol u. 10 g (0,07 Mol) CuO 4 $\frac{1}{4}$ Stde. am Rückfluß erhitzt, filtriert, mit verd. H₂SO₄ angesäuert. Beim Abkühlen scheidet sich eine dunkle, zähe Ölschicht ab, die mit Ä. extrahiert wird. Nach dem Eindampfen wird der Rückstand unter vermindertem Druck dest. 56 g 4-Cyclohexyl-1,2-dioxybenzol (58,5% der theoret. Ausbeute), F. 107,8—108,6°, Kp.₄ 180—183°; D.¹⁰⁰₂₅ 1,069. — Die Prodd. sind weiß, kristallin., ll. in w. u. k. W., Gasolin, Bzl., A., Aceton, Ä., l. in verd. Alkalien; sie verhindern, in Mengen von 0,001—0,05% zu Petroleumdestillaten zugeben, Harz- u. Farbbldg. in denselben. (A. P. 2 044 318 vom 9/10. 1935, ausg. 16/6. 1936.) DONLE.

Continental Oil Co., übert. von: Ellen M. Henriksen und Bert Hartzell Lincoln, Ponca City, Okla., V. St. A., *Schmieröl*, bestehend aus einem KW-stoff u. geringen Mengen eines halogenierten arom. KW-stoffs, enthaltend 2 oder mehr Bzl.-Ringe, z. B. *Chlordiphenyl*. (Can. P. 354 803 vom 30/11. 1934, ausg. 17/12. 1935.) KÖNIG.

Texas Co., New York, übert. von: Robert E. Manley und Howard H. Gross, Beacon, N. Y., V. St. A., *Herstellung eines Mineralschmieröles*. Wachartige Mineralöle mit ungenügender Schmierfähigkeit werden verbessert, indem man ihnen ein Crackprod. eines Petroleumrückstandes zusetzt, darauf die Mischung mit Säure behandelten Filterton versetzt u. bei Temp. unterhalb 400° F filtriert. Die Aufwärmung erfolgt durch Dampfbehandlung des Filtrationsprod., das aus dem Crackprod. einen die Schmierfähigkeit erhöhenden u. grüne Fluorescenz erzeugenden Stoff aufgenommen hat. Es wird mit dem Ausgangsöl in den entsprechenden Mengen verschnitten. (A. P. 2 040 057 vom 25/2. 1933, ausg. 5/5. 1936.) NITZE.

Armour & Co., übert. von: Anderson W. Ralston, William O. Pool und James Harwood, Chicago, Ill., V. St. A., *Schmiermittel*, bestehend aus einem Mineralöl u. 0,25—1% eines aliph. *Säurenitrils* mit mindestens 6 C-Atomen im Molekül. Durch diesen Zusatz wird die Schlüpfrigkeit u. die Eindringung (penetration) der Schmieröle wesentlich erhöht. Es finden Verwendung: *Stearin*-, *Palmitin*-, *Öl*-, *Linolsäure*- u. a. Nitrile. Auch Spaltprodd. dieser Nitrile mit einem Kp. von 40—360° können verwendet werden. (A. PP. 2 053 045, 2 053 046 vom 27/8. 1935, ausg. 1/9. 1936.) KÖNIG.

N. V. de Bataafsche Petroleum Mj., Haag, *Schmiermittel*, bestehend aus *Mineralöl* u. darin suspendierten *Seifen*, sowie einem *Stabilisationsmittel*, bestehend aus relativ hochmolekularen Alkoholen, erhalten aus Olefinen oder Olefinmischungen, z. B. über

die H₂SO₄-Ester. Die Olefine werden durch Spalten von Paraffinwachs gewonnen. (F. P. 799 072 vom 12/12. 1935, ausg. 5/6. 1936.) KÖNIG.

Texas Co., New York, übert. von: Ernest F. Pevere, Beacon, N. Y., V. St. A., *Schmiermittel mit hohem Viscositätsindex* erhält man aus niedrigviscosen, naphthen- oder paraffinbas. Mineralölschmierölen, indem man ihnen 5—15% an halbf. Oxydationsprodd. (I) des Paraffinwachses (II) zusetzt. Die I sollen frei von nichtoxydiertem II sein, was z. B. durch einen Schwitzprozeß erreicht wird. (A. P. 2 045 922 vom 28/5. 1934, ausg. 30/6. 1936.) KÖNIG.

E. Kramer, Berlin, *Schmiermittel für glatte Flächen*, besteht aus einer wss. Leg. von kolloidalem Graphit, die auch K-Phosphat gel. enthalten kann. Vgl. E. P. 424 607; C. 1935. II. 1296. (Belg. P. 411 852 vom 19/10. 1935, Ausz. veröff. 3/3. 1936. D. Prior. 19/10. 1934.) NITZE.

Lothar Dessauer, Rapperswil, Schweiz, *Regenerieren gebrauchter Schmieröle* durch Behandeln des auf 100° erwärmten Altöls mit *W.-Dampf* unter gleichzeitiger Zugabe von *wasserbindenden* Stoffen, wie gebrannter Gips, hydraul. Zement, die unter Zusammenballen die fein verteilten festen Verunreinigungen zu Boden reißen. Nach dem Filtrieren fügt man dem h. Öl *neutralisierende* Stoffe, wie Ätzkalk oder Ätzbaryt, gemischt mit *auflockernden* Stoffen, gemahlenem Ton oder Bleicherde, zu u. leitet *W.-Dampf* durch das Öl, bis die Temp. 120—200° beträgt. Nach dem Filtrieren behandelt man das Öl bei 80—90° mit einem *Adsorptionsmittel* u. filtriert. (Schw. P. 183 208 vom 16/2. 1935, ausg. 16/6. 1936.) KÖNIG.

Giacomo Alberghina, L'asfalto e il problema dei carburanti in Italia. Palermo: Antica libreria Reber 1936. (62 S.) 8°. L. 4.—.

