# Chemisches Zentralblatt

1937. I. Halbjahr

Nr. 11

17. Härz

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Rutherford, Wissenschaft in der Entwicklung. Bei der Beurteilung der Fortschritte der Physik in den letzten 40 Jahren wird die Bedeutung der Entw. neuer Instrumente u. Meßmethoden nicht immer genügend gewürdigt. Vf. sieht das Jahr 1895, das Jahr der Entdeckung der Röntgenstrahlen, als Wendepunkt an u. gibt einen Überblick über die seither erzielten Fortschritte der Experimentaltechnik (bes. Vakuumtechnik). (Nature [London] 138. 865—69. 21/11. 1936.)

A. Thum, Bedeutung und Notwendigkeit wissenschaftlicher Forschung an Technischen Hochschulen. (Z. Ver. dtsch. Ing. 80. 1261—65. 17/10. 1936. Darmstadt.) SKALIKS.

Emil Abel, Fünfzig Jahre physikalische Chemie. Entw. der physikal. Chemie. Gelöste u. ungelöste Probleme ihrer klass. Zeit. Neue Fortschritte im Anschluß an die neuere Entw. der Physik. (Österr. Chemiker-Ztg. 40. 3—5. 5/1. 1937. Wien, Techn-Hochschule, Inst. f. physikal. Chemie.)

Walther Gerlach, Die physikalisch-theoretischen Grenzen der Meβbarkeit. (Z. Ver. dtsch. Ing. 81. 2-7. 2/1. 1937. München.) SKALIKS.

W. de Groot, Das natürliche System der Elemente vom Standpunkt der Kernphysik. Zusammenfassender Vortrag im Anschluß an die Arbeit von Bethe u. Bacher (C. 1936. II. 1113). (Chem. Weekbl. 34. 3—7. 2/1. 1937. Eindhoven, N. V. Philips' Gloeilampenfabr., Naturw. Labor.)

R. K. Müller.

\* W. Cawood und H. S. Patterson. Die Bestimmung von Atomgewichten mittels der Mikrowaage und die für Kohlenstoff, Stickstoff und Fluor gefundenen Werte. Es wird eine Mikrowaage aus Quarz beschrieben, die zwar nach bekanntem Prinzip (Meth. der Grenzdichten), aber mit bes. Präzision konstruiert ist. Die der ursprünglichen Meth. anhaftenden Fehler werden entweder vermieden oder durch entsprechende Korrektionen berücksichtigt; hierzu wird die Capillardepression des Hg in bes. dünnwandigem Glasrohr neu bestimmt (in Glasröhren von gewöhnlicher Wandstärke machen sich selbst bei der benutzten lichten Weite von 17 mm die Unregelmäßigkeiten in der Wand durch Brechungsunterschiede so störend bemerkbar, daß keine Genauigkeit von 0,01 mm erreicht wird), ferner die Adsorption der Gase CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> u. (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O am Quarz bei 21°, sowie bei Drucken von 0,9—3 mm Hg bestimmt u. schließlich eine sorgfaltige Temp.-Kontrolle des ganzen Raumes, in dem die Mikrowaage steht, durchgeführt, so daß die Temp. während einer Ablesung (ca. 15 Min.) sich um höchstens 0,001° ändert. — Die Herst. der zu den eigentlichen Verss. verwendeten reinen Gase (neben den genannten noch O2, CF, u. CH2F, aber kein Methyläther) wird beschrieben. Die Messungen werden bei Drucken von ca. 200 bis ca. 400 mm Hg ausgeführt. Ergebnisse: Mol.-Gew. von  $N_*O=44.0135$ ; At.-Gew. von N=14.007; Mol.-Gew. von  $C_2=44.0101+0.0020$ ; At.-Gew. von  $C=12.010\pm0.0020$ ; Mol.-Gew. von  $C_2H_4=28.0556\pm0.00087$ ; hieraus At.-Gew. von  $C=12.0122\pm0.0004$ ; Mol.-Gew. von  $CF_4=87,989$ ; At.-Gew. von F=18,995; Mol.-Gew. von  $CH_2F=34,0318$ ; hieraus At.-Gew. von F=18,997. — Diese Ergebnisse werden mit vorliegenden chem. u. physikal. Bestimmungen verglichen, wobei letztere mittels der von MECKE u. Childs (C. 1931. II. 534) gefundenen relativen Häufigkeit O<sup>16</sup>: O<sup>18</sup> = 1:630 durch Division mit 1,000 22 auf die chem. Atomgewichtsskala red. werden. (Philos. Trans. Roy. Soc. London. Ser. A 236. 77—102. 24/11. 1936.)

Zeise.

Milo B. Sampson und Walker Bleakney, Die relative Häufigkeit der Isotope in Mn. Nb, Pd, Pt, Ir, Rh und Co. Unter Verwendung eines neuen Typs einer Ionenquelle werden die Häufigkeiten der Isotope von Pd, Ir u. Pt gemessen u. die At.-Geww. aus diesen Werten abgeleitet. Im Falle von Pd werden folgende Massenzahlen u. dazugehörigen prozentualen Häufigkeiten festgestellt: 102 (0,8), 104 (9,3), 105 (22,6). 106

XIX. 1.

<sup>\*)</sup> Schwerer Wasserstoff vgl. 8, 2543, 2545, 2547, 2549, 2559, 2575, 2580.

- (27,2), 108 (26,8) u. 110 (13,5). Das At.-Gew. von Pd ergibt sich unter Annahme eines Massendefektes von —6 zu 106,6. Der chem. Wert beträgt 106,7. Im Falle von Ir wird aus den einzelnen Massenzahlen u. ihren prozentualen Häufigkeiten ein At.-Gew. von 192,2 in nicht befriedigender Übereinstimmung mit dem chem. Wert von 193,1 abgeleitet. Die Massenzahlen sowie die prozentualen Häufigkeiten im Falle von Pt sind: 192 (0,8), 194 (30,2), 195 (35,3), 196 (26,6) u. 198 (7,2). Unter der Annahme eines Massendefektes von 0,5 aus der Astonschen Kurve ergibt sich ein At.-Gew. von 195,23, was mit dem chem. Wert ident. ist. Die Analysen von Mn u. Nb bestätigen die einfache Natur dieser Elemente zu einem höheren Grade, als bisher bekannt gewesen ist. Es wird ferner der Nachw. erbracht, daß Rh<sup>101</sup> zu einem Teil in 1300 Teilen Rh<sup>103</sup> enthalten ist. Schließlich wird gefunden, daß Co<sup>57</sup> zu einem Teil in 600 Teilen Co<sup>59</sup> enthalten ist. (Physic. Rev. [2] **50**. 732—35. 31/10. 1936. Princeton Univ.) G. Schmidt.
- K. L. Wolf, Über Mischung und Entmischung. Valenzkraft und theoretische Chemie. II. (I. vgl. C. 1936. II. 6.) Einleitend wird beschrieben, wann eine Fl. sich als mol. Mischung u. wann sie sich als mol. Lsg. verhält. Als Kennzeichen eines mol. Gemenges gilt die Abwesenheit von Kraftwrkgg. zwischen den Moll., während in einer mol. Lsg. das Erscheinungsbild vorwiegend durch diese Kraftwrkgg. bestimmt wird. Auf Grund eines teils Dissertationen, teils früheren Arbeiten des Vf. entnommenen Vers.-Materials werden sodann die Vorgänge während der mol. Entmischung behandelt. Die Erörterung bezieht sich auf folgende Fragen; Mischungswärme, Raumbeanspruchung, Orientierungspolarisation; untersucht wurden bin. Mischungen von Cyclohexan, Hexan, Bzl., Äthanol u. Methanol. (Z. ges. Naturwiss., Naturphilos., Gesch. Naturwiss. Med. 2. 297—308. Nov. 1936. Würzburg.)
- F. J. Tromp, Die Anwendung der Phasenregel auf Systeme, die getrennte Phasen enthalten. In einem gegebenen Syst. sind zwei Phasen getrennt, wenn sie voneinander durch eine oder mehrere andere Phasen getrennt sind. Es werden einige Systeme untersucht, die getrennte Phasen besitzen, u. zwar 1. W. Eis (a) Eis (b), 2. W.-Dampf NaCl-Lsg. (a) NaCl-Lsg. (b), 3. W. + Ā.-Dampf W. + Ā.-Lsg (a) W. + Ā.-Lsg. (b), 4. W.-Dampf NaCl-Lsg. KCl-Lsg., 5. W.-Dampf NaCl-Lsg. NaCl + KCl-Lsg., W.-Dampf NaCl + KCl-Lsg. (a) NaCl + KCl-Lsg. (b) u. 7. NaCl (fest) NaCl-Lsg. NaCl + KCl-Lsg. (a) Systemen notwendig ist, wenn man die Phasenregel auf sie anwendet, die Anzahl der Komponenten zu haben, die die Anzahl der Konstituenten überschreitet, die man in dem Syst. gefunden hat. Diese Notwendigkeit kann nicht vorausgesagt werden aus den gewöhnlichen Vorstellungen der Anzahl der Komponenten eines Systems. Man kann demnach nicht ohne weiteres die Phasenregel auf solche Systeme anwenden. Vf. gibt eine neue Definition über die Anzahl der Komponenten eines Syst., wodurch dann die Phasenregel auf solche Systeme anwenden. Vf. gibt eine neue Definition über die Anzahl der Komponenten eines Syst., wodurch dann die Phasenregel auf solche Systeme anwendehar ist. (J. ehem. metallurg. Min. Soc. South Africa 36. 143—45. Dez. 1935.)
- H. W. Herreilers, Die Berechnung der Zusammensetzung von binären Verbindungen auf thermodynamische Weise. Erweiterung einer von Korvezee, Voogd u. Scheffer (C. 1931. I. 3209) abgeleiteten Beziehung im p/T-Diagramm monovarianter Gleichgewichte. In einem bin. System A/B soll im festen Zustande eine Verb. D der Zus. A+nB auftreten. Durch Betrachtung der Dreiphasenlinien in der Nähe eines Quadrupelpunktes, in dem die Verb. D eine der vier koexistierenden Phasen bildet, u. durch Ableitung der im Original wiedergegebenen Dreiphasengleichungen ist es unter gewissen vereinfachenden Annahmen möglich, die Zus. der auftretenden Verb. zu berechnen. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55. 921—24. 15/10. 1936. Amsterdam, Univ., Labor. Phys. en Anorgan. Chemie.)
- Adolfo Ferrari und Cesarina Colla, Feste Lösungen zwischen neutralen rhomboedrischen Carbonaten zweiwertiger Metalle. I. (Vgl. C. 1930. II. 8.) Vff. stellen gemischte Carbonate dar u. zwar Gemische von CoCO<sub>3</sub> mit ZnCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, MnCO<sub>5</sub>, CdCO<sub>5</sub> u. CaCO<sub>3</sub> sowie von ZnCO<sub>3</sub> mit MnCO<sub>5</sub>, CdCO<sub>3</sub> u. CaCO<sub>3</sub>. Bei einiger Verschiedenheit der krystallograph. Konstanten liegen diese nach der röntgenograph. Best. für die Gemische zwischen denen der reinen Komponenten u. ändern sich linear mit der Zus. nur die Gemische mit CaCO<sub>3</sub> bilden zwei feste Phasen, von denen die eine an CaCO<sub>3</sub>, die andere an CoCO<sub>3</sub> bzw. ZnCO<sub>3</sub> angereichert ist. Bei fast ident. Konstanten (CoCO<sub>2</sub>-ZnCO<sub>3</sub>, CoCO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub>) sind die Gemische mkr. homogen. Die Ergebnisse zeigen, daß CoCO<sub>3</sub> mit ZnCO<sub>3</sub> MgCO<sub>3</sub> mit MnCO<sub>2</sub> u. CdCO<sub>3</sub> in jedem Verhältnis, mit CaCO<sub>2</sub> beschränkt mischbar ist u. daß ZnCO<sub>3</sub> mit MnCO<sub>2</sub> u. CdCO<sub>3</sub> in jedem Verhältnis, mit CaCO<sub>2</sub> nur

in beschränktem Maße feste Lsgg. bildet. (Gazz. chim. ital. 66. 571—80. Sept. 1936. Mailand, Univ., Inst. f. allg. u. physikal. Chemie.) R. K. MÜLLER.

F. Halla, Bemerkungen zur kongruenten Löslichkeit des Dolomits. (Vgl. C. 1936. II. 2848.) Es wird gezeigt, daß bei der Auflsg. von Doppelcarbonaten der Löslichkeitstyp (kongruent oder inkongruent) unabhängig vom CO<sub>2</sub>-Partialdruck über der Lsg. ist. Einige Anzeichen für das Auftreten unvollständiger Dissoziation werden erörtert u. p<sub>H</sub>-Werte derartiger Dicarbonatlsgg. angegeben. (Z. physik. Chem. Abt. A. 175. 396—99. Jan. 1936.)

Maurice Diesnis, Beitrag zur Untersuchung des Zerfließens und Verwitterns. Die Bestimmung des kritischen hygrometrischen Zustandes. Erweiterte Fassung u. Ergänzung der C. 1936. II. 1210 referierten Arbeit. (Ann. Chim. [11] 7.5—69. Jan. 1937.) WEIBKE.

F. J. W. Roughton und G. A. Millikan, Photoelektrische Methoden zur Messung der Geschwindigkeit rasch verlaufender Reaktionen. I. Allgemeine Prinzipien. Die von Hartridge u. Roughton (C. 1924. I. 2057) beschriebene Meth. zur Messung von Geschwindigkeiten sehr rasch verlaufender Rkk. kann durch Verwendung einer photoelektr. Zelle sehr verbessert werden. Es gelingt auf diese Weise u. bei Anwendung von engen Rk.-Röhren, Geschwindigkeiten von Rkk. zu messen, deren Halbperiode 0,0005 Sek. beträgt. In der vorliegenden Arbeit wird bes. die Abhängigkeit der Genauigkeit der Resultate von der Wirksamkeit des Mischens der beiden miteinander reagierenden Fll. u. von dem Charakter der im Beobachtungsrohr sich ausbildenden Strömung besprochen. In zwei weiteren Arbeiten (vgl. nachst. Reff.) sollen 2 App.-Typen beschrieben werden, bei denen photoelektr. Zellen Verwendung finden. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A 155. 258—69. 2/6. 1936. Cambridge, Physiological Labor.)

F. J. W. Roughton, Photoelektrische Methoden zur Messung der Geschwindigkeit rasch verlaufender Reaktionen. II. Eine einfache Apparatur für rasche pH- und andere Anderungen, die von jeder Reaktionslösung 200 ccm oder mehr erfordert. Die von BRINK-MANN, MARGARIA u. ROUGHTON (C. 1933. II. 1964) bei der Unters. der Geschwindigkeit der Rk.: H₂O + CO₂ → H₂CO₃ benutzte App. u. Arbeitsweise von Hartridge u. Roughton (vgl. vorst. Ref.) unter Verwendung einer photoelektr. Zelle wird eingehend beschrieben. Die so erhaltenen Werte für die Geschwindigkeitskonstante der Rk. bei 18⁰ werden mit den mittels anderer Methoden gemessenen Werten verglichen u. eine gute Übereinstimmung gefunden. Mit der vorliegenden Meth. können unter günstigen Umständen sehr rasch verlaufende pH-Änderungen (Farbänderungen von Indicatoren) mit einer Genauigkeit von 0,01—0,02 pH gemessen werden. Die Menge der einzelnen für die Messung notwendigen Rk.-Lsg. beträgt bei Rkk., deren Halbperiode größer als 0,02 Sek. ist, etwa 250 ccm. Bei schneller verlaufenden Rkk. sind größere Mengen erforderlich. Die Anwendung der Meth. auf andere Farbrkk. wird diskutiert. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A. 155. 269—76. 2/6. 1936. Cambridge, Physiological Labor.)

G. A. Millikan, Photoelektrische Methoden zur Messung der Geschwindigkeit rasch verlaufender Reaktionen. III. Eine transportable Mikroapparatur, die auf einen ausgedehnten Bereich von Reaktionen anwendbar ist. Eine leicht transportable Modifizierung der von HARTRIDGE u. ROUGHTON angegebenen App. zur Messung sehr rasch verlaufender Rkk. (vgl. vorst. Reff.) wird, ebenso wie ihre Handhabung, sehr genau beschrieben. Mit der modifizierten App., die seit mehreren Jahren zur Unters. kleiner Mengen biol. Substanzen verwendet wird, können alle Rkk., die mit einer Farbänderung verbunden sind, untersucht werden, wobei nur sehr geringe Lösungsmengen erforderlich sind. Die Rk.-Lsgg. werden durch von einem Motor angetriebene Spritzen zu einer Mischkammer u. weiter in das Beobachtungsrohr von etwa 1 mm Durchmesser gedrückt. Das Ausmaß der Rk. wird durch ein einfaches Colorimeter mit photoelektr. Zelle bestimmt. Es können Rkk. gemessen werden, deren Halbperiode größer als etwa 0,0005 Sck. ist. Für einen Vers. sind etwa 20-30 ccm Rk.-Fl. erforderlich. Bei der Unters. von Hämoglobinrkk, genügt die Anwendung von 0,2 ccm Blut. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A 155. 277-92. 2/6. 1936. Cambridge, Physiological Labor.)

Gabriel Valensi, Kinetik der Oxydation des Kupfers bei hohen Temperaturen. (Vgl. auch C. 1936. II. 2847.) Die experimentelle Unters. des Verlaufes der Oxydation von Cu-Metall bei hohen Tempp. führt Vf. zu folgenden Ergebnissen: Die Oxydbldg. verläuft in 2 Stufen. Beide Oxyde des Cu bilden sich anfangs gleichzeitig nebeneinander. die Menge des gebundenen O zum Quadrat nimmt proportional der Zeit zu. Später wird

der Anstieg schwächer u. sobald das Metall aufgezehrt ist, bildet sich CuO auf Kosten des Cu<sub>2</sub>O. Während der ersten Oxydationsstufe entspricht der Einfl. der Temp. auf die Oxydationsgeschwindigkeit nicht dem Arrheniusschen Gesetz. Solange noch unverbrauchtes Metall vorhanden ist, bleibt das Mengenverhältnis der beiden Oxyde bei gleicher Temp. konstant. In der zweiten Periode verändert sich die Menge  $(m-0.5)^2$ -m = Oxydationsbetrag - linear mit der Temp., hier gilt das Gesetz von Arrhenius.(C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 203. 1354—56. 14/12. 1936.)

W. E. Garner und D. J. B. Marke, Die thermische Zersetzung von Natrium- und Kaliumazid. Es wurde die therm. Zers. von Natrium- u. Kaliumazid im Vakuum u. in einer Alkalimetalldampfatmosphäre untersucht. Die Verss. an  $\mathrm{KN_3}$  mit F.  $\sim 350^\circ$  im Vakuum fanden statt bei 350, 345, 341,5 u. 338°. Es wurde gefunden, daß bei Beginn des Vers. sehr langsam Gasentw. einsetzt, deren Geschwindigkeit nach einiger Zeit konstant wird. Nach einer gewissen Zeit, die um so länger ist, je tiefer die Temp. liegt, tritt eine Beschleunigung der Rk. ein, wobei diese Beschleunigung entspricht der Gleichung  $d p/d t = \text{Konst. } e^{kt}$ . Unterhalb 330° konnte eine Rk. nicht mehr festgestellt werden. In Kalidampfatmosphäre konnte die Zers. bis herab zu 220° verfolgt werden, wie überhaupt durch den Metalldampf eine Rk.-Beschleunigung bewirkt wird. Bei NaN<sub>3</sub> mit F. 3650 konnte im Vakuum die Zers. bis herab zu 2570 verfolgt werden. Die Druck-Zeit-Kurven sind ähnlich wie bei  $\mathrm{KN}_3$ , nur daß das erste Stadium der Zers. bei dem NaN3 kürzer ist als bei KN3. Bei NaN3 tritt in Ggw. von Na-Dampf nur ein sehr kleiner katalyt. Effekt auf. Es wurde noch die Aktivierungsenergie von KN3 u. NaN3 in K-Dampf bzw. Na-Dampf bestimmt. (J. chem. Soc. [London] 1936.

657-64. Mai. Bristol, Univ.)

GOTTFRIED. R. Winstanley Lunt, Chemische Reaktion in elektrischen Entladungen. Teil II. Die chemische Aktivität von Ionen. (I. vgl. C. 1937. I. 273.) Folgende experimentellen Ergebnisse werden häufig als Beweis dafür angesehen, daß die chem. Rkk. in Gasentladungen zwischen geladenen Atomen oder Moll. stattfinden: 1. Die Ähnlichkeit dieser Rkk. mit den durch α-Teilchen hervorgerufenen chem. Rkk. u. die Proportionalität zwischen der Zahl der umgesetzten Moll. u. der durch die a-Teilchen gebildeten Ionenzahl (vgl. S. C. Lind, C. 1928. II. 1180); 2. die mittels Elektronenstrahlverss. gefundene Übereinstimmung zwischen Ionisierungsenergie EI u. der für das Einsetzen der chem. Rk. erforderlichen ("krit.") Mindestenergie  $E_{\rm kr}$ ;  $\hat{\bf 3}$ . der allgemeine Charakter der Entladungsrkk. u. die Proportionalität zwischen der Entladungsstromstärke u. der Zahl der umgesetzten Moll. (vgl. z. B. A. K. Brewer u. Mitarbeiter, C. 1935. I. 3509 u., frühere Arbeiten). Vf. zeigt jedoch an Hand des in der Literatur vorliegenden Materials, daß diese Beweise nicht stichhaltig sind; z. B. werden Beispiele angeführt, bei denen  $E_{\rm I} < E_{\rm kr}$  ist, während in anderen Fällen  $E_{\rm I} > E_{\rm kr}$  ist; die aus der Art der Entladungsrk. gezogenen Schlußfolgerungen erweisen sich als unsicher; der Fall, daß die beim Zusammenstoß zweier entgegensinnig geladenen Teilchen frei werdende Energie eine Rk. zu aktivieren vermag, kommt prakt. kaum vor. Andererseits wird darauf hingewiesen, daß in einem einzigen bis jetzt bekannten Fall, nämlich bei der Rk.  $H_2 + H_2^+ = H_3^+ + H$  (DORSCH u. KALLMANN, 1925), die Anwesenheit von Ionen für die Rk. erforderlich ist, doch liegt hier insofern ein Sonderfall vor, als die Aktivierungsenergie bes. klein ist. Bzgl. des Einfl. der verschied. Entladungszonen, der Gefäßwand, der Temp. u. des Druckes auf die Rk. vgl. das Original. (Trans. Faraday Soc. 32. 1691-1700. Dez. 1936. London, Univ. College, William Ramsay Laborr. of Physical and Inorg. Chem.) Fuchs. Joseph S. Mitchell, Die Rolle der molekularen Orientierung bei photochemischen Reaktionen in monomolekularen Filmen. Vf. gibt eine theoret. Übersicht der Absorptionsvorgänge in monomol. Filmen. Diese sind außer von der quantenmechan. Übergangswahrscheinlichkeit noch abhängig vom Winkel der Mol.-Dipole, die in solchen Grenzflächen gerichtet sind, zur Richtung des einfallenden Lichtstrahles. Effekte höherer Ordnung können dabei, wie die Rechnung zeigt, vernachlässigt werden. (J. chem. Physics 4. 725—30. Nov. 1936. Cambridge, Engl., Labor. of Colloid. Science.) K. HOFFM.

Henry J. Welge und Arnold O. Beckman, Photochemischer Zerfall von Ammoniak. Vff. untersuchen den photochem. Zerfall von gasförmigem NH3 bei Drucken meist unter 100 mm 1. im Licht eines kondensierten Al-Funkens u. 2. unter Sensibilisation mit Hg bei 2537 A. Bldg. von  $N_2H_4$  wird festgestellt u. der nicht kondensierbare Anteil der Zerfallsprodd. besteht aus annähernd reinem  $H_2$ . Die Quantenausbeute für den Zerfall im Lichte des Al-Funkens ( $\lambda = 1990$  A) wird zu etwa 0.7-0.9 u. für den sensi-

<sup>\*)</sup> Photochem, Rkk, organ. Verbb. vgl. S. 2574.

bilisierten Zerfall zu 0,1 Mol/Quant ermittelt. Zerfallsmechanismen für beide Rkk. werden diskutiert. (J. Amer. chem. Soc. 58. 2462—67. Dez. 1936. California Institute of Technologie, Gates Chemical Labor.)

Paul Günther und Hans Leichter, Der Zerfall von Jodwasserstoff und die Bildung von Bromwasserstoff unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen. Vff. untersuchen den Zerfall von HJ im Gaszustand unter dem Einfl. von Röntgenstrahlen von 0,77 Å bei einer Schichttiefe von 15 cm. Belichtungszeiten lagen um 30 Stunden. Der Umsatz wurde titrimetr. bestimmt. Über Ermittelung des absorbierten Anteils der Strahlung s. Original. Die Verss. ergeben, daß zur Zers. von 1 Mol. HJ 93,1 kcal Sekundärelektronenenergie durch Röntgenstrahlen ausgelöst werden muß. Die Röntgenempfindlichkeit ist druckunabhängig für HJ. Die Ionisierungsarbeit in HJ wurde zu 25,1 eV = 580 kcal u. die Ionenpaarausbeute (M/N) = 6,2 Moll. je Ionenpaar bestimmt. Eine überschlagsmäßige Berechnung der Ionenpaarausbeute aus Aktivierungsenergie u. der bei der Rekombination der Ionen freiwerdenden Energie liefert (M/N) = 6,7. Die Verss. bestätigen die schon früher von GÖTZKI u. GÜNTHER ausgesprochene Vermutung, daß die Röntgenrkk. ausschließlich durch die gebildeten Ionen ausgelöst werden. Weiterhin untersuchen Vff. die Bldg. von HBr aus den Elementen unter gleichen Bedingungen. Die Ergebnisse dieser Verss. decken sich mit denen der Verss. von LIND u. LIVINGSTONE (C. 1937. I. 510) über die Einw. von α-Strahlen auf Br<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-Gemisch. Sie zeigen, daß die unter dem Einfl. von Röntgenempfindlichkeit dieser Rk. bedeutend geringer als die der HJ-Zers. ist. (Z. physik. Chem. Abt. B 34. 443—60. Dez. 1936.)

Chem. Abt. B 34. 443—60. Dez. 1936.)

SCHENK.

Hugo Fricke und Edwin J. Hart, Die Oxydation von Ferrocyanid-, Arsenit- und Selenitionen durch Bestrahlung ihrer wässerigen Lösungen mit Röntgenstrahlen. Beim Bestrahlen von Ferrocyanidlseg. mit Röntgenstrahlen entsteht Ferricyanid unter Bldg. der äquivalenten Menge H<sub>2</sub>. Die Zahl der oxydierten Äquivalente ist im Konz.-Bereich von 0,1—100,0 Millimole pro 1000 ccm von der Konz. u. zwischen p<sub>H</sub> = 2,0 bis 11,0 auch von der Wasserstoffionenkonz. unabhängig u. beträgt 1,10 Mikroäquivalente pro 1000 Röntgen u. 1000 ccm. In der gleichen Weise werden Arsenite u. Selenite durch Röntgenstrahlen oxydiert u. ähnliche Resultate wurden schon früher (vgl. C. 1937. I. 1631) mit Nitriten erhalten. Vff. führen diese Oxydationen auf eine bes. Art durch Röntgenstrahlen aktivierte H<sub>2</sub>O-Moll. zurück, die im Betrage von 0,55 Mikromole pro 1000 Röntgen u. 1000 ccm gebildet werden. (J. chem. Physics 3. 596. 1935. Cold Spring Harbor, Long Island, N. Y., WALTER B. JAMES Labor. for Biophysics, The Biological Labor.)

\* W. Payman und R. V. Wheeler, Flammengeschwindigkeiten während der Entzündung feuchter Kohlenoxyd-Sauerstoffgemische. Unterss. über die Flammengeschwindigkeit bei der Entzündung von Gemischen von  $CO+O_2$  bei konstant gehaltenem Feuchtigkeitsgeh. ergaben für die maximale Geschwindigkeit eine Gaszus., die eine geringe Abweichung von dem idealen Gemisch  $2 \text{ CO} + O_2$  zeigten u. zwar im Sinne eines Überschusses von CO. Die Abweichung wächst mit steigendem Feuchtigkeitsgehalt. Die Erklärung hierfür glauben die Vff. darin zu sehen, daß zwei Rkk. nebeneinander verlaufen, nämlich 1.  $2 \text{ CO} + O_2 \rightarrow 2 \text{ CO}_2$  u.  $2 \text{ CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ . (Nature [London] 136. 1028. 1935. Sheffield, Safety in Mines Res. Board, Res. Labor.) GOTTFRIED.

H. Kondratjewa und V. Kondratjew, Untersuchungen über die CO-O<sub>2</sub>-Flamme. I. Der Einfluß des Druckes auf die Intensität der sichtbaren Strahlung der Flamme. Zur Aufklärung der Rolle, welche die angeregten Moll. in der CO-O<sub>2</sub>-Flamme für den Verbrennungsprozeß selbst u. für die Lsg. des Problems des Verbrennungsmechanismus spielen, untersuchen Vff. den Einfl. des Druckes zwischen 10—150 mm auf die Intensität der von der Flamme emittierten sichtbaren Strahlung (blaues Gebiet des Spektrums, Meth. im Original). Das Verhältnis der Lichtintensität zu der Geschwindigkeit der CO<sub>2</sub>-Bldg. wächst anfangs mit steigendem Druck, erreicht bei 35 bis 37 mm ein Maximum u. nimmt dann wieder ab. Diese Abnahme der relativen Intensität vom Maximum bis zu dem Wert bei 150 mm folgt einem hyperbol. Gesetz, was anzeigt, daß die Abnahme auf die Auslöschung der Chemiluminescenz zurücknen ist. Es wird geschlossen, daß die Wahrscheinlichkeit der Auslöschung nahezu 1 ist. Die Anzahl der angeregten CO<sub>2</sub>-Moll. zu der Zahl der gebildeten CO<sub>2</sub>-Moll. nimmt von etwa 10 mm Druck an mit steigendem Druck rasch zu u. erreicht

<sup>\*)</sup> Vgl. S. 2573.

bei über 40 mm einen konstanten Wert, was anzeigt, daß der Oxydationsmechanismus bei niedrigen Drucken verschied. ist von dem bei höheren Drucken. Berechnungen unter Anwendung der Messungen von Johnson (C. 1928. I. 2359) u. von David (C. 1927. I. 246) auf die vorliegende Unters. zeigen, daß von 10 gebildeten CO<sub>2</sub>-Moll. etwa 1 Mol. angeregt ist. Für die Anregungsenergie der CO<sub>2</sub>-Moll. nehmen Vff. einen Wert von etwa 136 000 cal an u. weisen darauf hin, daß in der Kinetik der CO-Oxydation angeregte CO<sub>2</sub>-Moll. eine wichtige Rolle spielen müssen. (Acta physicochim. URSS 4. 547—55. 1936. Leningrad, Institute of Chemical Physics, Labor. of Elementary Processes.)

E. Hiedemann, Verfahren und Ergebnisse der Ultraschallforschung. (Vgl. C. 1936. II. 930.) Zusammenfassende Darst., in der neben den l. c. genannten Anwendungsmöglichkeiten noch behandelt werden: Ultraschallwellen als opt. Gitter (Beugungsspektren, Best. der Ultraschallgeschwindigkeit, Reflexion u. Brechung von Ultraschallwellen an der Grenzfläche zweier Fll., Kreuz- u. Raumgitter), Sichtbarmachung der Ultraschallwellen (Meth. für sehr genaue Geschwindigkeitsmessung, Aufnahme des Wellenfeldes einer Kolbenmembran, Schall-, Schub- u. Biegewellen in durchsichtigen Festkörpern), techn. Anwendungen (Unterwasserschalltechnik). Ausführliche Literaturhinweise. (Z. Ver. dtsch. Ing. 80. 581—86. 16/5. 1936. Köln.)

C. R. Extermann, Die Beugung von Licht durch Ultraschallwellen. (Vgl. C. 1937. I. 276.) Die l. c. beschriebenen theoret. Überlegungen werden speziell für schiefen Einfall des Lichtes auf die Schallwellenfront weitergeführt. An Hand von 3 Diagrammen wird gezeigt, daß die Verteilung der Intensität auf die verschied. Gitterordnungen unsymmetru. eine Funktion der Dicke des Schallstrahles ist. Mit den experimentellen Ergebnissen von Parthasarathy (vgl. C. 1936. II. 2284) besteht gute Übereinstimmung. (Nature [London] 138. 843. 14/11. 1936. Genf, Univ. Inst. of Physics.)