XX. Sprengstoffe. Zündwaren. Gasschutz.

G. Schweikert, *Zur Theorie der Detonation*. Die dynam. Theorie in der besonderen Ausgestaltung von R. BECKER, A. SCHMIDT u. W. FINKELNBURG beruht auf der Gleichsetzung zweier Begriffe, die zwei völlig verschiedene Vorgänge bei der Detonation eines festen Sprengstoffes bezeichnen: der „Detonationsgeschwindigkeit“ (*D*) u. der „Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer Detonations-(Knall-)Welle“. Während man unter *D* die Geschwindigkeit versteht, mit welcher die chem. Rk. der Umwandlung des festen Sprengstoffes in den gasförmigen Zustand innerhalb des festen Sprengstoffes fortschreitet, ist die „Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Detonationswelle“ die Geschwindigkeit, mit welcher sich der infolge der chem. Rk. entstehende hohe Gasdruck innerhalb dieser Gase u. der umgebenden Atmosphäre ausbreitet. Daß beide Geschwindigkeiten ident. u. durch die gleichen Naturvorgänge zu erklären seien, ist eine völlig unbegründete Annahme der dynam. Theorie. Die aus dieser Gleichsetzung folgende Gleichung für die *D* ($D = W + C$; *W* = Schwadengeschwindigkeit, *C* = Schallgeschwindigkeit) wird damit hinfällig. Die Berechnung von *W* unter der Annahme einer adiab. Entspannung der Gase unter maximaler Arbeitsleistung auf Grund des POISSONSchen Gesetzes ist nicht erlaubt, da es sich um einen Diffusionsvorgang handelt. Vf. wendet sich weiter gegen die von A. SCHMIDT vorgenommene Einbeziehung des Kovolumens (α) in die NOBEL-ABELSche Gleichung u. gegen die Anwendung der Energiegleichung von HUGONOT auf die Detonationserscheinungen. Die BECKER-SCHMIDTSche Theorie der Detonationsgeschwindigkeit würde den Detonationsvorgang als eine ganz neuartige Erscheinung neben den reaktionskinet. erklärten Explosionsvorgang stellen u. *D* ausschließlich auf die mittlere Bewegungsgeschwindigkeit der Gasmoleküle zurückführen ($D = \bar{v}_{\max}$). Auf diese Weise kommt man aber, wie MURAUOR (C. 1935. I. 2300) hervorhebt, zu unmöglich hohen (Stau-)Drucken in der Wellenfront der Detonation u. — wie Vf. hinzufügt — zu unmöglich großen Reaktionswärmen u. -temp., denn die mittlere maximale Gesamtgeschwindigkeit \bar{v}_{\max} der Moll. kann keinesfalls einen höheren Wert annehmen, wie er der völligen Umwandlung der gesamten Rk.-Wärme des Detonationsvorganges in kinet. Energie entsprechen würde. Vf. verweist zum Schluß auf seine Theorie der Detonationsgeschwindigkeit, die zeigt, daß im Gegensatz zum Explosionsvorgang, dessen Geschwindigkeit wesentlich durch die mittlere Geschwindigkeit der Gasmoll. bestimmt ist, die Detonationsgeschwindigkeit durch den Durchmesser u. die Stoßdauer der Moll. bzw. durch das Verhältnis von Durch-

messer zur mittleren Verweilzeit im Stoßzustand bestimmt ist. (Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 31. 320—22. Charlottenburg. Okt. 1936.) SCHLÖTZER.

T. Urbański, *Über einige neue Explosivstoffe*. (Unter Mitwirkung von **Pietrzyk**, **Wesolowski**, **Zacharewicz** und **Rusiecki**.) Verschiedene Salze des *Methylendiisouitramins* (I) u. des *Nitromethylisouitramins* (II), sowie das *Triazoäthanolnitrat* (III) $N_3CH_2CH_2ONO_2$, werden — z. T. erstmalig — dargestellt u. auf ihre sprengtechn. Eigg. hin untersucht. Das Na-Salz von I, $CH_2(N_2O_2Na)_2$, stellt Vf. durch Einw. von NO auf Paraldehyd in Ggw. von Na-Äthylat u. darauffolgende Verseifung her, II aus NO u. Nitromethan. Die sprengtechn. Prüfung führt zu dem Schluß, daß die Einführung der N_2O_2H -Gruppe im vorliegenden Fall die explosiblen Eigg. stärker erhöht als die der NO_2 -Gruppe. Aus dem Vergleich des Na-Salzes von I mit Na-Pikrat ergibt sich, daß die Sprengkraft von I mindestens von der gleichen Größenordnung sein muß wie die der Pikrinsäure. (Congr. int. Quim. pura apl. Madrid 9. IV. 438—46. 1934. Warschau, Laboratoire des Explosifs de l'École Polytechnique.) SCHLÖTZER.

Alfred Stettbacher, *Unverwüstliche Augenblickszünder für Minen und Tankabwehr*. Die vorgeschlagene wetter- u. klimabeständige Momentzündung besteht aus einem hochempfindlichen Spreng- u. Flammsatz in zugeschmolzener Glasröhre. Das Gemisch aus rotem Phosphor u. $KClO_3$ bzw. NH_4ClO_4 ist für diesen Zweck besonders geeignet, da dessen Bestandteile gefahrlos nacheinander in das Glasgefäß gebracht u. nach dem Zuschmelzen durch Schütteln miteinander vermischt werden können. Beim Zerbrechen der Röhre kommt der Satz fast ausnahmslos zur Explosion. (Nitrocellulose 7. 181—83. Okt. 1936.) SCHLÖTZER.

D. Cordier und **H. Magne**, *Allgemeines über chemische Kampfstoffe: Elemente der militärischen Toxikologie*. Nach eingehender Darlegung der Eigg. der wichtigsten chem. Kampfstoffe u. der Art ihrer Giftwrkg. gibt Vf. eine Einteilung der Kampfstoffe nach militär. u. medicin. Gesichtspunkten. (Gaz Combat. Défense pass. Feu-Sécur. 1. 309—42. 1935.) MIELENZ.

Gustav-Adolf Schröter, *Typologie des Lostes*. (Vgl. C. 1936. II. 239.) Decknamen, chem., physikal., physiol. Eigg., Analyse, Handhabung, Herst., Entgiftung, erste Hilfe, Schutzfrage. (Draeger-H. 1936. 3309—13. Sept./Okt.) PANGRITZ.

H. Stoltzberg, *Nebelbildung durch Intaktverschwenen organischer Stoffe*. Beim „Intaktverschwenen“ befindet sich der zu verdampfende Stoff in unmittelbarer Berührung mit dem Heizgemisch. Vf. erörtert die Bedeutung der einzelnen Bestandteile von Schwelsätzen u. macht Angaben über deren Anwendungsmöglichkeiten. (Angew. Chem. 49. 826—27. 14/11. 1936. Hamburg.) MIELENZ.

J. Couillaud, *Tarnung durch Vernebelung*. Zusammenfassender Überblick über das Gesamtgebiet der künstlichen Nebel: Physikal. u. chem. Grundlagen der Verff., Bewertung von Nebelwolken, Einzelheiten über Nebelstoffe u. Nebelgeräte, Zusammenstellungen von Nebelsätzen nach der Patentliteratur. (Gaz Combat. Défense pass. Feu-Sécur. 1. 343—61. 1935. Talence b. Bordeaux.) MIELENZ.

Alberto Soldi, *Die Probleme der Sauerstoffversorgung in der kollektiven Verteidigung gegen chemische Angriffsmittel*. Vf. beschreibt die Einrichtung von Luftschutzräumen mit künstlicher O_2 -Belieferung u. bespricht die Vor- u. Nachteile der O_2 -Gewinnung durch Regeneration mit Peroxyden u. durch Zers. von $KClO_3$; dem letzteren Verf. wird der Vorzug gegeben. (Ind. chimica 9. 1624—30. Dez. 1934.) R. K. MÜLLER.

A. Kufferath, *Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration und ihre technischen Hilfsmittel in der Sprengstoffindustrie*. Kurze Beschreibung moderner pH-Meßgeräte (Foliencolorimeter nach WULFF, Doppelkeilcolorimeter nach BJERRUM-ARRHENIUS, HELIGE-Komparator, Universalcolorimeter nach DUBOSQ, Jonograph, Citojonometer nach KORDATZKI). 7 Abbildungen. (Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 31. 327—30. Okt. 1936. Berlin.) SCHLÖTZER.