Elias Klein, Ein sphärisches Torsionspendel als Strahlungsdruckmesser von Ultraschallwellen in Flüssigkeiten. Der auf eine Kugel aus Bronze (Durchmesser 2a=0,25-1,5'') von stehenden Ultraschallwellen in W. (Frequenzen  $100-200\,\mathrm{kHz}$ ) ausgeübte Strahlungsdruck P wird gemessen. P hängt von der Lage der Kugel relativ zu den Knoten u. Bäuchen der Schallwellen ab. P ist ferner etwa umgekehrt proportional a, falls a der Bedingung genügt  $1<2\pi a/\lambda<4$  ( $\lambda=$  Schallwellenlänge). Weiter wird ein sphär. Torsionspendel für Strahlungsdruckmessung von Unterwasser-Ultraschall beschrieben. Vgl. der so erhaltenen Resultate mit den nach anderen Methoden erhaltenen gibt gute Übereinstimmung. (Amer. Inst. Phys. Anniv. Meeting 1936. 44. Naval Research Laboratory.)

Jul. Hartmann und P. v. Mathes, Die Schwingungen einer hochfrequenten Schallwellen ausgesetzten Flüssigkeitsmembrane. Ein Film aus Seifenlsg. wurde mit dem Hartmannschen Luftstrahlgenerator in Schwingungen versetzt (Frequenzen 6300 bis 57000 Hz, Energie-D. 3,4 erg/qem). Ein senkrecht durch die Filmoberfläche gehender Lichtstrahl lieferte auf einer hinter dem Film befindlichen Mattscheibe ein Bild der Schwingungszustandes des Films. Je nach der Größe der Oberfläche, der Dicke u. geometr. Gestalt (kreisförmige u. rechteckige Umrandung) des Films hatten die Bilder verschied. Aussehen (körner- u. streifenartige Bildstruktur). Die Ergebnisse werden ausführlich diskutiert. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 22. 883—91. Nov. 1936. Kopenhagen, Royal Techn. High School, Provisional Labor. of Techn. Physics.)

Naturwissenschaftliche Erkenntnis und ihre Methoden. (2 Vortr.) Von Max Hartmann und Walther Gerlach. Berlin: J. Springer. 1937. (IV, 70 S.) 8°. M. 2.40. Erw. aus: Die Naturwissenschaften. 1936. H. 45—47.

Robert Andrews Millikan and others, Mechanics, molecular physics, heat, and sound. Boston: Ginn. 1937. (512 S.) 8°. 4.00.

J. R. Sharman, Physical education workbook. New York: A. S. Barnes. 1936. (151 S.) 4°. 1.00.

#### A1. Aufbau der Materie.

Jean-Louis Destouches, Das Relativitätsprinzip und die allgemeine Evolutionstheorie eines physikalischen Systems. (J. Physique Radium [7] 7. 427—33. Okt. 1936. Inst. Henri-Poincaré.) Gottfried.

Louis de Broglie, Die neue Physik und die Quanten. Einleitungskapitel zu einem in Vorbereitung befindlichen Buch gleichen Namens, in dem Vf. auf die Ungenauigkeitsbeziehung, d. h. die Unmöglichkeit der gleichzeitigen Messung konjugierter Größen,

u. die Komplementarität, d. h. die Notwendigkeit, Korpuskel- u. Wellenvorstellung nebeneinander zu verwenden, eingeht. (Rev. sci. 75. 1—5. 15/1. 1937.) HENNEBERG.

G. Wataghin, Über die Möglichkeit, einige Resultate der Quantenmechanik konvergent zu machen. (Ric. sei. Progr. teen. Econ. naz. [2] 7. II. 517—19. Nov. 1937. S. Paolo, Brasilien, Univ., Labor. di Fisica.)

Gorl Falcont and P. L. Gorissian.

Carl Eckart und B. L. Griffing, Ein Wellenpaket positiver Energie als Lösung der Dirac-Gleichung. Vff. beantworten die bisher strittige Frage, ob man als Lsg. der DIRAC-Gleichung ein Wellenpaket nur aus Lsgg. positiver Energie angeben kann, so daß seine Ausdehnung in allen drei Koordinaten kleiner als  $\hbar/mc$  ist, durch Angabe einer solchen Lsg. im positiven Sinne. (Physic. Rev. [2] 50. 1145—47. 15/12. 1936. Chicago, Ill., Univ., Ryerson Labor.)

M. Strauss, Zur Begründung der Statistischen Transformationstheorie der Quantenphysik. Beitrag zur Axiomatik der Quantentheorie. (S.-B. preuß. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl. 1936. 382—98.)

W. Kofink, Statistische Thermodynamik unter Zugrundelegung der Quantenmechanik in Hartreescher Nüherung. Frühere Unterss. von DIRAC über atomare Systeme, bei denen sich jedes Einzelteilehen in einem Hartree-Feld befindet, werden dadurch erweitert, daß die Temp.-Bewegung der Teilchen mitberücksichtigt wird. (Ann. Physik [5] 28. 264—96. Febr. 1937. Frankfurt a. M., Univ., Inst. f. theoret. Physik.)

Leon Gropper, Quantentheorie des zweiten Virialkoeffizienten. Die Güte der vom Vf. gegebenen Näherungsformeln für den zweiten Virialkoeff. (vgl. C. 1937. I. 1386) wurde dadurch geprüft, daß er für einen rechteckigen Potentialwall einmal exakt, einmal unter Benutzung der Phasendifferenzen berechnet wurde. Die Näherung wird zwar für tiefe Tempp. immer besser, ersehent aber, da siet Zahlenangaben über ihre Güte nicht machen lassen, zum Vgl. mit den Beobachtungen nicht recht geeignet. (Physic. Rev. [2] 51. 50. 1/1. 1937. New York, Univ., Washington Square College.)

Georgette Schouls, Ableitung und Verallgemeinerung der Formel von Arrhenius auf Grund der Affinität und der Quantenmechanik. Vf. wendet die Formeln der klass. statist. Mechanik für die Energie u. Entropie eines makroskop. Syst. auf den Fall an, daß die Bewegung zum Teil stetig (Rotation, Translation), zum Teil quantisiert (Kernschwingung, Elektronenbewegung) vor sich geht. Aus den genannten Größen lassen sich das ehem. Potential, die Konstante von Guldberg u. Waage, die Affinität u. die Rk.-Wärmen für ein Gemisch idealer Gase ableiten. Sie lassen sich auch zur Berechnung der relativen Anzahl von Moll. in einem angeregten u. dem n. Zustand verwenden u. liefern die Formel von Arrhenius in einer Form, die eine numer. Auswertung bei allen Moll. zuläßt, deren spektroskop. Konstanten bekannt sind. (Bull. Cl. Sei. Acad. roy. Belgique [5] 22. 1157—65. 1936. Brüssel, Univ., Inst. belge de Recherches radioscientifiques.)

H. R. Crane, Ist der Impuls eine genügende Beschreibung eines Photons oder Elektrons? Unstimmigkeiten beim Zerfall des mit Protonen beschossenen Li deuten darauf hin, daß für die auftretenden Photonen nicht nur ihre Energie, sondern auch die Linienbreite, d. h. die Emissionszeit oder die Länge des Photonenpaketes, maßgebend ist. Vf. neigt daher zu der Ansicht, daß diese Länge bei der Deutung experimenteller Befunde ebenso mit herangezogen werden müsse wie die reine Frequenz oder der Impuls, daß also der Ersatz durch eine unendlich lange Welle unstatthaft sei. Ebenso wäre bei Höhenstrahlungsunterss. darauf zu achten. ob Elektronen in Schauern oder aber einzeln auftreten. (Physic. Rev. [2] 51. 50. 1/1. 1937. Ann Arbor, Mich., Univ. of Michigan.)

H. Busch, Grundlagen und Entwicklung der Elektronenoptik. Der Vortragende ging auf die theoret. Grundlagen u. die erste Entw. des Gebietes ein. Er definierte die geometr. Elektronenoptik als die Lehre von der Vereinigung oder Zerstreuung der Elektronenstrahlen u. der durch sie bewirkten Abbildung. Die Grundforderung sei,

daß die ablenkende Kraft proportional dem Achsenabstand wirke. Diese Forderung wird von allen stetigen magnet. u. elektr. Feldern erfüllt, soweit sie nur Rotationssymmetrie zur Bündelachse besitzen. Der Vortragende referierte anschließend über seine eigenen früheren Arbeiten aus den Jahren 1926/27. (Z. techn. Physik 17. 584 bis 588. 1936.)

E. Brüche, Übersicht über die experimentelle Elektronenoptik und ihre Anwendung. Der Vortragende entwickelte die elektr. u. magnet. Linse aus dem Kreisring. Die durch Aufladung dieses Ringes erhaltene elektr. Einzellinse stellte er der Lochblendenlinse gegenüber u. ging dann auf die sogenannten Immersionssysteme ein. Als Beispiel für die Anwendung der elektronenopt. Methoden wurde die Elektronenbeugungsphysik herangezogen, auf die Braunsche Rühre verwiesen u. auf das Elektronenmikroskop eingegangen. Schließlich wurden einige Ergebnisse der elektronenopt. Kathoden forschung zusammengestellt, wobei das Strukturbild, bei dem sich die krystalline Struktur in der Emission zeigt, als ein bemerkenswertes Ergebnis für metallograph. u. Emissionsunterss. hervorgehoben wurde. (Z. techn. Physik 17. 588—93. 1936. AEG-Forschungsinst.)

O. Scherzer, Die Aufgaben der theoretischen Elektronenoptik. Die eigentliche Grundfrage der Theorie ist die Frage nach der Gestaltung der elektr. u. magnet. Felder, in denen die Elektronenbahnen in gewünschter Weise verlaufen. Zur Beantwortung clieser Frage sind 3 Schritte erforderlich: 1. Behandlung der GAUSZschen Dioptrik, 2. Betrachtung der Linsenfehler, 3. Ableitung der bestkorrigierten Systeme. — Vf. zeigt, in welcher Weise man mit den elementaren Formeln der Lochblendenlinse zu guten Resultaten über das Potential der Elektroden im Falle der Abbildung kommt. Bei den Bildfehlern, die für die praktisch erreichbare Auflsg.-Grenze des Elektronenmikroskops bes. Bedeutung haben, sind die chromat. u. Fehler 3. Ordnung bes. störend. Für die Berechnung elektronenopt. Systeme steht im Anschluß an die Arbeiten von BUSCH die Meth. der Punktmechanik auf der Grundlage von NEWTONS Beschleunigungsgesetz u. in engem Anschluß an die Begriffsbldgg, der Lichtoptik die opt. Meth. zur Verfügung. Die Theorie hat gezeigt, daß sich einige Fehler, wie sphär. u. chromat. Aberration nicht restlos beseitigen lassen. Die Aufgabe der Fehlerverminderung läuft auf ein Variationsproblem hinaus, indem man den Verlauf des elektr. u. magnet. Potentials auf der Achse variiert. Die Ausführungen wurden an Beispielen über die GAUSZsche Dioptrik eines Immersionsobjektivs u. die phärische Aberration der schwachen elektr. Einzellinse erläutert. (Z. techn. Physik 17. 593—96. 1936.) Brü.

Walter Glaser, Elektronenbewegung als optisches Problem. Vf. berichtet über die bes. von ihm ausgebildete Meth., die Bewegung der Elektronen im magnet. Felde als opt. Problem aufzufassen. Der entsprechende Brechungsexponent wird angegeben, u. mit seiner Hilfe wird die Gauszsche Dioptrik entwickelt. Dabei zeigt sich, daß es 8 Bildfehler 3. Ordnung gibt. (Z. techn. Physik 17. 617—22. 1936.) Brüche.

A. Recknagel, Zur Theorie des Elektronenspiegels. Unter Elektronenspiegel wird ein rotationssymm. Potentialfeld verstanden, dessen Potential auf der Achse

A. Recknagel, Zur Theorie des Elektronenspiegels. Unter Elektronenspiegel wird ein rotationssymm. Potentialfeld verstanden, dessen Potential auf der Achse so negativ wird, daß die Elektronen es nicht mehr zu durchdringen vermögen, sondern zurückgeworfen werden. Es wird auf die Theorie derartiger Systeme eingegangen. An einer elektronenopt. Einzellinse, die bei genügend hoher Aufladung der mittleren Elektrode als Spiegel wirkt, wird die Brechkraft als Funktion der Linsenspannung untersucht. Es zeigt sich, daß die Brechkraft oscilliert. Es bedeutet das, daß man dicht vor dem Sperren einer solchen Linse nochmals Bilder, z. B. von der Kathode, beobachten wird, was sich experimentell bestätigt findet. Die Fehler dieses Systwerden behandelt u. ihr Einfl. auf die Abbildungseig. wird untersucht. (Z. techn. Physik 17. 643—45. 1936. AEG-Forschungsinstitut.)

W. Schaffernicht, Der elektronenoptische Bildwandler. Der elektronenopt. Bildwandler dient dazu, Lichtstrahlengänge in Elektronenstrahlengänge umzuwandeln. Nachdem sein grundsätzlicher Aufbau angegeben u. der Verlauf der Spektralempfindlichkeit der beim Bildwandler zu verwendenden Photokathode besprochen ist, wird auf die Methoden der elektronenopt. Abbildung eingegangen. Die 3 Methoden, Beschleunigung im homogenen Feld, Fokussierung im homogenen Magnetfeld u. Anwendung einer kurzen Elektronenlinse werden miteinander verglichen, wonach die nach diesem Prinzip gebauten Bildwandlerröhren behandelt werden. Es werden Elektronenbilder von Diapositiven, die mit den verschied. Anordnungen erhalten wurden, gezeigt. Neben den bekannten Anwendungen wird die Verwendung des Bildwandlers zu Spektralunterss. im Ultrarotgebiet behandelt. Der Vgl. einer direkten u. einer über den Bild-

wandler aufgenommenen Mikrophotographie eines Wespenbeines zeigt die Vorteile der Infrarotbeobachtung. (Z. techn. Physik 17. 596—604. 1936. AEG-Forschungsinstitut.)

BRÜCHE.

Max Knoll, Die Elektronenoptik in der Fernschtechnik. Die Zerlegung des Bildfeldes im Bildpunkte wird sowohl an der Bildsenderöhre (Bildsbtaströhre), wie an der Bildempfangsröhre (Bildschreibröhre) durch ein elektronenopt. Linsen- u. Prismensyst. vorgenommen, den Bildfeldzerleger. Vf. beschreibt den Aufbau des Bildfeldzerlegers u. diskutiert die Einzelheiten der Anordnung, wie Elektronenquelle, Vorsammellinse, Hauptsammellinse. Dann werden die Bildpunktfehler der Elektronenlinse u. die Fehler der Ablenkorgane ausführlich behandelt. — Den Gegenstand des zweiten Vortragsteiles bilden Wrkg.-Weise u. Aufbau der Bildschreibröhre unter bes. Berücksichtigung der Stromsteuerung bei Kathodenabbildung u. Blendenabbildung. Der letzte Teil des Vortrages ist den Bildabtaströhren verschied. Art gewidmet (Leuchtschirmabbildung, Farnsworth- u. Zworykinanordnung u. Sekundäremissionsabtaster). (Z. techn. Physik 17. 604—17. 1936. Fernsehlabor. von Telefunken.)

Georg Weiss, Über Sekundärelektronenvervielfacher. Für den Fernsehsprechdienst Berlin—Leipzig u. für den Fernsehrundfunk wurden Elektronenvervielfacher nach elektronenopt. Gesichtspunkten entwickelt. Vf. berichtet über die Vorgeschichte elektronenopt. Gesichtspunkten entwickelt. Vf. berichtet über die Vorgeschichte dieser Entw. u. die Wrkg.-Weise dieser Vervielfacher: Es ist stat. u. dynam. Verstärkung zu unterscheiden. Für erstere geben die Entw. von Zworykin u. Sleptan Beispiele, für letztere die Entw. von Farnsworth. Der Vortragende hat stat. Verstärker, sogenannte Netzverstärker, entwickelt. Sie bestehen aus einer Anzahl paralleler Netze. Die auf einer vor dem ersten Netz angeordneten lichtelektr. Kathode ausgelösten Elektronen werden auf das erste Netz beschleunigt, wo sie Sekundärelektronen auslösen. Die nun in ihrer Anzahl vermehrten Elektronen werden zum zweiten Netz beschleunigt usf. Mit diesen Netzverstärkern konnten Verstärkungsgrade von 10 Milliarden stabil u. im Bereich von 0—5 MHz verzerrungsfrei erzielt werden. (Z. techn. Physik 17. 623 bis 629. 1936. Reichspostzentralamt.)

H. Rothe und W. Kleen, Die Bedeutung der Elektronenoptik in der Technik der Verstärkerröhren. Für Verstärkerröhren sind elektronenopt. Anschauungen in allen Fällen anwendbar, in denen Raumladungseffekte eine untergeordnete Rolle spielen. Für Mehrgitterverstärkerröhren ergibt sich auf Grund solcher Anschauungen die Erklärung für den Kennlinienverlauf. Die Gesetze der Schlitzblende u. der totalen Reflexion sind dabei die Grundlagen der rechner. Ermittlung der Steuerkennlinien von Raumladegitterröhren u. Doppelsteuerröhren. Für die Pentode ergeben sich Anodenstrom-Anodenspannungskennlinie, Innenwiderstand u. Verstärkungsfaktor aus der die Stromverteilung beeinflussenden Linsenwrkg. der Abschnitte zwischen den Schirmgitterdrähten. Die Möglichkeiten der Erzeugung von Elektronenbündeln in Systemen mit den Abmessungen n. Rundfunkröhren werden diskutiert. Mit Hilfe solcher Elektronenbündel ergeben sich neuartige Steuerverff. u. Elektrodenanordnungen zur Erzeugung negativer Widerstände. (Z. techn. Physik 17. 635—42. 1936. Röhrenlabor. Telefunken.)

W. Heimann, Entwicklungsgang der Braunschen Röhre. Der Vf. berichtet im Anschluß an die Ausstellung Braunscher Röhren auf der Physikertagung über die Braunsche Röhre u. ihre Entwicklung. Beginnend mit der Röhre von Braun wird der Entw.-Gang bis zu den heute hoch entwickelten Röhren für Oscillographen- u. Fernsehzwecke verfolgt. Dabei kann man seit Einführung der Wehneltschen Glühkathode zwei Entw.-Wege der Braunschen Röhre unterscheiden. Der eine ist gek. durch die Hochspannungsröhre mit kalter Kathode u. magnet. Strahlbündelung, der andere durch die Niederspannungsröhre mit Glühkathode u. elektr. Strahlbündelung. Erst in neuerer Zeit führen diese beiden Wege wieder zusammen, was durch die letzte Entw. des Kathodenstrahloscillographen mit elektr. Konz. für geringe Strahlgeschwindigkeiten u. des Glühkathodenrohres mit magnet. Konz. u. hohen Beschleunigungsspannungen gezeigt wird. (Z. techn. Physik 17. 630—35. 1936. Reichspostzentralamt.) Brüche.

W. Heinze und S. Wagener, Die Vorgänge bei der Aktivierung von Oxydkathoden. I. Die Veränderung der emittierenden Oberfläche. Die Veränderung der Oberfläche von der Kathode mit Nickel- bzw. Platinunterlage bei der Aktivierung wird mit dem Elektronenmikroskop unter gleichzeitiger Emissionsmessung untersucht. Bei der Kathode, die schon nach kurzem Glühen mit Emissionszentren voll besetzt ist, verändert sich bei weiterer Glühbehandlung das Aussehen nur wenig, dagegen die Emission sehr stark. Bei Vergiftung mit Sauerstoff ergibt sich das gleiche Emissionsbild wie bei

unvergifteter Schicht. Die Erkenntnisse führen zu dem Schluß, daß wahrscheinlich der größte Teil der bei der Aktivierung auftretenden Emissionszunahme auf die Verringerung der inneren Austrittsarbeit der Elektronen in der Oxydschicht zurückzuführen ist, während sich die äußere Austrittsarbeit verhältnismäßig wenig ändert. (Z. techn. Physik 17. 645—53. 1936. Osram A, Vers.-Labor.)

BRÜCHE.

H. Mahl, Einfluß des Sauerstoffs auf die Glühemission nach Untersuchungen mit

H. Mahl, Einfluß des Sauerstoffs auf die Glühemission nach Untersuchungen mit dem Elektronenmikroskop. Es wird der Sauerstoffeinfl. auf die Glühemission von thoriertem Wolfram u. thoriertem Molybdän untersucht. Resultate: Sauerstoff lagert sich am leichtesten an die thorbedeckten Krystallite an, die im Hochvakuum am stärksten emittieren. Die Intensitätsverteilung beim Emissionsbild der sauerstoffbelegten Kathode erscheint gegenüber der sauerstofffreien Kathode mit Thorbedeckung geändert. Das Abdampfen des Sauerstoffs erfolgt fortschreitend von den Randbezirken der sauerstoffreien Kathodenstellen, die Thorbedeckung erscheint nach der Sauerstoffanlagerung u. nach dem Wiederabdampfen nicht merklich geändert. (Z. techn. Physik 17. 653—56. 1936. AEG.-Forschungsinstitut.)

A. Gehrts, Der Vorgang der Elektronenbefreiung aus glühenden, festen Körpern nach den elektronenoptischen Untersuchungen. Die elektronenopt. Unterss. an thorierten Kathoden lassen Rückschlüsse auf den Vorgang der Elektronenbefreiung aus glühenden, festen Körpern zu. Sie bestätigen die Anschauung von Lenard, nach der die glühelektr. Elektronen nicht ursprünglich freie, sondern erst unmittelbar vor dem Verlassen der Oberfläche aus den Atomen in Freiheit gesetzte Elektronen sind. Die durch die Wärmebewegung hervorgerufene "Nähewrkg." der Atome an der Körperoberfläche ist als Ursache der Elektronenbefreiung aus glühenden, festen Körpern anzusehen. (Z. techn. Physik 17. 656—60. 1936. Reichspostzentralamt.) Brüche.

L. C. Martin, R. V. Whelpton und D. H. Parnum, Ein neues Elektronen-

L. C. Martin, R. V. Whelpton und D. H. Parnum, Ein neues Elektronenmikroskop. Vff. beschreiben ein Elektronenmikroskop der Ruskaschen Art mit magnet.
Linsen für die stark vergrößerte Abbildung durchstrahlter Objekte. Die App. enthält
gleichzeitig ein opt. Mikroskop, das sich mit dem Elektronenmikroskop zur Beobachtung leicht auswechseln läßt. (J. sei. Instruments 14. 14—24. Jan. 1937.) Brüche.

\* L. Marton, Betrachtungen über das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops.
Vf. weist darauf hin, daß es vor Erreichung der prinzipiellen Auflösungsgrenze noch
eine weitere Schwierigkeit bei Durchstrahlungsaufnahmen mit dem Elektronenmikroskop zu überwinden gibt. Durchstrahlt man z. B. eine Folie u. sind die Unterschiede
in der Intensität der an verschied. dieken Stellen durchgelassenen Intensität zu gering,
so wird man Einzelheiten ebenfalls nicht zu sehen vermögen. Wie dieser Kontrast
eines Bildes von der Elektronengeschwindigkeit u. anderen Daten abhängt, wird diskutiert. Vf. schlägt vor, von Tiefen-Auflsg.-Vermögen zu sprechen. (Physica 3. 959—67.
Nov. 1936.)

Brüche.

Philip M. Morse, J. B. Fisk und L. I. Schiff, Zusammenstoß von Neutron und Proton. Vff. geben eine exakte Lsg. für die gebundenen u. freien Zustände eines Neutron-Protonpaares unter dem Einfl. eines bestimmten Potentialfeldes an, wobei das Feld vom Majoranaschen Typ sein kann u. von der Spinkopplung abhängen kann. Für einen großen Bereich der verwendeten Parameter werden die Werte der Bindungsenergien (für das Deuton), des clast. Wrkg.-Querschnittes, des Einfangwrkg.-Querschnittes u. des Wrkg.-Querschnittes für den photoelektr. Zerfall des gebundenen Zustandes berechnet. (Physic. Rev. [2] 50. 748—54. 31/10. 1936. Massachusetts, Inst. of Technology.)

V. F. Weisskopf, Austauschkräfte zwischen Elementarteilchen. Vf. führt aus, daß der in der Fermischen Theorie des β-Zerfalls auftretende Austauschterm zwischen Neutron u. Proton ganz allg. zu einem Austausch zwischen zwei Teilchen führt, von denen das eine durch Zerfall des anderen entstehen kann, also z. B. zwischen Proton u. Positron, Neutron u. Elektron. Eine Abschätzung der aus der Diract-Gleichung u. dem Fermischen Ansatz folgenden Austauschkräfte ergibt jedoch, daß diese, mit Ausnahme derer zwischen Neutron u. Proton, zu schwach sind, als daß sie beobachtet werden könnten. (Physic. Rev. [2] 50. 1187—88. 15/12. 1936. Kopenhagen, Inst. f. theoret. Physik.)

D. R. Inglis, Spin-Kreisbahnkopplung in Kernen. (Vgl. C. 1936. II. 2498.) Bei der Betrachtung der Spin-Kreisbahnkopplung eines Protons oder eines Neutrons in einem Kern kann als erste Annäherung das klass. Modell eines Spinteilchens angenommen

<sup>\*)</sup> Vgl. S. 2552, 2576.

werden. Der Teil der Energie, der von der relativen Orientierung des Kreisbahn-Winkelmomentes u. des Spins abhängt, besteht aus 2 Termen. Die neueren Unterss. über die Kernstabilität zeigen an, daß ein Proton oder Neutron in einem Kern Bindungskräfte kurzer Reichweite erfährt u. zwar sind diese wahrscheinlich vom Austauschcharakter u. nicht elektromagnet. im einfachen Sinne. Obgleich die Annahme anomaler magnet. Momente von Protonen u. Neutronen gewisse Schwierigkeiten enthält, schließt die Diracsche Gleichung die Umwandlungseigg. ihrer Spin-Winkelmomente ein, die zu den relativist. Termen führen. (Physic. Rev. [2] 50. 783. 31/10. 1936. Univ. of Pittsburgh.)

Robert L. Anthony, Zusammenstöße von α-Teilchen mit Schwefelkernen. Inhaltlich ident. mit der unter C. 1936. II. 2499 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 50. 726—32. 31/10. 1936. New Haven, Yale Univ.)

G. SCHMIDT.

Karl C. Speh, γ-Strahlen von Lithium und Fluor bei α-Teilchenbeschießung. Inhaltlich ident. mit der unter C. 1936. II. 2500 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 50. 689—94. 31/10. 1936. New Haven, Yale Univ.)

G. SCHMIDT.

L. H. Rumbaugh und L. R. Hafstad, Zertrümmerungsversuche an den abgetrennten Lithiumisotopen. Die mit einem großen Massenspektrographen ausgeführten Beobachtungen mit Schiehten von 18·10<sup>-6</sup> g Li<sup>6</sup> u. 200·10<sup>-6</sup> g Li<sup>7</sup> bei Protonen-u. Deutonenbeschießung zeigten folgende Ergebnisse: 1. Bei der Deutonenbeschießung (540 kV) des Li<sup>6</sup> werden 2 Protonengruppen mit mittleren Reichweiten von 25,4 cm u. 29,6 cm Luſtāquivalent emittiert. Bei Li<sup>7</sup> wurde keine Gruppe solcher Reichweite unter ähnlichen Bedingungen beobachtet. 2. Außerdem werden Neutronen durch Li<sup>6</sup> bei der Deutonenbeschießung von 300 kV u. darüber emittiert. 3. Eine β-Strahlenaktivität kurzer Halbwertszeit wurde im Falle von Li<sup>7</sup> während Deutonenbeschießung von 500 kV u. darüber mit keiner beobachtbaren Aktivität im Falle von Li<sup>6</sup> unter ähnlichen Bedingungen beobachtet. 4. γ-Strahlen wurden von Li<sup>7</sup> bei Protonenbeschießung von etwa 450 kV u. 1000 kV emittiert. Im Falle von Li<sup>6</sup> werden mit Protonen dieser Energien keine beobachtbaren γ-Strahlen oder Neutronen ausgesandt. (Physic. Rev. [2] 50. 681—89. 31/10. 1936. Swarthmore, Franklin-Inst., Carnegie Institution of Washington.)

Martin Förster, Reichweite von α-Strahlen und chemische Bindung. Das Bremsvermögen gewisser Moll. erweist sich mit guter Annäherung als Summe des Bremsvermögens ihrer Atome. In diesen Fällen scheint die Bindungsart sich nicht geltend zu machen. In manchen Fällen weicht aber das Bremsvermögen einer Verb. von der Summe der Bremsvermögen ihrer Atome ab. Die Unterss. an H-Verbb. ließen andererseits erkennen, daß gesicherte Schlüsse aus solchen Befunden nur dann möglich sind, wenn die Meßgenauigkeit gegenüber der bei diesen Experimenten erreichten wesentlich gesteigert wird. Ziel der vorliegenden Unters. ist, diese Forderung nach einer Präzisionsmessung möglichst zu erfüllen. Aus theoret. u. prakt. Gründen erstreckt sich die Unters, auf die einfache Verb. H.O u. deren getrennte Bestandteile im Knallgas. Zum Vgl. kamen Knallgas u. der durch Verbrennung daraus entstehende W.-Dampf. Die Meßweise war so gewählt, daß die Messungen jeweils an der gleichen Gasmasse erfolgten, um Verschiedenheiten im Verh. beider Gase mit Sicherheit feststellen zu können. Die Messungen zeigten, daß das Bremsvermögen für  $\alpha$ -Strahlen des W.-Dampfes um 3% geringer ist als das additive Bremsvermögen seiner Komponenten im Knallgas. Auf den Zusammenhang mit dem Problem der Trägerbldg. in mol. Gascn wurde hingewiesen. (Ann. Physik [5] 27. 373—88. 1936. Heidelberg, Univ.) G. SCHMIDT.

Gustav Thomer, Streuung von Röntgenstrahlen an neonähnlichen Molekülen und an  $C_6H_0$ . Mit am Krystall monochromatisierter Cu K  $\alpha$ -Strahlung wurden Röntgenaufnahmen hergestellt an Neon, W.-Dampf,  $NH_3$ ,  $CH_4$  u. gasförmigem Benzol. Die Diagramme wurden ausphotometriert. Es sollte untersucht werden, ob in der Reihe Ne-CH<sub>4</sub>, deren Moll. alle die Gesamtelektronenzahl 10 besitzen, die jedoch untereinander verschied. Ladungsverteilung besitzen, sich diese Verschiedenheit im Streubild äußert. Rein qualitativ ergab sich, daß in dieser Reihe mit zunehmender Anzahl der H-Atome eine Auflockerung der dichtesten Ne-Konfiguration eintritt. Rechner. wurden für die einzelnen Gase die Abschirmungskonstanten bestimmt. (Physik. Z. 38. 48—57. 15/1. 1937. Leipzig, Univ., Physikal. Inst.)

R. J. Stephenson, Nutzeffekte der Röntgenstrahlfluorescenz. Als Nutzeffekt der Röntgenfluorescenzstrahlung für die K-Schale wird das Verhältnis der Anzahl Quanten der Fluorescenzstrahlung zu der Zahl der absorbierten Primärquanten definiert. Vf. hat den Nutzeffekt für eine Reihe von Elementen von Ni bis Sn gemessen nach einer Ionisationsmethode. Es ergibt sich eine Zunahme des Nutzeffektes mit der Atomnummer in guter Übereinstimmung mit den quantenmechan. Berechnungen von MASSEY u. BURHOP. Der Nutzeffekt der Fluorescenz für die L<sub>III</sub>-Schale wurde für für Pb, Th u. U bestimmt. Er wächst ebenfalls mit der Atomnummer. (Bull. Amer. physic. Soc. 11. Nr. 5. 9. 12/11. 1936. Chicago, Univ.)

W. Sjoerdsma, Einfluβ der Temperatur auf die Feinstruktur der Röntgen-K-Absorptionskante des Eisens. In einem Vakuumspektrographen, der in der Nähe der Fe-K-Kante eine Dispersion von 12,3 X.-E./mm entsprechend 52,6 V/mm hatte, wurde die Feinstruktur der Fe-K-Kante bis zu Tempp. von 830° untersucht. Es wurde gefunden, daß mit steigender Temp. die Feinstruktur weniger ausgesprochen wird, bes. in größerem Abstand von der Kante. Doch ist nahe der Kante auch bei 830° noch eine definierte Feinstruktur vorhanden. Eine plötzliche Änderung der Feinstruktur wurde nicht beobachtet. Ganz allgemein sind die beobachteten Änderungen in vollkommener Übereinstimmung mit der Theorie von Kronig über die Feinstruktur von Röntgen - Absorptionskanten. (Physica 4. 29—32. Jan. 1937. Groningen, Univ., Natuurkundig Labor.)

Charles H. Shaw und Lyman G. Parratt, K  $\alpha$ -Begleitlinien für die Elemente Zn (30) bis Pd (46). Ausführliche Arbeit zu der C. 1937. I. 1632 referierten kurzen Mitteilung. (Physic. Rev. [2] 50. 1006—12. 1/12. 1936. Ithaca, Cornell Univ.) Zeise.