Mario Tonegutti, S. Bartolomeo, Italien, *Sprengstoff*, bestehend aus einem Gemisch von Trinitrotoluol (I) (etwa 70—50%) u. Trimethyltrinitramin (II) (30—50%). Zur Herst. von gießbarem Sprengstoff wird I auf etwa 85—90° erhitzt u. II allmählich in diese Schmelze eingetragen. (It. P. 293 259 vom 16/10. 1930.) HOLZMATER.

Hercules Powder Co., Wilmington, Del., übert. von: **Willard de C. Crater**, Newark, Del., V. St. A., *Nitrat-, Chlorat- oder Perchloratsprengstoff*. Aus einer Lsg. eines krystall., O_2 enthaltenden Salzes, wie NH_4NO_3 , $NaNO_3$, $Ba(NO_3)_2$, $KClO_3$, $NaClO_3$, NH_4ClO_4 , $KClO_4$, $NaClO_4$ u. einem nicht krystall. nitrierten Kohlenhydrat, wie Nitrostärke, Nitrocellulose, Nitroinulin, wird ein Gel hergestellt, das dann getrocknet wird.

Als Lösungsm. kommen CH_3OH , CH_3COCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OOCCH}_3$ oder Mischungen dieser in Frage. Das Verhältnis der anorgan. Stoffe zu den organ. beträgt vorteilhaft 95—80 zu 5—20%. Weitere Zusätze bekannter Art, wie C-Träger, DNT, TNT, FeSi, geringe Mengen Nitroglycerin, Paraffin, Stearinsäure oder Zn-Stearat, können hinzugefügt werden. Solche Sprengstoffe sind feuchtigkeitsbeständig. (A. P. 2 055 403 vom 10/4. 1934, ausg. 22/9. 1936.)

HOLZAMER.

L'État Français représenté par le Ministre de la Guerre, Paris, Herstellung von Schießbaumwolle. In Methanol gel. Nitrocellulose wird nach Art des Kunstseidenspinnverf. durch eine sternförmige Düse gedrückt, in einer evakuierten Kammer vom Lösungsm. befreit u. in ein Fallbad geleitet. Bei der Verarbeitung der Fäden zu einem Sprengsatz windet man sie in Bienenwabenform auf, um den Explosionsgasen den Durchtritt zu erleichtern. (Belg. P. 401 581 vom 21/2. 1934, ausg. 29/6. 1934.) SALZM.

Carmino D'Amico, La difesa dei gas chimici. Galatina: Serafini 1935. (31 S.) 8°. L. 2. Giuseppe Cornetto, Gli aggressivi chimici o la protezione collettiva antigas. Torino: S. Lattes & C. 1936. (VIII, 111 S.) 8°. L. 10.—

Langhans, Momente der Nebel-Rauch-Giftkampfstoffe. Berlin: Verl. „Offene Worte“ 1936. (67 S.) 8°. M. 2.70.

[russ.] K. K. Snitko, Die Theorie der Sprengstoffe. Teil II. Leningrad: Artil. akad. RSKA im Dscrshinskogo 1936. (178 S.) Rbl. 7.50.

[russ.] N. W. Ssagatowski, Kurzer Kursus der kriegschemischen Meteorologie. Teil I. Moskau: Ied. Akad. 1936. (167 S.) Rbl. 3.75.

Der chemische Krieg. Hrsg. v. Rudolf Hanslian. In 2 Bden. Bd. 1. Berlin: Mittler 1937. 4°. I. Militär. Teil 3. Neubearb. Aufl. (VII, 779 S.) M. 33.50; geb. M. 36.—

Compendio di esplosivi, mnizioni ed artifizi. Piacenza: L. Maserati 1936. (88 S.) 8°.

XXI. Leder. Gerbstoffe.

John Arthur Wilson, Die Elektronentheorie der Gerbung. IV. Die Chromgerbung. (III. vgl. C. 1936. II. 2073.) An Hand zahlreicher Formelbilder (vgl. Original) erläutert Vf. 6 verschiedene Typen chem. Verb. von Chromionen u. Eiweiß, die dadurch entstehen können, daß das Chrom als Donator oder Acceptor, je nach seiner elektr. Ladung, auftreten kann. (J. Amer. Leather Chemists Ass. 31, 393—403. Okt. 1936.) MECKE.

William T. Roddy, Einige Beiträge über die sogenannten Mastfalten. Schon an ungeborenen Kälbern (3 Monate alten Embryonen) zeigen sich diese Falten in ausgeprägtem Maße. Durch das nach dem Abziehen noch an der Aasseite haften gebliebene Fleisch sollen die Falten verstärkt werden. Wenn dies Fleisch vor dem Äschern entfernt wird, gehen die Falten erheblich zurück. Die Konservierung u. Weiche haben kaum einen Einfluß auf die Faltenbildg. Dagegen kann man beim Äscher, je nach seiner Zus., deutliche Einww. auf die Faltenbildg. feststellen. Außerdem spielen auch die auf bzw. in der Haut befindlichen Haare eine Rolle. Außer den W.-Werkstattsarbeiten haben die Arbeiten der Gerbung u. Zurichtung kaum einen nennenswerten Einfluß, so daß man direkt nach dem Äschern schon beurteilen kann, wie stark die Mastfalten an aus dem Äscher kommenden Blößen später im fertigen Leder vorhanden sein werden (zahlreiche Abbildungen). (J. Amer. Leather Chemists Ass. 31, 379—93. Okt. 1936. Cincinnati, Univ., Leather Res. Inst.)

MECKE.

—, **Beitrag zur Kenntnis der Roßhaut und Herstellung des Roßleders.** Vf. bespricht ausführlich die gegenüber anderen Häuten u. Fellen unterschiedlichen Eig. der Roßhaut u. ihre dadurch bedingte Verwendbarkeit für die Herst. der verschiedenen Roßleder. Anschließend werden die Arbeiten der W.-Werkstatt (Weiche, Äscher oder Schwöde, Beize u. Pickel), Chromgerbung, Neutralisation, Färbung (schwarz u. farbig), Fettung durch Lickern u. Zurichtung der verschiedenen Roßleder unter ausführlicher Darst. der einzelnen Operationen mit genauer Rezeptangabe beschrieben. (Cuir techn. 25 (29), 318—20. 339—42. 1/11. 1936.)

MECKE.

—, **Die Fabrikation verschiedener Artikel aus der Roßhaut.** Ausführliche Angaben über das Äschern, Beizen, Pickeln, Chromgerben, Fettlickern u. über das Färben bzw. Bleichen u. Zurichten feinfarbiger Häuse, weißer Roßchevreaux u. farbiger Roßnubuk. (Ledertechn. Rdsch. 28, 97—100. Nov. 1936.)

MECKE.

D. Jordan Lloyd und E. W. Merry, Die Qualität der englischen Sohlleder. Vff. besprechen die Eig., die gute Sohlleder besitzen müssen. An Hand der Ergebnisse früherer Unterss. bringen sie eine Zusammenstellung über die Werte von guten Sohlledern bei der Prüfung des Abnutzungswiderstandes (gemessen mit der THUAU-Maschine), Narbenbrechens, W.-Aufnahmevermögens u. der Luftdurchlässigkeit, sowie

der Abhängigkeit dieser Werte bei den fertigen Ledern von den verschiedenen Arbeiten in der Gerberei (W.-Werkstatt, Gerbung, Färbung u. Zurichtung). (Leather Wld. 28. 1131—32. 1241—43. 12/11. 1936.) MECKE.

V. Kubelka, *Die Wirkung der Säuren auf das Leder und ihre analytische Erkennung*. (Techniká Hlídka Koželužská 12. 4—6. 11—12. 17—18. 15/3. 1936. — C. 1936. II. 1289.) SCHÖNFELD.

Zschimmer & Schwarz Chemische Fabrik Dörlau, Greiz-Dörlau, Thür., *Färben von Leder*, dad. gek., daß man die fertig gegerbten Leder mit Huminsäurelsgg. behandelt, die durch Alkaliaufschluß von Braunkohle, insbesondere von geolog. jungen Braunkohlen, erhalten werden. Die braunen Färbungen sind vollkommen lichtecht u. reibecht. Gebräuchliche Lederfarbstoffe können mitverwendet werden. (D. R. P. 636 880 Kl. 8m vom 3/3. 1934, ausg. 16/10. 1936.) SCHMALZ.

Ornamented Leather Inc., Boston, übert. von: Gilbert D. Sart, Salem, Mass., V. St. A., *Verzieren von Leder*. Das abgeschabte Leder wird zunächst mit einem weichmachungsmittelhaltigen Celluloseesterlack oder Irischmoos, Casein u. Schellack enthaltenden Latexanstrich versehen; dann werden Ornamente eingepreßt, die er habenen Stellen von Lack befreit, mit (COOH)₂ angequollen (pH = 3,5), mit Cr gegerbt u. mit einer wss. TiO₂ + BaSO₄-Emulsion nachbehandelt. (A. P. 2 046 000 vom 23/9. 1935, ausg. 30/6. 1936.) SALZMANN.

Bruno Reichert und Emilie Rydberg, Stockholm, *Imprägnieren von Leder*, dad. gek., daß man das mit Ölfaktis imprägnierte Leder mit einer mit Neutralsalzen gepufferten Alkalisalz- oder NH₃-Lsg. neutralisiert. Z. B. verwendet man Lsgg. mit einem Geh. an 1—3 (0%) NH₃ u. 5 NH₄Cl, 1 NH₃ u. 5 NH₃-Acetat, 1 NaOH, 5 Borax u. 94 W. (E. P. 454 549 vom 16/5. 1936, ausg. 29/10. 1936. Schwed. Priorr. 20/5. 1935 u. 6/5. 1936.) SEIZ.

Tullio Bert, Susa (Turin), *Imprägnieren von Leder, insbesondere von Sohlleder*, dad. gek., daß man dasselbe zunächst in eine Mischung aus 70 (Teilen) geschmolzenem Ceresin u. 30 Stearin ca. 15 Min. bis 1 Stde. eintaucht, dann mit einer Lsg. von 12 Na₂CO₃ in 1000 W. bei 50—75°, nach dem Auswaschen mit W. mit einer Lsg. von 30 Oxalsäure, 10 NaHSO₄ in 1000 W. u. schließlich mit einer Lsg. von 36 H₂SO₄ (66° Bé) in 1000 W. behandelt. (It. P. 327 688 vom 22/1. 1935.) SEIZ.

Sturtevant Mill Co., Boston, Mass., übert. von: William P. Doyle, Boston, Mass., V. St. A., *Herstellung eines Lederersatzes*, dad. gek., daß man trockene Lederabfälle unter Verwendung einer Hammermühle in Fasern gleicher Größe zerfasert, dann in W. suspendiert u. gegebenenfalls nach einem Zusatz von Bindemitteln die Faserstoffsuspension auf einer Papiermaschine in Folienform überführt u. trocknet. (A. P. 2 047 136 vom 24/10. 1935, ausg. 7/7. 1936.) SEIZ.

XXII. Leim. Gelatine. Klebmittel usw.

Walter Obst, *Celluloseleim*. Kurzer Überblick über Eigg., Verwendung u. Vorteile von *Glutolin*, *Glutofix* u. *Tylose* der I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. (Kunststoffe 26. 231. Nov. 1936.) W. WOLFF.

C. Blankenstein, *Ein neuer Glutinleim*. Neuer Glutinleim („Ormydleim“), der im Verhältnis 3:2 in W. gel., mit 20—40% Füllstoff (Kreide) u. Härtmittel versetzt u. bei etwa 90—100° u. mindestens 6 kg/qcm-Preßdruck verarbeitet wird. Der Leimverbrauch beträgt etwa 75 g/qm. Nachteilig ist die Kurzlebigkeit des mit Härter angerührten Leimes, sowie die Sprödigkeit der Verleimung; letztere läßt sich durch Weichmacherzusatz bis zu 3% beheben. (AWF-Mitt. 18. 107—08. Okt. 1936.) SCHEIFELE.

H. S. Spencer, *Mit Harz geleimtes Sperrholz*. Beschreibung der Herst. von Sperrholz, der verschiedenen Arten von Phenol-Formaldehydleimen u. ihrer Verarbeitung. (Mod. Plastics 14. Nr. 2. 296—98. Okt. 1936. General Plast. Inc.) W. WOLFF.

W. Simon, *Studie über eine Beziehung zwischen AGS-Zahl und Viscosität*. (Vgl. STADLINGER, C. 1936. II. 242.) Die sog. AGS-Zahl gibt das Verhältnis zwischen N im unangebauten Glutin u. N im Gesamteiweiß an. Für die Beziehung zwischen AGS-Zahl u. relativer Viscosität v der Leimlsg. wird die Gleichung

$$v = 1,0 + f \cdot c / 100 [k_1 \cdot \text{AGS-Zahl} + k_2 \cdot (100 - \text{AGS-Zahl})]$$

abgeleitet, worin k_1 u. k_2 die Viscositätskoeffizienten für Glutin u. Glucose, f Reinheitsfaktor u. c Konz. bedeuten. Diese Gleichung wurde experimentell geprüft. (Kunst-dünger u. Leim 33. 240—44. Aug. 1936.) SCHEIFELE.

Fritz Ohl, *Kunstharzverklebungen und -ver kittungen*. Das Verkitten von Phenolharzpreßteilen erfolgt mit Lsgg. härtpbarer Phenolharze, wobei die Härtung entweder durch Druck u. Wärme oder durch Anwendung von Säure geschieht. Daneben kommen auch dickfl. Lsgg. aus modifizierten Phenolharzen u. Naturharzen (Kolophonium, Schellack usw.) zur Verwendung. Auch zähfl. Cumaronharze eignen sich als Klebstoffe. Papier, Gewebe usw. können mit Kunststoffen durch Caseinkleime, Casein-Schellacklsgg. usw. verklebt werden. Klebstoffe aus Vinyl- u. Acrylpolymerisaten sind geeignet, aber teuer. (Gelatine, Leim, Klebstoffe 4. 164—68. Sept./Okt. 1936.) SCHEIFELE.