Arne Eld Sandström, Die Breiten bestimmter L-Absorptionskanten. Vf. hat die Absorptionsspektren der Elemente 30 Zn bis 52 Te mit einem Konkavgitterspektrographen aufgenommen u. hieraus die Breite der L-Röntgenabsorptionskanten bestimmt. Als Breite der Absorptionskante wird der Abstand zwischen maximaler u. minimaler Schwärzung auf der photograph. Platte, ausgedrückt in X.-E., V oder Frequenzeinheiten, definiert. Es wird zunächst ausführlich der Einfl. der photograph. Platte, der Belichtungszeit u. der Dicke der Absorberschicht diskutiert. Es zeigt sich, daß die Lage der Wendepunkte in der Absorptionskante durch die Dicke der Absorberschicht nicht geändert wird. Die Breiten  $\Delta v$  der  $L_{11}$ - u. einiger  $L_1$ -Kanten nehmen mit wachsender Ordnungszahl ab. Zwischen 34 Se u. 52 Te ist die prozentuale Kantenbreite  $\Delta v/v$  konstant. Unterhalb von 34 Se steigt  $\Delta v/v$  stark an. Zum Schluß werden die Unsymmetrien der Absorptionskanten untersucht. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 22. 497—513. Sept. 1936. Uppsala, Univ., Physics Labor.)

Horia Hulubei, Schwache Emissionslinien in dem L-Spektrum von Ra (88). Vf. teilt die Wellenlängen u. Frequenzen für die schwachen Emissionslinien des Ra-Atoms mit u. zugleich ihre Einordnung in ein Termschema. Die Nichtdiagrammlinien, die die  $\alpha_1$ -Linie begleiten, sind sehr intensiv u. besitzen eine komplexe Bandenstruktur. Man unterscheidet 3 Linien. Die  $\beta$ -Satelliten  $\beta_2$ ' u.  $\beta$ ''<sub>2</sub> sind bei Ra (88) sehr intensiv  $\beta_2$ ' ist wahrscheinlich ein Dublett. Ein Teil der beobachteten Linien konnte verbotenen Übergängen u. einer Multipolstrahlung zugeordnet werden. Zahlreiche Linien konnten aber auch noch nicht gedeutet werden wegen Koinzidenzen mit Wellenlängen benachbarter Atome, so z. B.  $L_1$   $O_1$  mit Th  $\gamma_1$ ,  $L_{11}$   $M_{\nu}$  mit Ra  $\beta_5$ ,  $L_{11}$   $N_{\nu 11}$  mit Ra  $\gamma_2$ . (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 203. 665—67. 12/10. 1936.)

Alexander Ellett und Victor W. Cohen, Ein Stern-Gerlach-Magnetfeld als Geschwindigkeitsanalysator für Atomstrahlen. Vff. haben Verss. gemacht, um mit einem inhomogenen Magnetfeld nach Stern-Gerlach die Geschwindigkeitsverteilung von Alkali-Atomstrahlen zu bestimmen. (Bull. Amer. physic. Soc. 11. Nr. 5. 12. 12/11. 1936. State Univ. of Iowa.)

Victor W. Cohen und Alexander Ellett, Geschwindigkeitsanalyse von an MgO-Krystallen gestreuten K-Atomen. Ein Strahl von neutralen K-Atomen fällt auf einen MgO-Krystall. Die eintretende Streuung läßt sich durch das Cosinusgesetz beschreiben. Spiegelnde Reflexion u. Brechung wird nicht beobachtet. Die gestreuten Atome werden einer Geschwindigkeitsanalyse unterzogen. Innerhalb der Fehlergrenze ist die Geschwindigkeitsverteilung eine Maxwellsche u. charakterist. für die Temp. des Krystalls. Während der Verss. wurde die Strahlungsquelle auf 615° K gehalten, während die Temp. des Krystalls von 440—800° K variierte. Es handelt sich hier wahrscheinlich um einen Adsorptions- u. Wiederverdampfungsprozeß. (Bull. Amer. physic. Soc. 11. Nr. 5. 12. 12/11. 1936. State Univ. of Iowa.)

I. Estermann, O. C. Simpson und O. Stern, Magnetische Ablenkung von HD-Molekülen. Vff. untersuchen die magnet. Ablenkung von HD-Moll mit der bereits beschriebenen Apparatur. Die Schwächung des Magnetfeldes ist unabhängig vom magnet. Moment des Deuterons, dagegen sehr empfindlich in bezug auf das Protonenmoment, u. zwar wesentlich stärker als beim gewöhnlichen H<sub>2</sub>. (Bull. Amer. physic. Soc. 11. Nr. 5. 12. 12/11. 1936. Carnegie Inst. of Technology.)

\* H. Margenau und W. W. Watson, Eine Berichtigung: Druckeinflüsse auf Spektrallinien. Der Stoßquerschnitt langsamer Elektronen in Ar ist in der früheren Arbeit (C. 1936. II. 20) verschentlich um den Faktor 10 zu groß angegeben. Der richtige Wert liefert eine schlechte Übereinstimmung mit der Theorie von Fermi. Die Abweichung dürfte zum Teil durch die Näherungsannahmen in jener Theorie begründet sein. Vff. halten eine exakte numer. Übereinstimmung, wie sie von Füchtbauer, Schulz u. Brandt (C. 1934. II. 2798) berichtet wird, für unwahrscheinlich. (Rev. mod. Physics 8. 398. Okt. 1936. New Haven, Connecticut, Yale Univ., Sloane Physics Labor.) Zeise.

G. Piccardi, Über die Anwesenheit von molekularem Wasserstoff in den Sonnenflecken. I. Berechnung der Dissoziationskonstante des Dissoziationsgleichgewichts  $H_2 \rightleftharpoons 2$  H nach Langmuir u. Russell für eine Temp. von  $T=5000^\circ$ , die angenähert die Temp. der Sonnenflecken angibt, ergab Werte, die das Vorhandensein von mol.  $H_2$  in den Sonnenflecken vom physikal.-chem. Standpunkt aus rechtfertigen. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 34. 212—15. 1936.) Gottfried.

G. Piccardi, Über die Anwesenheit von molekularem Wasserstoff in den Sonnenflecken. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Krit. Betrachtungen über die in der Literatur vorkommenden spektroskop. Daten betreffs der Anwesenheit von mol. H<sub>2</sub> in den Sonnenflecken. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 24. 286—88. 1/11. 1936.) GOTTFRIED.

Kenneth R. More und Carol A. Rieke, Wellenlängenstandards im extremen Ultraviolett. Ausführliche Arbeit zu der C. 1937. I. 1633 referierten kurzen Mitteilung. (Physic. Rev. [2] 50. 1054—56. 1/12. 1936. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., GEORGE EASTMAN Labor. of Phys.)

ZEISE.

J. B. Green und R. A. Loring, Der Zeemaneffekt von Tellur. Vff. untersuchen den Zeemaneffekt von Te bei Feldstärken bis zu 36 000 Gauß. Etwa 100 Linien wurden ausgemessen, davon 20 Linien des Te III u. eine Linie von Te IV (3585 Å). Das Te II-Spektrum wurde bes. stark angeregt u. die Messungen führten in vielen Fällen zu einer endgültigen Zuordnung der j- u. g-Werte. Vff. sind zur Zeit mit der Klassifikation des Te II-Spektr. auf Grund ihrer Messungen beschäftigt. (Bull. Amer. physic. Soc. 11. Nr. 5. 9. 12/11. 1936. Ohio, State Univ., u. Louisville, Univ.) GÖSSLER.

Yoichi Uchida, Die Glühspektren der Halogenmoleküle. Vf. untersucht mit einem HILGER-Spektrographen konstanter Ablenkung (Dispersion  $\sim 30$  Å/mm) die Anregungsbedingungen der Halogenspektren. Cl, Br u. J zeigen ein sehr ähnliches Verhalten. Die diskontinuierlichen Banden von Cl, Br u. J werden gemessen u. eingeordnet. Es handelt sich dabei um einen  $O_u^+ \leftarrow {}^1\Sigma_g^+$ -Übergang. Daneben wird ein kontinuierliches Spektr. beobachtet. Bei einem Druck von 6 at u. 1200° beginnt das Kontinuum bei 4700, 4500 u. 4300 Å für J, Br u. Cl u. dehnt sich aus bis zur Grenze der Empfindlichkeit der photograph. Platte bei 9000 Å. Zum Schluß wird der Mechanismus der Emission diskutiert. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 30. 71—82. Sept. 1936. [Orig.: engl.])

E. T. S. Appleyard, Die Erscheinung der Aufspaltung in der ersten positiven Stickstoffbande. Vf. untersucht die Lichtanregung im N<sub>2</sub> durch einen Elektronenstrahl.
Der Elektronenstrahl löst in dem Gas eine Resonanzstrahlung aus, die durch ein dünnes
Celluloidfenster hindurch weitere Moll, anregt. Dagegen können die metastabilen

<sup>\*)</sup> Spektr. u. a. opt. Eigg. org. Verbb. vgl. S. 2574,

Moll., die in der Entladung gebildet werden, nicht durch das Celluloidfenster hindurch. Die Resultate zeigen, daß der größte Teil der Sekundärprozesse, die zur Anregung der ersten positiven N<sub>2</sub>-Gruppe führen, auf Zusammenstöße zweiter Art mit Moll. im a <sup>1</sup>H-Zustand zurückzuführen sind. (Proc. physic. Soc. 48. 763—71. 1/9. 1936. Bristol, Univ., H. H. WILLS Phys. Labor.)

A. T. Kiang, S. T. Ma und Ta-You Wu, Ein Versuch zur Beobachtung des Spektrums des doppelt angeregten Heliums. Vff. versuchen das Spektr. des doppelt angeregten He-Atoms zu beobachten. Nach MASSEY u. Mohr erreicht die Anregungswahrscheinlichkeit für die Linien ein Maximum bei 600—700 Volt. Es werden schnelle Elektronen bei einem Druck von 0,07—0,12 mm zur Anregung benutzt. Es war nicht möglich, die stärksten Linien bei 6300, 5840 u. 2670 Å zu beobachten. Die Lebensdauer der Terme dieser Linien beträgt ~ 10<sup>-14</sup> sec. Die von Compton u. Boyce sowie von Krüger beobachteten He-Linien bei 300 Å gehören nach Ansicht der Vff. nicht zum zweisach angeregten He. (Physic. Rev. [2] 50. 673. 1/10. 1936. Peking, National Univ., Physics Departm.)

Philip Nolan und F. A. Jenkins, Intensitäten in der ³Π — ³Σ-Bande von PH. Die relativen Intensitäten der Rotationslinien in der bei 3400 Å liegenden O,O-Bande des Syst. ³Π — ³Σ von PH werden gemessen. Diese nach Pearse (C. 1931. I. 224) an Intensität weit überwiegende Bande wird mit einem ähnlichen Entladungsrohr wie bei Pearse erzeugt, u. in den ersten 3 Ordnungen eines 21-Fußgitters (Dispersion 1,29 Å/mm bei 3400 Å in 2. Ordnung) aufgenommen. Durch das Capillarrohr wird ein H₂-Strom geschickt, dem kontinuierlich P-Dampf zugemischt wird. — Mittels der Summenregel wird die Verteilung der Moll. auf die verschied. Anfangszustände bestimmt; sie entspricht einem therm. Gleichgewicht bei 696° K, u. zwar nicht nur für die verschied. Rotationszustände eines gegebenen Elektronenzustandes, sondern auch für die drei Komponenten des Terms ³Π. Die gefundenen Intensitätsfaktoren werden tabelliert u. mit den für die einzelnen Terme u. Koppelungsfälle theoret. erhaltenen Werten verglichen. Diese theoret. Faktoren werden erstmals in expliziter Form angegeben. Die beobachteten Faktoren stelen in qualitativer Übereinstimmung mit der Theorie. (Physic. Rev. [2] 50. 943—49. 15/11. 1936. Berkeley, Cal., Univ., Dep. of Physics.) Zeise.

G. M. Almy und H. A. Schultz, Zwei neue Bandensysteme des zweiatomigen Antimons. Das Spektr. des zweiatomigen Sb wird durch Erhitzen von Sb in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre in einem Graphitofen erhalten. Neben den beiden von NAUDE gefundenen UV-Bandensystemen finden Vff. zwei neue Bandensysteme in Absorption bei Tempp, von 1350—1600°, in Emission bei 1550—1750°. Das eine Syst. erstreckt sich von 4500—6000 Å, das zweite von 6000—7000 Å. Beide Systeme gehen vom Grundzustand aus. Die drei oberen Zustände zeigen hinsichtlich ihrer Schwingungskonstanten große Ähnlichkeit. Die Intensitätsverteilung ähnelt der für P<sub>2</sub> u. As<sub>2</sub> stark, In jedem Syst, wurden Banden bis v' = 10 u. v'' = 10 beobachtet. Die Kon-

stanten für die drei Zustände sind:

000 7 1 7	
X	$\begin{array}{c c} 2 & 0,60 \pm .04 \\ 4 & 0,45 \pm .08 \\ 4 & 0,52 \pm .12 \end{array}$

M. K. Sen und A. K. Sen Gupta, Untersuchungen im Ultrarot. I. Absorptionsspektrum und Molekularstruktur von Boraten. Die ultraroten Absorptionsspektren der
Borate von Li, K, Ca, Mn, Cu u. Pb werden zwischen 5 u. 15 μ mit einem Monochromator
mit Steinsalzprismen u. Konkavspiegeln aufgenommen. Es treten 3 Grundschwingungen
bei 7,5, 11 u. 14 μ auf, während die vierte, bei ca. 9 μ, zu erwartende Schwärzung (Vgl.
mit Nitraten u. Carbonaten) fehlt. Dies deutet darauf hin, daß das Radikal BO<sub>3</sub> eine
ebene Anordnung besitzt. Ferner zeigt ein Vgl. der von den Vff. berechneten wahren
Kraftkonstauten des Radikals BO<sub>3</sub> mit denen von NO<sub>3</sub> u. CO<sub>3</sub>, daß die Bindung nicht wie
im BCl<sub>3</sub> lokalisiert ist. Aus dem sehwach positiven Wert der wahren Starrheit (Festigkeit) des Radikals folgt, daß die ebene Anordnung nicht auf der Abstoßung der O''-Ionen
allein beruht u. der zentralen Quantelung mehr als bei NO<sub>3</sub> u. CO<sub>3</sub> entspricht. (Indian
J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. 9, 433—43. Juli 1935. Calcutta, Univ., Coll.
of Seienee, Appl. Phys. Dep.)

ZEISE.

Norton A. Kent, Das Spektrum von  $H_2$  im Gebiet von 3612-4224 Å. Es werden mit dem 21-Fuß-Gitter des California Institute of Technology die Wellenlängen von 512 Linien von  $H_2$  ausgemessen. In einer Tabelle sind alle Resultate zusammengestellt u. verglichen mit den Messungen von Gale, Monk u. Lee (C. 1928. I. 2576) einerseits u. Finkelnburg (C. 1929. I. 353) andererseits. (Astrophysic. J. 84. 585-99. Dez. 1936. Boston, Univ., California Inst. of Techn.)

W. W. Jackson, Experimentelle Untersuchung des Einflusses von Druck und Strom auf die Intensitäten der Balmerlinien des Wasserstoffs. Vf. untersucht mit einem Kathodenstrahloseillographen die Charakteristik eines  $H_2$ -Entladungsrohres, das mit gleichgerichtetem Wechselstrom betrieben wurde. Das bei geringen Stromstärken auftretende Unterbrechen der Entladung kann auch bei gleichgerichtetem, aber nicht geglättetem Strom vermieden werden dadurch, daß die Wechselstromfrequenz hinreichend groß ist. Weiter wird mit gut geglättetem Strom der Einfl. von Druck u. Strom auf die absol. u. relativen Intensitäten der Balmer-Linien untersucht. Die Ergebnisse zeigen: 1. es tritt kein thermodynam. Gleichgewicht in einer Entladungsröhre auf; 2. von der Anregungsfunktion hängen die Intensitäten der niedrigen Glieder der Balmer-Serie ab, u. 3. das Verhältnis der Zahl der Dispersionselektronen für  $H_{\alpha}$  u.  $H_{\beta}$  beträgt 5,07 bei einem Druck von 0,18 mm u. 675 mA. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 22. 633—54. Okt. 1936. Aberdeen, Univ., Natural Philosophy Dep.)

H. M. Randall, N. Ginsburg, D. M. Dennison und R. L. Webber, Das reine Rotationsspektrum von Wasserdampf. Vff. haben mit hoher Auflsg. das Gebiet von 18—75  $\mu$  untersucht u. 135 Linien ausgemessen. Etwa ein Drittel dieser Linien konnte eingeordnet werden. Die Energieniveaus wurden bis J=6 u. J=7 erhalten. Vff. finden, daß für die höheren Niveaus sich die Streckung der Moll. durch Zentrifugalkräfte deutlich bemerkbar macht. Zwischen den experimentell bestimmten u. berechneten Niveaus ergeben sich Differenzen bis zu 100 cm<sup>-1</sup>. (Bull. Amer. physic. Soc. 11. Nr. 4. 10. 5/6. 1936. Michigan, Univ.)