R. A. Dulitzkaja und **S. I. Ssokolow**, *Zur Frage des isoelektrischen Punktes der Gelatine*. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 1. 417—26. 1935. — C. 1936. I. 2275.) R. K. MÜLLER.

Hs. Nitschmann, *Zur Kenntnis des Bleiglycerats und des Bleiglätte-Glycerinkitts*. Die Unterss. des Vf. sollten feststellen, welche Rkk. sich bei der Einw. von Bleioxyd auf Glycerin abspielen, ferner sollte der Mechanismus des Abbindens des Bleiglätteglycerinkitts geklärt werden. Durch Erhitzen von nicht zu verd., überschüssigem Glycerin mit Bleiglätte wurde ein Krystallinat erhalten, dem die von MORAWSKY (J. prakt. Chem. [2] 22. [1880]. 401) angegebene Formel $C_3H_6O_3Pb$ zukommt. Dieses Glycerat hydrolysiert leicht; es wurde festgestellt, bei welchen Glycerinkonz. die beiden festen Phasen, Glycerat u. Hydroxyd, im Gleichgewicht sind. Die ersteren von MORAWSKY angegebenen Verbb., ein Sesquiplumboglycerid u. ein Pentaplumbotetraglycerid, konnten von dem Vf. nicht erhalten werden, es handelt sich bei diesen Stoffen um amorphe Mischkörper. — Röntgenunterss. zeigen, daß auch in dem abge bundenen Kitt neben PbO nur das eine Glycerat vorhanden ist; trotzdem PbO im Überschuß verwendet wird, ist in dem abge bundenen Kitt noch immer eine gewisse Menge nicht umgesetztes Glycerin. Es wurde ferner eine Reihe von Unterss. zwecks Aufklärung des Kittabbindens vorgenommen: Die Pb-Gehh. von Glycerin-W.-Glyceratgemischen steigen mit steigender Glycerinkonz., gleichzeitig fällt die Leitfähigkeit der Lsgg.; die Leitfähigkeit der Suspension hat nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. ein Maximum. Ferner wurden Vol.-Kontraktion beim Abbinden u. Abbindezeit unter verschiedenen Bedingungen bestimmt. Vf. kommt zu dem Ergebnis, daß es sich bei dem Abbinden des Kitts, ebenso wie bei dem Abbinden von Zementen, um typ. Kleinraumrkk. handelt u. daß das Abbinden ein sehr komplexer Vorgang ist. (Helv. chim. Acta 18. 759—81. 1935. Bern, Univ., Chem. Inst., Anorgan. Abt.) JUZA.

Hans Diegmann, *Verdichtungskitte und ihre Anwendung*. (Nitrocellulose 7. 162—64. Sept. 1936. Hannover.) W. WOLFF.

Charles F. Mason, *Kitte — Angabe der Zusammensetzung für Verbindung von Metallen mit Holz, Glas und Stein*. Es wird die Zus. einer Anzahl Kitte aus natürlichen Harzen (Schellack, Guttapercha, Kopal) u. Wachsen mit Füllstoffen, sowie von Wasser-glas- u. Marineleimkitten mitgeteilt. Für die Verkittung der Metalle untereinander werden leichtschmelzende Legierungen (Lötzinn) u. Amalgam angegeben. (Chem. Industries 39. 396—97. Okt. 1936.) ELSNER v. GRONOW.

—, *Glaserkitt, Fensterkitt, Dachkitt und hitzebeständige Kitte*. An Stelle von Glaserkitt, der Leinöl bzw. Leinölfirnis enthält, wird Fensterkitt mit Mineralölzusatz als Ersatzprod. verwendet. Bei großen Eisenkonstruktionen findet Dachkitt auf der Grundlage von Bitumen Verwendung (Anforderungen). Vorschriften für hitzebeständigen Kitt. (Seifensieder-Ztg. 63. 886—87. 21/10. 1936.) NEU.

Willy Hacker, *Spachtelkitte-Steinkitte-Schmelzkitte*. Prakt. Angaben auch über die Zus. von Kitten für verschiedene Verwendungszwecke. (Kunststoffe 26. 209—11. Okt. 1936.) SCHEIFELE.

International Patents Development Co., New York, V. St. A., *Dextrinklebstoffe*. Die W.-Beständigkeit des Dextrins in den Verklebungen wird erhöht, wenn der Klebpaste ein pflanzliches Protein im Gewichtsverhältnis von 10—20% zugesetzt wird. Zu Maisdextrin wird zweckmäßig Maisgluten zugesetzt. Hierbei kann ein Gemenge von Maisgluten u. Maisstärke zwischen h. Walzen dextriniert werden u. dann überschüssiges Dextrin zugesetzt werden. (E. P. 453 132 vom 4/3. 1935, ausg. 1/10. 1936. A. Prior. 29/9. 1934.) NITZE.

Werner Daetwyler, Zofingen, Schwiz, *Klebstoff für Holzarbeiten*, enthaltend tier. Leim mit einem Zusatz an HCHO oder dessen Polymeren, dad. gek., daß er als weiteren Zusatz von 0,5—50% des Leimgeh. an α -naphthalinsulfosauren Salzen aufweist. — Z. B. verwendet man eine Mischung aus 100 (Teilen) Knochen- oder Lederleim mit

Stärkemehl oder Casein, 10 α -naphthalinsulfosaurem Na, 5 HCHO u. 100 W. (Schwz. P. 184 314 vom 21/10. 1935, ausg. 17/8. 1936.) SEIZ.

N. V. W. A. Scholten's Chemische Fabrieken, Groningen, Holland, *Herstellung von Malerleim*. Mit W. k. quellbare Alkalistärke wird in Ggw. von Salzen der Naphthensäure nach Quellen gebracht oder der gequollenen Stärke werden nachträglich naphthensaure Salze zugesetzt. Z. B. auf 100 kg Alkalistärke werden 6 kg Na-Naphthenat verwendet. (It. P. 239 794 vom 31/5. 1930, D. Prior. 17/6. 1929.) NITZE.

Ges. für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Darstellung von für die Sperrholz- und Furnierbereitung geeigneten Leimen*. Man verwendet härtbare Prodd., die man gewinnt, wenn man ein nichthärtbares Kondensationsprod. aus CH₂O oder einem Polymeren desselben u. Harnstoff (I) oder Thioharnstoff (II), gegebenenfalls noch anderen mit CH₂O kondensationsfähigen Stoffen, das einen sauren Katalysator enthalten kann, in W. l. u. vor, während oder nach der Auflösung CH₂O oder ein Polymeres oder eine CH₂O abspaltende Substanz u. dgl. zu dem W. hinzufügt. — Z. B. werden 540 (Teile) I u. 228 II in 1160 30%ig. CH₂O u. 171 25%ig. NH₃ gel., innerhalb 2 Stdn. werden unter vermindertem Druck 1000 W. bei 60° abdest., das trockne Prod. mit 3,5% (NH₄)₂SO₄ vermahlen. Man erhält einen für den genannten Zweck geeigneten Leim, wenn man 21 dieser Mischung in 16 37%ig. CH₂O, dem man 10% Stärke zufügen kann, l. — Weitere Beispiele. (E. P. 450 723 vom 2/7. 1935, ausg. 20/8. 1936. Schwz. Prior. 2/7. 1934.) DONLE.

XXIV. Photographie.

J. Eggert, *Über den gegenwärtigen Stand der Theorie des latenten Bildes*. Vortrag. (Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. 35. 230—33. Sept./Okt. 1936. Leipzig.) KU. MEYER.

A. Hunter und R. W. B. Pearse, *Empfindlichkeit photographischer Platten bei Wellenlängen von 2500—2100 Å*. Vff. beobachteten, daß bei der Aufnahme von Spektren geringer Intensität zwischen 250 u. 210 m μ n. photograph. Platten sich geeigneter als Ultraviolettplatten erwiesen. Systemat. Vergleiche zwischen n. Platten, SCHUMANN-Platten, mit Na-Salicylat oder Anthracen sensibilisierten Platten u. Ultraviolettplatten des Handels ergaben folgendes: Bis auf eine Ausnahme zeigten die n. Platten bei geringer Belichtungsintensität stärkere Schwärzungen. Die Ultraviolettplatten dagegen zeigten bessere Intensitätsunterschiede. Handelt es sich also nur um die Feststellung eines schwachen Spektrums bei 250—210 m μ , so ist die Verwendung n. Platten angebracht. (Nature [London] 138. 37—38. 4/7. 1936. London.) KU. MEYER.

Henry P. Griggs, *Solarisation bei geringer Intensität für 4 Emulsionen*. (Vgl. C. 1936. II. 2076.) (J. opt. Soc. America 26. 384—85. Okt. 1936. St. Louis, Univ.) KU. MEYER.

Lüppo-Cramer, *Capriblaueffekt und Reifungsvorgang*. Vf. gibt eine neue Verschrift zur Herst. einer Emulsion, die besonders geeignet zur Demonstration des von ihm beobachteten Capriblaueffektes ist, d. h. bei der Einw. gewisser Farbstoffe ein starkes Steilerwerden der Gradationskurve u. unter Umständen auch eine nicht unerhebliche Erhöhung der Schwellenempfindlichkeit zeigt. Unter Anführung umfangreicher Literatur versucht Vf., den Effekt theoret. zu deuten, vor allem hinsichtlich der Rolle des AgJ. Jedoch wurde später beobachtet, daß auch AgJ-freies AgBr den Effekt zeigt, wenn man unter entsprechenden Vorsichtsmaßregeln bei der Emulsionsherst. arbeitet, die verhindern, daß eine freiwillige Reifung eintritt. Nach den Vorstellungen des Vf. würde der Capriblaueffekt darin bestehen, daß durch Ausschaltung der wenig empfindlichen äußeren Schichten des Kornes ein Hindernis für die photochem. Zers. des ganzen Kornes beseitigt wird. (Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 35. 216—28. Sept./Okt. 1936. Jena.) KU. MEYER.

Helmer Bäckström und Robert Johansson, *Schleierbildung beim Photographieren durch Aesculinfilter*. An einer Vers.-Reihe zeigt Vf., daß bei der Verwendung von Aesculinfiltern zur Absorption des Ultravioletts durch eine durch Fluoreszenz des Filters hervorgerufene zusätzliche Belichtung ein Schleier entsteht, der von schädlichem Einfluß auf die Schattendetails ist. (Photographische Ind. 34. 1189—91. 4/11. 1936. Stockholm, Techn. Hochschule, Photograph. Inst.) KU. MEYER.

L. J. Méker, *Hypersensibilisierung von Dreifarbenrasterfilmen und Regenerierung alter oder verschleierter Emulsionen*. Vf. beschreibt ein Verf., mit dem er vor Jahren die Empfindlichkeit von Farbrasterplatten auf das 4-fache erhöht hat. Das Verf. bestand

im Behandeln der Platten mit einer alkoh. Lsg. von Pinaverdol, Pinachrom u. Pinacyanol, die außerdem noch NH_3 oder ammoniakal. AgNO_3 enthielt. Für die neuen empfindlicheren Farbrasterfilme der Firma LUMIÈRE muß die Zus. des Bades etwas geändert werden. Dann wird aber auch hier eine Empfindlichkeitssteigerung auf das 4-fache erreicht. Bei den neuesten Filmen, wie „Agfacolor Ultra“ u. „Dufaycolor“ ist eine Hypersensibilisierung wertlos. Weiterhin beschreibt Vf. einige Erfahrungen bei der Regeneration alter Farbrasterplatten mit CrO_3 -KBr-Lsg. (Bull. Soc. franç. Photogr. Cinématogr. [3] 23 (78). 183—92. Sept. 1936.)
KU. MEYER.

A. Steigmann, *Emulsionstechnische Fortschritte*. Vf. gibt einige Rezepte für Dokumentenemulsionen nach seinem Sulfatfällungsverf. u. mit seinen früher empfohlenen (vgl. C. 1936. II. 3045) Emulsionszusätzen. Anschließend werden einige theoret. Ausführungen über die Wrkg.-Weise von Zusätzen von 1,8-Naphthylendiamin (Fesakaptol) u. Dithizon (Fesazin) gemacht. (Photographische Ind. 34. 1191—94. 4/11. 1936. Luxemburg.)
KU. MEYER.

Tetuo Yano und Yukimasa Asai, *Untersuchungen von handelsüblichen photographischen Kopierpapieren*. Vff. untersuchen u. vergleichen mehrere Entw.-Papiere hinsichtlich ihrer Gradationskurve, ihrer spektralen Empfindlichkeit, ihres Geh. an l. u. unl. Halogeniden u. ihrer Korngrößen. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 39. 202B—203B. Juni 1936. Kyoto, Univ., photochem. Inst. [Nach engl. Ausz. ref.]
KU. MEYER.

J. E. de Langhe, *Erklärung eines von Hofmann beobachteten Entwicklungseffektes*. (Vgl. C. 1936. II. 3046.) Vf. zeigt, daß der von HOFMANN beobachtete Entw.-Effekt (vgl. C. 1936. I. 2277) sich nicht nur allein durch die keimkatalyt. Theorie der Entw. (größere katalysierende Oberfläche), sondern auch leicht durch die OSTWALDSche Leg.-Übersättigungstheorie (größere Entw.-Keime, also kleinere Ag-Konz. u. größere Entw.-Geschwindigkeit im Anfang der Inkubationsperiode) erklären läßt. (Photogr. Korresp. 72. 150—51. Nov. 1936. Antwerpen [Anvers].)
KU. MEYER.

Lüppo-Cramer, *Zur Rolle des p-Phenylendiamins als Feinkornentwickler*. Vf. diskutiert die verschiedenen Möglichkeiten zur Erklärung der Wrkg.-Weise des p-Phenylendiamins als Feinkornentwickler. (Kinotechn. 18. 367—68. 20/11. 1936. Jena, Inst. f. angewandte Optik.)
KU. MEYER.

E. K. Emslie, *Vereinfachte Ausrüstung zu Entwicklung*. Einige einfache, für alle Materialien geeignete Entwicklerrezepte werden gegeben. (Amer. Photogr. 30. 750 bis 752. Nov. 1936.)
KU. MEYER.

Luigi de Fero, *Tonung von Negativen*. Zur Verstärkung von Negativen ohne Kornveränderung durch Tonung gibt Vf. geeignete Rezepte. (Corriere fotogr. 33. 185—86. Aug. 1936.)
KU. MEYER.