David Sinclair and Harold W. Webb, Die Lebensdauer der Kaliumdubletts 1.4047/4 und 1.3447/6. Inhaltlich ident. mit der C. 1937. I. 1636 referierten Arbeit. (Bull. Amer. physic. Soc. 11. Nr. 4. 10. 5/6. 1936. Columbia, Univ.) GÖSSLER.

(Bull. Amer. physic. Soc. 11. Nr. 4. 10. 5/6. 1936. Columbia, Univ.) GÖSSLER. Yoshio Fujioka und Yoshio Tanaka, Die Molekülspektren von Magnesiumdeuterid. Vff. untersuchen mit einem 6-m-Konkavgitter die Mol.-Spektren von MgD. Das Wellenlängengebiet des beobachteten  ${}^2H \rightarrow {}^2\Sigma$ -Syst. kann in drei Gebiete geteilt werden. Das erste Gebiet ( $\lambda = 5200 \text{ Å}$ ) enthält die  $0 \rightarrow 0$ ,  $1 \rightarrow 1$  u.  $2 \rightarrow 2$ -Banden, das zweite Gebiet ( $\lambda = 5500 \text{ Å}$ ) die  $0 \rightarrow 1$  u.  $1 \rightarrow 2$  Banden u. das dritte Gebiet ( $\lambda = 4900 \text{ Å}$ ) enthält die  $\lambda = 1000 \text{ Å}$ 0 u.  $\lambda = 1000 \text{ Å}$ 1 Banden. Die Hauptbande  $\lambda = 1000 \text{ Å}$ 2 die stärkste von allen, bes. der  $\lambda = 1000 \text{ Å}$ 3 ber stark. Die  $\lambda = 1000 \text{ Å}$ 4 die Stärkste von allen, bes. der  $\lambda = 1000 \text{ Å}$ 5. Zustandes werden berechnet. Der Vgl. dieser Konstanten mit den entsprechenden des MgH-Mol. ergibt sich aus der nachfolgenden Tabelle:

	$B_{e}$	$arrho^2$ berechnet aus $B_arepsilon$	$\omega_e$	$\varrho^2$ berechnet aus $\omega_e$	ρ <sup>2</sup> theoretisch
MgH MgD	5.79 3,0307	0,523	1493,5 1077,76	0,5207	0,52061

(Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 30. 121—37. Sept. 1936. [Orig.: engl.]) GÖSSLER. M. H. M. Hunt und J. S. Campbell, Hyperfeinstruktur und Wellenlänge der infraroten Hg I-Linie 6 <sup>1</sup>P—7 <sup>1</sup>S. Die Hyperfeinstruktur der Hg-Bogenlinie 10 140 Å wird mit Perot-Fabry-Interferometer bei Spiegelabständen von 12—60 mm untersucht. Die neun erwarteten Komponenten geben sechs gut aufgelöste Gruppen. Die Gesamtbreite der Linienstruktur beträgt 226 × 10<sup>-3</sup> cm<sup>-1</sup>. Die magnet. Gesamtaufspaltung der Isotope 199 u. 201 im Term 6 <sup>1</sup>P<sub>1</sub> beträgt 179 u. 161 in guter Übereinstimmung mit den Messungen von Schüler u. Keyston an der 6 <sup>1</sup>P—7 <sup>1</sup>S-Linie, die 181 u. 165 erhalten. Die Isotopieverschiebung zwischen 200 u. 202 beträgt 15, während die von 199—201 etwas geringer ist. Beim 6 <sup>1</sup>P-Term ist die Verschiebung von einem geraden Isotop zum benachbarten 15. (Bull. Amer. physic. Soc. 11. Nr. 4. 10. 5/6. 1936. Rochester, Univ., Inst. of Applied Optics.)

M. Blackman, Über die Absorption von polaren Krystallen im Ultrarot. Die Eiggdes Spektr. eines zweidimensionalen quadrat. Gitters mit 2 Teilehen pro Zelle, bes. die Aufspaltung der Frequenzzweige in akust. u. opt. Zweige, werden mathemat. analysiert u. dann die entsprechenden Eigg. des dreidimensionalen Gitters abgeleitet. Die theoret.

Ergebnisse werden als Grundlage einer Diskussion der Ultrarotspektren polarer Krystalle (NaCl, KCl) verwendet. Nur im Falle des NaCl ergibt sich gute Übereinstimmung mit den vorliegenden Beobachtungen. Für die im Falle des KCl vorhandenen Abweichungen zwischen Theorie u. Experiment werden verschied. Deutungsmöglichkeiten erörtert. (Philos. Trans. Roy. Soc. London. Ser. A 236. 103—31. 24/11. 1936. South Kensington, Imperial College.)

E. Gross und M. Vuks, Über den neuen Typ des Streuspektrums von Krystallen und die Struktur von Flüssigkeiten. Es wurde an Einkrystallen von Diphenyläther, Bzl., Naphthalin u. p-Dibrombenzol das Streuspektrum untersucht. Lichtquelle war cine Hg-Lampe. Bei allen Krystallen wurden RAMAN-Linien gefunden, an denen bei den Ell. ein intensives kontinuierliches Spektr., u. zwar in der Nähe der RAYLEIGH-Strahlung auftritt. Die Frequenzen der neuen Linien liegen zwischen 20 cm-1 bis 130 cm<sup>-1</sup>. Diese Werte sind in bezug auf die Anregungslinien zu hoch, um sie als Rotationslinien ansprechen zu können; auch in ihrer Intensitätsverteilung unterscheiden sic sich von denen des Rotationsspektr. u. weiter sind sie anders polarisiert als Rotationslinien. Die neuen Linien müssen daher als Vibrationslinien angesehen werden. Da nun diese Linien an denselben Stellen liegen wie kontinuierlichen Linien der Fll., muß man auch annehmen, daß das kontinuierliche Spektr., das man bei den Fll. in der Nähe der Rayleigh-Strahlung beobachtet, einem Vibrationseffekt der Moll. seinen Ursprung verdankt. (J. Physique Radium [7] 7. 113-17. März 1936. Leningrad, Opt. Inst.) GOTTFRIED.

R. Ananthakrishnan, Eine neue Art von Komplementärfiltern für das Photographieren der Ramanspektren von Krystallpulvern. Vf. gibt eine Verbesserung der Meth. zur Aufnahme der Raman-Spektren von Krystallpulvern an. Es werden hierzu "Komplementärfilter" verwendet. Das einfallende Hg-Licht wird durch eine Lsg. von J in CCl<sub>4</sub> gefiltert u. das Streulicht durch eine NaNO<sub>2</sub>-Lösung. Als anregende Linie wirkt dann in der Hauptsache die Hg-Linie 4046 Å. Diese wird aber im Streuspektr. durch die NaNO<sub>2</sub>-Lsg. stark gesehwächt. Hierdurch erreicht man, daß nur sehr wenig Primärlicht in den Spektrographen gelangt. Man kann so die Expositionszeiten sehr steigern, ohne daß eine starke Überstrahlung der Primärstrahlung eintritt. (Current Sci. 5. 131—32. Sept. 1936. Bangalore, Indian Inst. of Science, Dep. of Physics.)

Rolf Langenberg, Die elektrische Beeinflussung der Polarisation der Ramanlinien. SIRKAR (C. 1934. II. 3907) hat Verss. angestellt, um die Polarisation der Ramanlinien mit Hilfo eines hohen elektr. Feldes zu beeinflussen. Da es nicht sicher ist, ob der von SIRKAR beobachtete Effekt reell ist, hat Vf. die Verss. wiederholt. Der Polarisationszustand des Streulichtes wird mit einer Hanleschen Kalkspatkombination untersucht. Als Spektrograph diente ein Zeiss-Dreiprismenspektrograph mit der Kamera 1: 4.5. f = 27 cm. Die Feldstärke im Streugefäß betrug 40 000 V/cm. Die Verss. wurden an Bzl. u. Toluol mit Hg 4358 Å u. Hg 4047 Å als erregende Linien ausgeführt. Es konnte gezeigt werden, daß der von Sirkar beobachtete Effekt nicht reell ist, sondern auf der Ungenauigkeit der Meth. beruht. (Ann. Physik [5] 28. 132—36. 22/12. 1936. Jena, Univ., Physikal. Inst.)

A. Rousset. Die molekulare Zerstreuung des Lichtes in Flüssigkeiten: Cabannes-Daure-Effekt. Es wurde an Tetrachlorkohlenstoff, Bzl., Essigsäure u. fl. SO. der CABANNES-DAURE-Effekt experimentell untersucht. Der Effekt ist bekanntlich sehr verschied. von dem diskontinuierlichen Rotationsspektr., das man bei Zerstreuung in einem Gas beobachtet. Der Ursprung der Strahlungen, die den Effekt zusammensetzen, konnte experimentell geklärt werden u. zwar durch Teilung der Intensitäten des kontinuierlichen Untergrundes in die beiden Zweige P u. R in der Nähe des Hauptstrahls u. Vgl. dieser beiden Intensitäten mit dem Zweig Q mit nicht veränderter Wellenlänge. Der Effekt ist zuzuschreiben einer Ausbreitung eines Teils der anisotropen Streuung durch die Orientierungsschwankungen der Moleküle. Die Anordnung der Moll. in cybotakt. Gruppen ändert das statist. Gewicht der Rotationsniveaus derart, daß die Intensitätsmaxima von P u. R prakt. mit dem Hauptstrahl sich vermengen. Beim Vorliegen starker permanenter Momente reduzieren sich die Orientierungsschwankungen auf Oscillationen um eine Gleichgewichtslage; die anisotrope Streuung eines oscillierenden Mol. befindet sich vollkommen in Q. Hieraus erklärt sich die geringe Intensität des Effektes bei stark polaren Molekülen. Zum Schluß wird kurz auf neuere Arbeiten über diesen Effekt eingegangen. (J. Physique Radium [7] 6. 507—15. Dez. 1935. Montpellier, Faculté des Sciences.) GOTTFRIED.

W. J. C. Orr, Der Brechungsindex von Deuterium. Mit dem RAYLEIGH schen Gasinterferometer wird die Differenz zwischen den Brechungsindices von  $H_2$  u.  $D_2$  bei konstanter Temp. u. konstantem Druck für die Wellenlänge 5462 Å (aus dem Hg-Lichtbogen herausgefiltert) zu  $\Delta\mu=(179\pm2)\cdot10^{-8}$  bestimmt; um diesen Betrag ist der Brechungsindex von  $D_2$  kleiner als der von  $H_2$ . Hieraus u. aus dem bekannten Brechungsindex von  $H_2$  für dieselbe Wellenlänge:  $\mu$  ( $H_2$ ) = 1,000 139 66 (bei 273° u. 760 mm Hg) ergibt sich  $\mu$  ( $D_2$ ) = 1,000 137 87. (Trans. Faraday Soc. 32. 1556—59. Nov. 1936. Edinburgh, Kings Buildings.)

Antoine Goldet, Die thermische Änderung der elektrischen Doppelbrechung einer Flüssigkeitsmischung in der Nähe des kritischen Punktes der Mischbarkeit. Vf. untersucht den elektroopt. Kerr-Effekt bei Mischungen von Nitrobenzol u. Hexan in der Nähe des krit. Punktes der Mischbarkeit. Wegen der Ergebnisse der Messung der magnet. Doppelbrechung bei der gleichen Mischung s. C. 1934. I. 2892. Der krit. Punkt der Mischbarkeit liegt bei 19,6°. Als Ergebnis findet Vf. ein sehr schnelles Ansteigen der elektr. Doppelbrechung bei Annäherung an die Temp. 19,6°. (C. R. hebd. Séances Acad. Sei. 203. 716—17. 19/10. 1936.)

\* Frank H. Spedding, Die Natur der Energiezustände in festen Körpern. Bei der Berechnung der Energieniveaus der seltenen Erden aus den magnet. Susceptibilitäten von seltenen Erdsalzen bei tiefen Tempp. ergaben sich Unstimmigkeiten. Die spektroskop. Unters. des Nd ergab, daß dieses im tiefsten Zustand aufspaltet in 3 Niveaus, wobei die höheren Niveaus 76 bzw. 260 cm<sup>-1</sup> vom tiefsten entfernt sind. Mit diesen neuen Daten sind die meisten Unstimmigkeiten beseitigt. Beim Er ergab sich theoret. nach Slater eine Aufspaltung in 5 Niveaus mit 19, 38, 83, 87 cm<sup>-1</sup>, während von NUTTING u. MEEHAN (briefliche Mitt.) 0,19, 41 u. 85 cm<sup>-1</sup> gefunden wurde. Beim Dy ist die Übereinstimmung wesentlich schlechter, wofür sich aber Gründe angeben lassen. (Physic. Rev. [2] 50. 574. 15/9. 1936. Ithaka, N. Y., Cornell-Univ.) Büssem.

Douglas H. Ewing und Frederick Seitz, Über die Elektronenstruktur von LiF und LiH. Vff. wenden die Hartree-Meth. des "self consistent field" auf die Ionenkrystalle LiF u. LiH an. Es ergibt sich nur eine teilweise Ionisierung des Li-Ions im Gegensatz zu der klass. Vorstellung. (Bull. Amer. physic. Soc. 11. Nr. 4. 13. 5/6. 1936. Rochester, Univ.)

Hermann Lorenz, Eine Versuchsanordnung zur Vorführung sichtbarer Elektronenbewegung in Steinsalz- und Sylvinkrystallen. Es wird eine Vers.-Anordnung angegeben, mit der man in Steinsalz- u. Sylvinkrystallen Elektronenbewegung sichtbar nachen kann. Das Prinzip der Anordnung ist das folgende: Ein Steinsalz- oder Sylvinkrystall wird zwischen 2 Grammophonnadeln eingespannt, die ihrerseits an den Polen einer 20-V-Gleichstromnetzanlage hängen. Erhitzt man die Krystalle auf 600—700°, so beginnt sich bei eingeschaltetem Strom beim Steinsalz eine kirschrote, beim Sylvin infolge Verunreinigungen eine braune bis rotbraune Wolke an der negativen Spitze zu bilden, die mit einer Geschwindigkeit von etwa 1 mm/sec sich fächerartig in Richtung zum positiven Pol hin fortpflanzt. Es folgt eine physikal. Erklärung der bekannten Vorgänge. (Zbl. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A 1937. 1—9. Bonn, Univ., Mineralog.-Petrograph. Inst.)

R. Hilsch und R. W. Pohl, Über die Natur der U-Zentren in Alkalihalogenidkrystallen. Weitere Unterss. über die U-Zentren in Alkalihalogenidkrystallen ergaben, daß es sich hierbei um Alkalihydridmoll. im Krystall handelt. Erhitzt man einen KBr-KH-Mischkrystall, der spektroskop. die U-Bande zeigte, im Vakuum, so diffundiert das KH wieder heraus u. die Bande verschwindet, wobei der H<sub>2</sub> sich mittels Gasentladung nachweisen läßt. Aus den weiteren quantitativen Unterss. ergibt sich, daß man die Farbzentren in Krystallen quantitativ in U-Zentren verwandeln kann. Ein U-zentrenhaltiger KBr-Krystall ist ein solcher, in dem einzelne Br-Ionen durch H-Ionen ersetzt sind. Ganz allg. entstehen die U-Zentren durch Hineindiffundieren von H<sub>2</sub>, der mit stöchiometr. überschüssigem Alkalimetall im Krystall reagiert. Das Wort U-Zentren wird mit dieser Erklärung entbehrlich. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. Fachgr. II. [N. F.] 2. 139—43. 1936. Göttingen, Univ., I. Physikal. Inst.)

A. P. Komar, Theoretische und experimentelle Lauebilder von gebogenen NaCl-Krystallen. (Physik. Z. Sowjetunion 9. 97—99. 1936. — C. 1936. II. 433.) BÜSSEM.

<sup>\*)</sup> Vgl. S. 2570.