K. Kieser, *Die Chemie der Selentiong*. Bezugnehmend auf die Arbeit von FORMSTECHEr (vgl. C. 1936. II. 3508) führt Vf. aus, daß aus seinen Arbeiten nur die Bestätigung dafür herauszulesen ist, daß die Selentiong bei genügend langer Durchführung immer zur Bldg. von prakt. reinem Ag_2Se führt. (Photographische Ind. 34. 1117. 14/10. 1936. Beuel a. Rh.)
KU. MEYER.

A. Seyewetz, *Über die Anwendung von Netzmitteln für photographische Hochglanzabzüge auf gelatinisiertem Papier*. (Bull. Soc. franç. Photogr. Cinématogr. [3] 23 (78). 179—81. Aug. 1936. — C. 1936. II. 2489.)
KU. MEYER.

Paul Hatschek, *Der neue deutsche Agfarfarbenfilm*. Beschreibung eines subtraktiven Farbenfilmverf., das auf der von R. FISCHER 1914 entdeckten chromogenen Entw. u. den von ihm im D. R. P. 257160 niedergelegten Gedankengängen aufgebaut ist. Im Gegensatz zum Kodachromverf. (vgl. C. 1936. I. 5023) enthalten die 3 Schichten bereits die Komponenten, die mit den Entwickleroxydationsprodd. zu den entsprechenden Farbstoffen zusammentreten. Der neue als 16-mm-Schmalfilm in den Handel kommende Film besitzt etwa die Empfindlichkeit eines n. Umkehrfilmes u. wird wie dieser behandelt. Jedoch wird nach der Zweitbelichtung in einem Spezialentwickler entwickelt, wobei die Farbschichten sich bilden. Schließlich wird das Ag herausgel. (Kinotechn. 18. 345—46. 5/11. 1936. Berlin.)
KU. MEYER.

—, *Ein grundlegend neues Verfahren auf dem Gebiet der Farbenphotographie*. Inhaltlich ident. mit vorstehendem Referat. (Chemiker - Ztg. 60. 897—98. 31/10. 1936.)
KU. MEYER.

—, *Die photographisch-chemischen Grundlagen der neuen Farbenfilmverfahren*. Nach kurzer Erwähnung der Silberfarbbleichverf. wird ausführlich auf die FISCHERSche chromogene Entw. u. die darauf aufgebauten Farbenfilmverf., das Kodachromverf.

(vgl. C. 1936. I. 5023) u. das neue Agfa-Verf. (vgl. vorst. Ref.) eingegangen. (Photographische Ind. 34. 1221—23. 1250—54. 18/11. 1936.)
KU. MEYER.

H. Cuisinier, *Über zweckmäßige Verfahren zur Herstellung farbiger Kopien*. Ausführliche Beschreibung einiger Farbendruckverf., insbesondere des Dreifarbenozobromdruckes. (Rev. franç. Photogr. Cinématogr. 17. 268—70. 283—85. 302—03. 316—17. 332—35. Photographie 23. 279—83. 299—300. 310—11. 325—28. 1936.) KU. MEYER.

M. Haase, *Dichroitische Krystalle und ihre Verwendung für Polarisationsfilter*. (Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 35. 236—37. Sept.-Okt. 1936. Jena. — C. 1936. II. 3448.)
KU. MEYER.

Th. Mendelssohn, *Die Detailkurve*. Ausgehend von den Unterss. GOLDBERGS über Detailwiedergabe macht Vf. einige Ausführungen über die zweckmäßigste Art der Darst. u. Auswertung der Detailkurve durch Verwendung der reziproken Werte der Details als Ordinate. Die Fläche, die von der reziproken Detailkurve u. der Abszisse begrenzt wird, entspricht dem Tonumfang. Dieser ist bei Bromsilberpapieren durchweg beträchtlich größer als bei Gaslichtpapieren. (Photogr. Korresp. 72. 159—61. Nov. 1936. Wien.)
KU. MEYER.

Th. Mendelssohn, *Zur Konstruktion der Detailkurve*. II. (I. vgl. C. 1935. I. 2635; vgl. auch vorst. Ref.) Erwiderung auf die Einwände von FORMSTECHEK (vgl. C. 1935. II. 174) gegen die vom Vf. angegebene (vgl. C. 1935. I. 1328) Methode. (Photographische Ind. 34. 1194—96. 4/11. 1936. Wien.)
KU. MEYER.

Walther Forstmann, *Über einige Fragen der optischen Negativsensitometrie*. Vf. stellt vergleichende Unterss. über D.-Messungen mit 3 Densographen verschiedener Konstruktion u. einem MARTENS-Photometer von mehreren Gesichtspunkten aus an. Auf die Schwankungen der D.-Messungen in visuellen Photometern wird näher eingegangen. Wie STOEZ bei seinen Messungen am MARTENS-Photometer gezeigt hat (vgl. Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. 23 [1925]. 52), muß man zwischen „simultanen“ u. „säkularen“ Schwankungen unterscheiden, wobei die ersteren wesentlich kleiner als die letzteren sind. Diese Befunde konnte Vf. auch für die Densographen bestätigen. (Photogr. Korresp. 72. 151—58. Nov. 1936. Berlin-Schöneberg.) KU. MEY.

Maurice Roulleau, *Über die spektrale Durchlässigkeit von entwickelten photographischen Emulsionen*. (Bull. Soc. franç. Photogr. Cinématogr. [3] 23 (78). 173. Aug. 1936. — C. 1937. I. 501.)
KU. MEYER.

H. Frieser und H. Linke, *Bemerkungen zur Tonsensitometrie*. Vff. zeigen, daß es sowohl bei der Sprossen- als auch besonders bei der Zackenschrift nicht genügt, die Linearität zwischen Belichtung bei der Aufnahme u. Transparenz des Wiedergabefilmes einzuhalten, sondern daß bei Forderung vollständiger Verzerrungsfreiheit sowohl im Negativ- als auch im Positivprozeß linear gearbeitet werden muß. (Kinotechn. 18. 346—50. 5/11. 1936. Dresden, Techn. Hochsch., Wiss.-photograph. Inst.) KU. MEY.

Kodak-Pathé, Seine, Frankreich, *Sensibilisierend wirkende Farbstoffe*. Man kondensiert heterocycl. Verbb. mit einer reaktionsfähigen CH₃-Gruppe mit einem Jodalkylat des 2-Jodpyridins, -chinolins oder des -β-naphthochinolins oder mit den Zwischenprodd., die man aus einem quaternären Salz einer alkylierten heterocycl. Base mit einem reaktionsfähigen CH₃ u. einem Diarylformamidin erhält, wie Jodmethylat des 1-(β-Anilinovinyl)-benzothiazols, Jodmethylat des 2-(β-Anilinovinyl)-thiazolins u. Jodäthylat des 2-(β-Anilinovinyl)-chinolins oder ihre Acetylderiv. Die erhaltenen Farbstoffe sensibilisieren die AgBr-Emulsion für den blaugrünen u. grünen Teil des Spektrums. Man erhält 5-(2-Äthyl-1-benzothiazylidnbutenyliden)-3-phenylrhodanin. (F. P. 46 810 vom 8/11. 1935, ausg. 12/9. 1936. A. Prior. 8/11. 1934. Zus. zu F. P. 793 722; C. 1936. I. 4656.)
FRANZ.