- B. Borisov und J. Fogel, Ein Röntgenspektrograph mit einem gebogenen Krystall. Es wird ein Röntgenspektrograph beschrieben mit einem gebogenen Glimmerblättehen als Spektrometerkrystall. Der Vorteil der App. beruht darauf, daß es nicht notwendig ist, Krystallhalter u. Filmhalter zu justieren. Außerdem wird die Belichtungszeit herabgesetzt. (Techn. Physics USSR 3. 997—1004. 1936. Charkow, Ukrain. Inst. of Applied Chem., Röntgenlabor.)
- L. P. Bouckaert, R. Smoluchowski und E. Wigner, Theorie der Brillouin-Zonen und der Symmetrie der Wellenfunktionen in Krystallen. Es wird das Problem der Brillouin-Zonen vom Standpunkt der Gruppentheorie aus behandelt. Für das einfache kub. Gitter, das raumzentrierte u. das flächenzentrierte kub. Gitter wird eine explizite Darst. gegeben. (Physic. Rev. [2] 50. 58—67. 1/7. 1936. Princeton, Univ. Inst. for Advanced Study; Univ. of Wisconsin.)
- W. Kossel, Messungen am vollständigen Reflexsystem eines Krystallgitters. Die Auswertung des vollständigen Reflexsyst. eines Krystallgitters, wie es die Interferenzen aus Gitterquellen liefern, ergibt ein Präzisionsverf. zur Best. des Verhältnisses Wellenlänge: Gitterkonstante, bei dem der ganze Meßvorgang in der Ausmessung kleiner Differenzwinkel besteht, während die Best. großer Winkel bzw. die Ausmessung des Abstands Gitter—Platte erspart bleibt. Bei einem Cu-Einkrystall ergab sich für dieses Verhältnis  $0.42614 \pm 0.00006$ , woraus sich mit dem bekannten Präzisionswert für Cu K die Gitterkonstante des Cu berechnet zu  $a=3.6075 \pm 0.0005$  Å. (Ann. Physik [5] 26. 533—53. 4/6. 1936. Danzig-Langfuhr, T. H.)

Gerhard Borrmann, Über die Interferenzen aus Gitterquellen bei Anregung durch Röntgenstrahlen. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird auf Grund experimentellen Materials ein Vgl. der Interferenzen aus Gitterquellen bei Anregung mit Röntgenstrahlen u. bei Anregung mit Elektronen durchgeführt. Zum Nachw. dient eine n. Laueanordnung; durch spezielle Abänderungen (konvergentes Einfallsbündel, Kegelblende) können die Reflexintensitäten erhöht werden u. dadurch neben Cu auch einige andere Stoffe dem Experiment zugänglich gemacht werden. Wie bei Elektronenanregung treten helle Linien, Linien, die von hell nach dunkel wechseln u. Linien mit Helldunkelstruktur auf. Die Unterschiede gegen die Elektronenanregung sind durch die größere Tiefe der strahlenden Atome bedingt. Die Aufhellungslinien werden elementar verständlich gemacht durch das Zusammenwirken von Extinktion u. Absorption. Der Helldunkeleffekt wird nur bei Netzebenen senkrecht zur Krystalloberfläche festgestellt. Bei Cu ist er also schwächer als bei Anregung mit Elektronen. Experimentell hat man im Vgl. zur Elektronenanregung den Vorteil, mit einer Aufnahme die ganze Ausstrahlung zu erfassen, dagegen den Nachteil der geringeren Lichtstärke. (Ann. Physik [5] 27. 669 bis 693. 4/12. 1936. Danzig-Langfuhr, Techn. Hochsch., Phys. Inst.) Büssem.

Ralph Hultgren, N. S. Gingrich und B. E. Warren, Die Atomverteilung in rotem und schwarzem Phosphor und die Krystallstruktur von schwarzem Phosphor. (Vgl. C. 1935. II. 1659.) Die bisherigen Unterss. über die Krystallstruktur der P-Modifikationen sind widersprechend u. unvollständig. Vff. haben 7 Proben von schwarzem P (von P. W. BRIDGMAN) u. einige Proben von rotem P röntgenograph. untersucht. 5 Proben des schwarzen P (bei 200° u. Drucken von 12 000 at u. mehr dargestellt) gaben übereinstimmende Pulverdiagramme, die aber von den von LINCK u. JUNG (Z. anorg. allg. Chem. 147 [1925]. 288) angegebenen abwichen; die von Linck u. JUNG mitgeteilte rhomboedr. Struktur ist auch wegen der Atomabstände u. der Koordinationsverhältnisse unwahrscheinlich. Eine bei Zimmertemp. u. 35 000 at hergestellte Probe gab die diffusen Ringe einer amorphen Substanz. Eine andere, bei 300° u. 8000 at hergestellte Probe ist nach dem Röntgenogramm eine neue Form des P mit der D. des schwarzen P; eine genauere Unters. dieser neuen Form wurde noch nicht vorgenommen. — Mit Hilfe der FOURIER-Analyse wurden Atomverteilungskurven für den krystallinen u. "amorphen" schwarzen u. roten P berechnet, die in allen 4 Fällen prakt. übereinstimmen. Es ergeben sich 3 Nachbarn im Abstand 2,28 Å u. ungefähr 12 im Abstand 3,6 Å. - Aus diesen Kurven u. gewissen Anzeichen für Schichtenstruktur in den Pulverdiagrammen ließ sich die Krystallstruktur des schwarzen P ermitteln. Das Gitter besteht aus Doppelschichten, ist rhomb-flächenzentriert mit den Identitätsperioden:  $a=3,31,\ b=4,38,\ c=10,50$  Å. Der Elementarkörper enthält 8 Atome. D. 2,70 (beobachtet). Raumgruppe  $V_h^{18}-B\ m\ a\ b$ . — Die Atomverteilung in dieser Struktur hat Ähnlichkeit mit der in As. Im schwarzen P ist aber, offenbar begünstigt durch den hohen Druck bei der Darst., die Packungsdichte größer

als im As. (J. chem. Physics 3. 351—55. 1935. Mass. Inst. of Technol., Eastman Labor. of Physics and Chemistry.)

SKALIKS.

J. Weigle und H. Saini, Die Struktur von Ammoniumbromid bei niederen Temperaturen. Mit einer Rückstrahl-Kältekammer nach dem SEEMANN-BOHLIN-Prinzip werden die DEBYE-SCHERRER-Spektren von NH₄Br bei 18°, −71,5 u. −145° aufgenommen. Während die Verb. bei 18° kub. mit einer Gitterkonstante von 4,051 Å ist, findet bei −40° eine Umwandlung in ein tetragonales Gitter statt. Die Konstanten sind −71,5: atetr. = akub. √2 = 5,713 Å. ctetr. = akub. = 4,055. −145°: atetr. = 5,697 Å. ctetr. = 4,046 Å. Die tetragonale Struktur kann man sich aus der kub. ableiten durch eine 3°/₀ige Kontraktion der Würfelkante u. eine Verschiebung der Br-Ionen um 2°/₀ in der c-Richtung, u. zwar der Eckatome u. flächenzentrierenden entgegengesetzt. (Helv. physica Acta 9. 515−19. 1936. Genf, Univ., Phys. Inst., Labor. Reiger.)

R. Taschek und H. Osterberg, Krystallsymmetrie und Scherungskonstanten von Seignettesalz. Die hemiedr. u. hemimorphe rhomb. Krystallklasse haben verschied. piezoelektr. Schwingungsweisen. Die piezoelektr. Schwingung kann also zur Unterscheidung beider Klassen angewandt werden. Es wurde an 12 rechtwinkligen Stücken von Seignettesalz nach dieser Meth. geprüft, ob zwischen 0 u. 40° Übergänge aus der hemiedr. in die hemimorphe Klasse vorkämen. Dies konnte aus den Verss. verneint werden. Die Scherungskonstanten C<sub>44</sub>, C<sub>55</sub> u. C<sub>66</sub>, die sich aus den dynam. Verss. zu 8,72 bzw. 2,46 bzw. 7,95·10¹⁰ dyn/qcm berechnen lassen, stimmen schlecht zu früheren stat. Messungen. Die stat. Messungen sollen noch einmal wiederholt werden. (Physic. Rev. [2] 50. 572. 15/9. 1936. Wisconsin, Univ.)

E. Stoicoviei und S. von Gliszczynski, Die krystallmorphologischen Konstanten der Doppelsalze vom Typus  $R^{..}SO_4 \cdot H_2SO_3 \cdot Piperazin \cdot 6 H_2O$ . Die Doppelsalze vom Typus  $R^{..}SO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot Piperazin \cdot 6 H_2O$  sind monoklin holoedr.  $(C_{2h})$ . Achsenverhältnisse der Cu-, Mg-, Ni-, Co-, Zn-, Fe-, Mn- u. Cd-Salze vgl. im Original. Isomorph sind die Mg-, Ni- u. Cd-Salze einerseits u. die Co-, Zn- u. Mn-Salze andererseits. (Zbl. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A 1937. 13.)

L. Capdecomme und G. Jouravsky, Über die Indikatrix der Reflexionsvermögen venig absorbierender Krystalle. Theoret. krystallopt. Unters. der Lage der Indikatrix des Reflexionsvermögens von wenig absorbierenden Krystallen. Unterss. an orientierten Schliffen eines Ilvaites von der Insel Elba gaben eine gute Übereinstimmung zwischen der Theorie u. den experimentellen Ergebnissen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 204. 137—39. 11/1. 1937.)

R. Fricke und E. v. Rennenkampff, Zur Abhängigkeit der chemischen Eigenschaften polymorpher Verbindungen von der Krystallart. Die Frage, ob der saure bzw. bas. Charakter bei den verschied. Krystallarten desselben Hydroxyds verschied. sein kann, wurde am Syst. AlOOH (Böhmit)-Al(OH)3 (Bayerit)-Al(OH)3 (Hydrargillit) studiert. Es wurde zunächst auf feinteilige Präpp. von Böhmit u. Bayerit eine Lsg. von sek. Kaliumphosphat einwirken lassen u. die adsorbierten Mengen K u. PO4 bestimmt. Das Verhältnis der beiden Absorptionen mußte für jedes Adsorbens unabhängig von Oberfläche u. Löslichkeit einen quantitativen Maßstab für das Verhältnis der sauren u. bas. Dissoziationskonstante  $K_s/K_b$  geben. Das molekulare Verhältnis der adsorbierten Menge KOH zu  $H_3$ PO4 war beim Böhmit 0,66, beim Bayerit 1,23. Beim getrennten Schütteln mit Kalilauge u. Phosphorsäurelsg. war das Verhältnis beim Bayerit 0,32, beim Hydrargillit 0,94. — Es geht daraus hervor, daß die Hydrexyde des Al in der Reihenfolge steigender Stabilität (Böhmit  $\rightarrow$  Bayerit  $\rightarrow$  Hydrargillit) mehr sauer u. weniger bas. werden. (Naturwiss. 24. 762. 27/11. 1936. Stuttgart, Techn. Hochsch., Labor. f. anorg. Chem. u. anorg.-chem. Technologie.) Büssem.

W. H. Keesom und K. W. Taconis, Debye-Scherrer-Aufnahmen von flüssigem Helium. Es wurden mit Cu K-Strahlung Debye-Scherrer-Aufnahmen von fl. He I u. fl. He II angesertigt. Auf beiden Diagrammen trat je ein Interserenzring auf mit den Glanzwinkeln 27,5 bzw. 24°. (Physica 4. 28. Jan. 1937. Leiden, Kamerlingh Onnes Labor.)

GOTTFRIED.

Jean Cichocki, Theoretische Untersuchung der Diffusion von festen Körpern. Es wurde theoret. die gegenseitige Diffusion von Metallen untersucht. Im Falle der Diffusion von in Kontakt befindlichen Metallen wird angenommen, daß die Trennungsfläche verschwindet u. sich an ihrer Stelle eine Schicht bildet, die aus einer Legierung der beiden Metalle besteht. Die Diffusion geht nun so vonstatten, als ob die Ober-

flächen dieser Legierungsschicht in die beiden Metalle vorrücken u. zwar mit einer Geschwindigkeit, die proportional ist den Diffusionskonstanten eines Metalles in das andere. Mittels Wahrscheinlichkeitsrechnung wurde eine Formel abgeleitet, mit der man die numer. Werte der Konstanten der gegenseitigen Diffusion berechnen kann. Vgl. der berechneten u. aus der Literatur her bekannten Diffusionskonstanten ergab eine befriedigende Übereinstimmung. (J. Physique Radium [7] 7. 420—26. Okt. 1936. Posen, Univ., Inst. f. theoret. Physik.)

S. Rama Swamy, Die Struktur dünner metallischer Filme. Mittels Elektronenstrahlen wurden untersucht Filme von Au u. Ag, die im Vakuum auf Glimmerblättehen aufgedampft waren. Wie Vf. früher festgestellt hatte, kann man an solchen Filmen drei verschied. Teile unterscheiden — einen zentralen metall., gut leitenden Teil, der Licht sehr wenig streut, einen zweiten Teil, der Licht sehr stark streut u. einen hohen elektr. Widerstand besitzt u. einen dritten Teil, der Licht etwas schwächer streut u. nicht leitend ist. Die Elektronenaufnahmen des ersten Teils ergaben, daß die Krystallite orientiert auf der Unterlage aufgewachsen sind u. zwar liegt die Ebene (1 1 1) parallel zur Unterlage. Aufnahme an dem Teil des Films, der im durchscheinenden Licht grün erschien u. im reflektierten Licht Goldfarbe zeigte, ergab einen Film mit kontinuierlichen Interferenzen, was auf regellose Verteilung der Krystallite hindeutet. Eine Aufnahme von dem Teil des Films, der dicht vor Beginn der intensiven Lichtstreuung lag, ergab das gleiche Diagramm, nur mit etwas verbreiterten Interferenzen. Der Teil des Films, der das Licht stark streut, gab ein amorphes Diagramm. Bei Silber liegen die Verhältnisse ebenso. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A 4. 656—60. Dez. 1936. Bangalore, Indian Inst. of Science, Dep. of Physics.)

Friedrich Körber, Die Beziehungen zwischen Bildungswärmen, Aufbau und Eigenschaften technisch wichtiger Legierungen. Auf Grund von Unterss. in Gemeinschaft mit W. Oelsen, W. Middel und H. Lichtenberg wird ein einfaches Verf. zur unmittelbaren Best. der Bldg.-Wärmen von Legierungen im Gußzustand entwickelt, wobei die grundsätzlichen Fehlermöglichkeiten des Verf. erörtert werden. Es wurden die Bldg.-Wärmen der Zweistofflegierungen Fe-Si, Co-Si, Ni-Si, Fe-Al, Co-Al, Ni-Al, Cu-Al, Co-Sn, Ni-Sn u. Cu-Sn, ferner der Dreistofflegierungen Fe-Ni-Al u. Fe-Co-Al innerhalb des gesamten Konz.-Bereiches ermittelt u. zu den betreffenden Zustandsschaubildern dieser Legierungen in Beziehung gesetzt. Dabei wurde den Bldg-Wärmen der intermetall. Mischkrystalle, die in einigen der untersuchten Systeme über weitere Bereiche auftreten, besondere Beachtung geschenkt. Ihre Bldg.-Wärmen sind je g-Atom des gelösten Metalles (Al u. Si) eher höher als diejenigen der intermetall. Verbb. oder der singulären Krystallarten. Dabei wurden die Bldg.-Wärmen dieser singulären Krystallarten mit denjenigen der Oxyde u. Sulfide verglichen, ferner werden für einige der Legierungen die Mischungswärmen der Schmelzen bestimmt. Die unmittelbare Bedeutung der Ergebnisse für die Chemie der metallurg. Rkk., z. B. für die Gleichgewichte der Metall-Schlackenrkk., ferner für die Vorgänge beim Legieren der Metalle, also für den Rk.-Verlauf bei ihrem Zusammentreten, wurde erörtert. (Stahl u. Eisen 56. 1401—11. 26/11. 1936. Düsseldorf, Mitt. K.-W.-I. Eisenforsch.; Ber. Nr. 320 Stahlwerksaussch. V. d. Ei.)

W. Bugakow und D. Glusskin, Über die Natur der Phasen, die bei der gegenseitigen Diffusion von Cu-Zn und Fe-Zn entstehen, und die Kinetik ihrer Entwicklung. Unter Benutzung der Mikrostruktur-, Röntgen- u. chem. Analyse, sowie der Methode der Festigkeitsbest. wurde genau die Art der Phasen bestimmt, die bei gegenseitiger Diffusion von Cu-Zn  $(\beta, \gamma$  u.  $\varepsilon$ ) u. Fe-Zn  $(\gamma$  u.  $\varepsilon$ ) in fl. u. festem Zustand des leicht schm. Metalles auftreten; die Kinetik des Wachsens der  $\gamma$ -Phase wurde gemessen u. die Diffusionskoeff. bei verschied. Tempp. bestimmt; der Temp.-Koeff. der Diffusion gehorcht für feste Lsgg. u. für den Übergang des leicht schm. Metalles in den festen Zustand dem Exponentialgesetz D=A  $e^-Qlk$  T. Die aus dem therm. Kurven berechneten Werte der Energie der Gitterauflockerung von  $\gamma$ -Phasen für Cu-Zn u. Fe-Zn sind fast gleich; der geringe Unterschied ist wahrscheinlich durch den Unterschied der FF. der beiden  $\gamma$ -Phasen bedingt. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi Fisiki] 6. 263—89. 1936. Leningrad.)