F. Preinerstorfer, Gmunden, Österreich, *Aufnahme und Wiedergabe kinematographischer Mehrfarbenbilder*. Vor dem zu photographierenden Objekt wird ein Raster angeordnet, das auf der lichtempfindlichen Schicht des Films mit Hilfe des Objektivs scharf wiedergegeben wird. Vor dem Objektiv ist ein Prisma angebracht, durch dessen lichtbrechende u. -beugende Wrkg. die Rasteröffnungen in die Spektralfarben zerlegt werden. (Belg. P. 406 616 vom 4/12. 1934, ausg. 27/4. 1935. Österr. Prior. 30/12. 1933.)
GROTE.

Charles Nordmann, Paris, *Kopieren von Linsenrasterfilmen mit verschiedenen Rasterungen*. Die beiden Filme werden so zueinander angeordnet, daß ihre Rasterungen parallel zueinander verlaufen. Die Projektion der Filmkopie wird mittels einer An-

ordnung vorgenommen, die die projizierten Bilder in n. Lage wiedergibt. (It. P. 327 921 vom 11/5. 1934. F. Prior. 29/5. 1933.) GROTE.

Anatole Thomas, Frankreich, *Herstellung von Tiefdruckformen*. Der Tiefdruckraster wird meehan. durch Prägen oder photomechan. auf den Druckzylinder aufgebracht, worauf die vertieften Stellen mit einem Ätzwiderstand, z. B. Asphalt oder Lack, ausgefüllt werden. Auf den Zylinder wird dann das Pigmentpapier mit der Kopie übertragen, worauf entwickelt u. geätzt wird. (F. P. 797 128 vom 31/10. 1935, ausg. 21/4. 1936.) GROTE.

Universitätsdruckerei H. Stürtz A.-G., Würzburg, *Herstellen von Kopiervorlagen durch lithographisches Zeichnen auf gerauhten Glasplatten*, dad. gek., 1. daß die vorzugsweise durch Sandstrahl gerauhte Oberfläche der Glasplatte vor dem Aufzeichnen des Bildes mit einem vorzugsweise im Bzn. unl. Lack, z. B. Nitrocelluloselack, derart dünn überzogen wird, daß die Körnung erhalten bleibt. — Die lackierte Glasplatte kann mit einer Lichtpauzemulsion überzogen werden, auf die das Bild kopiert u. dann nach dem Entwickeln gezeichnet wird. (D. R. P. 636 373 Kl. 57 d vom 28/2. 1933, ausg. 7/10. 1936.) GROTE.

W. Knijpers und **A. Kesteloot**, Antwerpen, *Herstellung von Photographien auf Stoffen und Textilien*. Nach dem Waschen u. Trocknen wird der Stoff mit einer Lsg. von NaCl u. Arrowroot behandelt. Nach erneutem Trocknen überzieht man den Stoff mit einer Lsg. von Kaliumchloroplatinat u. tränkt mit AgNO₃-Lsg. Auf die fertige Schicht kopiert man das Bild, das mit Thiosulfat, Alaun, Pb-Acetat u. Citronensäure fixiert wird. (Belg. P. 410 903 vom 17/8. 1935, ausg. 24/12. 1935.) FUCHS.

Siemens & Halske A.-G. (Erfinder: **Nikolai Budiloff**), Berlin, *Herstellung saugfähiger oxydischer Trägerschichten auf Aluminium* nach D. R. P. 622 480, insbesondere für photograph. Bilder, dad. gek., daß 1. zur Erzielung verschiedener Durchsichtigkeitsgrade der aus dem CrO₃-Bade gewonnenen oxyd. Schicht der Geh. der CrO₃ an H₂SO₄ verändert wird; — 2. zur Herst. von Schichten mittlerer Durchsichtigkeit solche Bäder angewendet werden, die mit techn., durch Behandlung mit BaCO₃ gereinigter CrO₃ angesetzt sind; — 3. zur Herst. hochglänzender Schichten CrO₃-Bäder verwendet werden mit einem H₂SO₄-Geh. von 2% bezogen auf CrO₃; — 4. zur Herst. matter, milchiger Schichten als Bad eine Lsg. von etwa 0,1—0,5% H₂SO₄ enthaltender techn. CrO₃ angewendet wird. (D. R. P. 631 886 Kl. 48 a vom 31/3. 1935, ausg. 29/6. 1936. Zus. zu D. R. P. 622 480; C. 1936. I. 1733.) MARKHOFF.

M. N. Mahieu und **I. Debellie**, Brüssel, *Sensibilisierung photographischer Filme für das Fernsehverfahren*. Ein sensibilisiertes auf einen Träger gelegtes Gelatineband wird auf der Rückseite mit einer Gelatine abstoßenden Schicht überzogen u. auf einem Film befestigt. Das Band wird mit Hilfe eines die Geschwindigkeit herabsetzenden App. ruckweise weiterbewegt. Ein Stempel zerschneidet hierbei das Band in kleine Streifen u. befestigt sie auf dem Film. (Belg. P. 410 678 vom 1/8. 1935, ausg. 24/12. 1935.) FUCHS.

Kodak (Australasia) Ltd., übert. von: **Leopold Damrosch Mannes, Leopold Godowsky** und **Burt Haring Carroll**, New York, V. St. A., *Photographische Filterschichten*. Als Filterstoffe werden im Kern oxysubstituierte Abkömmlinge aromat. Azoverbb., z. B. Azobenzolfarbstoffe, verwendet. Bei einem Mehrschichtenfilm befindet sich die Filterschicht zwischen den lichtempfindlichen Schichten. Geeignete Farbstoffe sind z. B. Benzolazophenol, α -Naphthalinazophenol, Diazofarbstoffe, wie Pyramidolbraun oder Benzolazobenzoessäure u. Diamantgelb G, gebildet durch Kupplung von m-Aminobenzoesäure. (Aust. P. 25 433/1935 vom 26/11. 1935, ausg. 24/9. 1936. A. Prior. 15/3. 1935.) GROTE.

Projector A.-G., Schweiz, *Einfärben von Filmen*. Zum Färben der Gelatine werden schwarze Benzindinfarbstoffe verwendet, z. B. Kunstseideschwarz GN der „Ciba“, gegebenenfalls unter Hinzufügen von braunen oder orangefarbenen Abtönungsfarbstoffen, wie Direktbraun 2 RE u. Diaminorange D. Die Anfärbung läßt sich auch zur Herst. eines Graukeils verwenden. (F. P. 803 548 vom 18/3. 1936, ausg. 2/10. 1936.) GROTE.

L. Darimont, Brüssel, *Projektionsschirm*. Mehrere sehr dünne transparente Folien werden linsenrasterartig gaufrirt, übereinander gelagert u. in einem Rahmen befestigt. Der Schirm dient zur Erzeugung plast. Kinobilder. (Belg. P. 411 985 vom 28/10. 1935, ausg. 3/3. 1936.) GROTE.