A. I. Kitaigorodski, Untersuchungen der Rekrystallisation von Kupfer-Zinklegierungen mit kleinen Zinkgehalten. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi Fisiki] 6. 290—97. 1936. Staatsinst. für Metalle. — C. 1936. II. 3177.) v. FÜNER-

M. W. Jakutowitsch, Bemerkungen zu der Arbeit von A. I. Kitaigorodski, "Untersuchung der Rekrystallisation in Kupfer-Zinklegierungen". (Vgl. vorst. Ref.) Kurze

Kritik u. Stellungnahme zu den theoret. Annahmen des Vf. über die Beeinflussung der Geschwindigkeit des Wachsens von Keimen durch die Oberflächenenergie. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi Fisiki] 6. 377. 1936.) v. FÜNER.

Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi Fisiki] 6. 377. 1936.) V. FÜNER. William L. Fink und L. A. Willey, Gleichgewichtsbeziehungen in Aluminium-Magnesium-Zinklegierungen hoher Reinheit. Vff. untersuchen die Al-reiche Ecke des Syst. Al-Mg-Zn (bis 20%) Mg u. bis 100% Zn) mikrograph. u. durch Best. des elektr. Widerstandes einer großen Zahl von Legierungen bei verschied. Temperaturen. Das verwendete Al war mindestens 99,983% also Mg enthielt maximal 0,010% Fremdmetalle; zur Herst. der Proben wurden die Schmelzen in Eisen- bzw. Graphitformen vergossen u. bei 400 bis 425% homogenisiert. Vor der Unters. wurden die Legierungen zunächst warm u. dann kalt gewalzt. Zur Identifizierung der einzelnen Phasen dienten DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen (Cu K-Strahlung, ungefiltert). — Die umfangreichen Meßdaten werden tabellar. u. graph. an einer größeren Zahl von quasibin. bzw. isothermen Schnitten wiedergegeben u. erläutert. Von einigen charakterist. Zuss. sind Gefügebilder beigefügt. Über die Ausdehnung der einzelnen homogenen Legierungsphasen vgl. im Original. (Metals Technol. 3. Nr. 8. Techn. Publ. Nr. 761. 31 Seiten. Dez. 1936. Pasadena, New Kensington, Aluminium Research Labor.)

Karin Åmark, B. Borén und A. Westgren, Über die Krystallstruktur von Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Entspricht inhaltlich der C. 1936. II. 3884 referierten Arbeit. (Svensk kem. Tidskr. 48. 273—76. Dez. 1936. [Orig.: engl.])

R. K. MÜLLER.

F. C. Champion and N. Davy, Properties of matter. New York: Prentice-Hall. 1937. (310 S.) 8°. 4.50.

Peter Debye, Methoden zur Bestimmung der elektrischen und geometrischen Struktur von Molekülen. Leipzig: Hirzel. 1937. (34 S.) gr. 8°. M. 1.50.

### A2. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

\* P. Wulff, Dielektrische Verlustmessung als physikalisch-chemische Untersuchungsmethode für flüssige Nichtleiter und Halbleiter. Vf. gliedert seine Ausführungen nach 3 Gruppen: A. Einstoffsysteme, B. Zweistoffsysteme u. C. Unterss. von Veränderungen chem. Art durch Verlustfaktormessung. — A. Entgegen theoret. Erwartungen haben auch reine dipollose Stoffe einen zwar kleinen, aber durchaus meßbaren u. temperaturunabhängigen dielektr. Verlustfaktor (DV.):

	Moment $\mu \cdot 10^8 \ es \ E$	Wellenlänge	DV .
Benzol	0	200-600 m	0.8 - 10-4
Paraffinöl	0	200—600 m	1,3 • 10-4
Toluol	0,5	200-600 m	0.9 - 10-4
Ather	1,2	300 m	2,9 • 10-1
Athylalkohol	1,7	230 m	450 • 10-4
Propionsäure	2	250 - 650 m	1.9 • 10-4

Der hohe Wert bei A. ist auf Leitfähigkeit zurückzuführen. Bei stärkerer Polarität vermindert sich der DV. beträchtlich bei Temp.-Zunahme. Die Messung des DV. ist von großer Bedeutung bei der Best. von Verunreinigungen in Form von Spuren stark polarer Stoffe in unpolarem Mittel. Teilweise (z. B. Ä.-W.) kann man durch Aufnahme der Frequenzabhängigkeit sogar die Verunreinigung noch weiter spezifizieren. In demselben Sinne kann man sich der Temp.-Abhängigkeit bedienen. B. Im allg. wächst der DV. mit steigendem Anteil eines polaren Stoffes in einem unpolaren. Das ist nicht immer der Fall bei stark polaren Stoffen wie den Alkoholen. Bei Zugabe von Alkoholen in unpolare oder schwach polare Lösungsmittel ändert sich zunächst der DV. gar nicht, von einem gewissen Mischungsverhältnis ab jedoch sehr stark ansteigend (Ausnahme davon: A.-A.). Wahrscheinlich handelt es sich um Assoziation von A.-Moll. bei geringer Konzentration. Bei Carbonsäuren tritt ebenfalls sehr stark Assoziation auf, d. h. z. B. bei Lsg. von Propionsäure in Paraffinöl ergeben sich für die DE. nur wenig erhöhte, für den DV. gleiche Werte wie für reines Paraffinöl. Bei erhöhter Temp. tritt — wohl infolge zunehmender Dissoziation — Anstieg des DV. ein, bei weiterer Zunahme wieder Abnahme. Die Messung dieses Maximums kann, wie z. B. im Falle von durch Fettsäure verunreinigtem Erdnußöl, zur quantitativen Feststellung des Geh. an Fettsäure dienen,

<sup>\*)</sup> Elektr. Moment organ. Verbb. vgl. S. 2577.

da die Höhe des Maximums gehaltsabhängig ist. C. Oxydationen von Stoffen an Luft lassen sich an der irreversiblen Änderung des DV. beobachten (z. B. bei Dipenten, ferner bei Durchleiten von Sauerstoff durch Leinöl). — Vf. weist auf die Bedeutung dieser Messungen für die Fett- u. Mineralölforschung hin. (Angew. Chem. 50. 72—75. 9/1. 1937. München, Univ., Physikal.-Chem. Inst.)

Norman Campbell, Die Bestimmung der absoluten Einheiten. Zu der bevorstehenden Einführung des absol. Syst. der elektr. Einheiten an Stelle des Syst. der internationalen Einheiten (vgl. GLAZEBROOK, C. 1936. II. 2096. 2097) hat man sich zwar bemüht, die Verhältnisse der neuen zu den alten Einheiten festzusetzen, doch ist bisher nichts darüber gesagt worden, wie diese Verhältnisse bestimmt werden können. Für die experimentelle Best. sind die Genauigkeit (der Grad der Fehlerfreiheit) der einzelnen Messungen u. der ihnen zugrundeliegenden experimentellen Gesetze maßgebend. Diese Gesetze also — u. nicht die einfachen Fundamentalgleichungen bilden die prakt. Basis der Einheiten. Von den vielen möglichen Methoden zur Best. der Einheiten wird in vorliegender Arbeit eine ausgewählt u. daraufhin untersucht, welche experimentellen Gesetze für sie benötigt werden u. welche willkürlichen Annahmen sie enthält. Es zeigt sich, daß bei der experimentellen Best. der Einheiten andere physikal. Gesetze u. sogar andere Beziehungen zwischen diesen Gesetzen verwendet werden als bei den theoret. Ableitungen (Fundamentalgleichungen) der Einheiten. Die Ableitung aller elektr. Größen aus einer einzigen mit Hilfe einer Reihe von Gleichungen (vgl. GLAZEBROOK, C. 1936. II. 2097) ist unter diesen Voraussetzungen nicht möglich. Die tatsächlichen Verhältnisse sind wesentlich komplizierter, als es nach den bisher meist allein in Betracht gezogenen "Fundamentalgleichungen" den Anschein hat. Die scheinbare Einfachheit dieser Gleichungen rührt daher, daß die wesentlichen Schwierigkeiten außer acht gelassen wurden. (Proc. physic. Soc. 48. 708—18. 1/9. 1936.) SKALIKS.

A. M. Tyndall, Die Beweglichkeit von Gasionen. Übersicht. (Sci. Progr. 31-268-81. Okt. 1936. Bristol, Univ.)

- W. Fucks, Zündung bei Wechselspannung. Zündung bei pulsierender Bestrahlung. (Vgl. C. 1937. I. 534.) Qualitative physikal. Überlegungen u. Rechnung ergeben für die Zündung einer Gasentladung (homogenes Feld, Vernachlässigung der Raumladung, nicht zu hohe Frequenz) eine Erhöhung der Zündspannung über ihren Wert bei Gleichspannung. Die Rechnung liefert als Zündbedingung eine Gleichung, in welche u. a. die Frequenz der Wechselspannung eingeht. Für die Frequenz  $\omega=0$  geht die Gleichung in die bekannte Formel von TOWNSEND über, wächst die Frequenz, so liefert dies eine Zündspannungserhöhung. Für die Zündung bei period. schwankender Bestrahlung der Kathode (Wechsellicht) ergibt die Rechnung immer denselben Wert für die Zündspannung wie bei Gleichspannung u. zeitlich konstanter Bestrahlung, unabhängig von der Frequenz. (Z. Physik 103. 709—27. 11/12. 1936. Aachen, Inst. f. theoret. Physik.)
- S. Sharan, Das Phänomen der Anodenzerstäubung und die Ablagerung metallischer Filme auf der Kathode einer Hadding-Röntgenröhre. Im Anschluß an die frühere Arbeit (vgl. C. 1936. I. 4114) über die Metallbeschläge der Kathoden von Haddingröhren wird gezeigt, daß der Krümmungsradius der Ndd. nicht konstant ist, was der Fall sein müßte, wenn alle Teilchen die gleiche Ladung hätten. Die Analyse an Cu u. Ptschichten ergibt im einzelnen, daß am Kathodenrand einfach geladene Teilchen niedergeschlagen werden, während in dem übrigen Teil der Katode sowohl einfach wie doppelt geladene Partikel auftreffen. Zum Schluß werden allg. Betrachtungen über die Theorie der Anodenzerstäubung angestellt. (Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. 10. 325—40. Sept. 1936. Patna, Science College, Phys. Labor.) Büssem.
- E. Flegler und H. Raether, Zu der Bemerkung von R. Holm zu unserem Aufsatz: "Der elektrische Durchschlag in Gasen nach Untersuchungen mit der Nebelkammer." (Vgl. C. 1936. II. 3766.) Es werden verschied. Klarstellungen vorgenommen: Von den Vff. wird nochmals betont, daß sie für die Auslsg. der selbständigen Entladung neben dem Anfangselektron noch zusätzlich eine Photoionisation durch kurzwellige Strahlung verantwortlich machen müssen. (Z. Physik 104. 219—20. 28/12. 1936. Schanghai u. Jena.)
- C. C. Paterson, Der Austritt von Elektrizität aus Metallen. Praktische Nutzanwendungen. Zusammenfassender Vortrag. (J. Inst. Metals 58. 313—17. 1936.)

Herbert Fröhlich, Über den inneren Photoeffekt an Halbleitern. Die Änderung der elektr. Leitfähigkeit eines Halbleiters bei Belichtung beruht auf einer Anreicherung der Leitfähigkeitsbande mit Elektronen. Die Verteilungsfunktion der Elektronen dieser Bande bei Beleuchtung mit monochromatischem Licht gleicher Intensität wird berechnet. Dabei ist es gleichgültig, woher die Elektronen stammen. Die berechnete Verteilungsfunktion stellt, wie zu erwarten, eine Maxwell-Verteilung dar, der jedoch eine Funktion überlagert ist, die bis  $E=E_0$  langsam ansteigt u. dann rasch abfällt (es ist E= kinet. Energie eines Elektrons der Leitfähigkeitsbande u.  $E_0=$  dieselbe kinet. Energie sofort nach der Absorption des Lichtquants). Für  $E< E_0$  ist diese Funktion temperaturunabhängig. Da der Dembereffekt die Möglichkeit bietet, die Formel zu prüfen, wird eine spezielle Rechnung dieses Problems durchgeführt. (Physik. Z. Sowjetunion 8. 501—10. 1935. Manchester.)

A. Kußmann und A. Schulze, Zur Definition des "Curiepunktes". In den vergangenen Jahren ist besonders von der GERLACHschen Schule durch Messungen von elektr. Widerstand-Temp.-Kurven ferromagnet. Substanzen im Magnetfeld die Ansicht vertreten worden, daß der Curie-Punkt keine scharfe Grenze zwischen Ferromagnetismus u. Paramagnetismus darstellt, u. daß man höchstens von einem Curie-Bereich sprechen kann. Durch Messungen der Anfangspermeabilitäten in Abhängigkeit von der Temp. u. der Widerstandstemp.-Kurven im Magnetfeld an einer Reihe von ferromagnet. Stoffen (3 Ni-Proben u. Ni-Legierungen mit Cu, Cr, Si, Al u. W) zeigen Vff., daß die Ableitung des magnet. CURIE-Punktes aus dem Maximum des Temp.-Koeff. des elektr. Widerstandes nicht statthaft ist, u. daß die CURIE-Temp. im Idealfall absol. Homogenität der ferromagnet. Metalle einen scharf definierten Punkt u. nicht einen "Curie-Bereich" darstellt. Entgegenstehende Beobachtungen sind nach Ansicht der Vff. durch Schwankungen der Konz. innerhalb kleinster Bezirke der Probe hervorgebracht. (Physik. Z. 38. 42—47. 15/1. 1937. Berlin-Charlottenburg, Physikal.-techn. Reichsanstalt.) FAHLENBRACH.

K. S. Krishnan und N. Ganguli, Die Temperaturabhängigkeit des in einer Krystallachse abnormalen Diamagnetismus von Graphitkrystallen. Die Graphitkrystalle sind durch eine starke magnet. Anisotropie ausgezeichnet. In der hexagonalen Achse beträgt die Susceptibilität bei Zimmertemp.  $-22\cdot 10^{-6}\,(\chi_\parallel)$ , in den dazu senkrechten Richtungen  $(\chi_1)$  nur  $-0,5\cdot 10^{-6}$ . Der abnormale große Diamagnetismus der hexagonalen Achse ist sehr stark von äußeren Einflüssen (chem. Behandlung, Krystallgröße usw.) abhängig. Vff. zeigen, daß  $\chi_\parallel$  auch sehr stark von der Temp. abhängt. Die magnet. Anisotropie  $\chi_\parallel - \chi_\perp$  beträgt bei  $140^{\circ}$  K  $-28\cdot 10^{-6}$  u. bei  $1270^{\circ}$  K nur noch  $-7,8\cdot 10^{-6}$ .  $\chi_\perp$  ist nur wenig von der Temp. abhängig, zwischen  $-1,4\cdot 10^{-6}$  bei  $100^{\circ}$  K u.  $-0,4\cdot 10^{-6}$  bei  $940^{\circ}$  K. (Nature [London] 139. 155-56. 23/1. 1937. Kalkutta.) Fahl.

Violet Corona Gwynne Trew, Diamagnetische Susceptibilität von Thallium-verbindungen. Von einer großen Reihe von sorgfältig gereinigten u. analysierten Il I-Salzen wird die diamagnet. Susceptibilität bei Zimmertemp. gemessen. Durch Subtraktion des Wertes für das Anion — fehlende Werte für die Anionen wurden aus Messungen der Vf. an K-Salzen abgeleitet — wurden die Werte für das Tl+-Ion berechnet. Man erhielt gegenüber einfach geladenen anorgan. Anionen den Wert —38,4·10-6, gegenüber doppelt u. dreifach geladenen den Wert —37,4·10-6. Vf. nimmt diesen Unterschied trotz der Streuung der Werte als reell an u. sieht darin eine Analogie zu dem Befund von GOLDSCHMIDT, daß die Ionenradien mit fallender Koordinationszahl — die bei 1—2-wertigen Salzen in der Regel kleiner sein wird als bei 1—1-wertigen abnehmen. Gegenüber organ. Anionen liegen die Dinge verwickelter. Ganz allg. steigen die Diamagnetismuswerte mit der Größe des Anions etwas an. — Vergleicht man den gefundenen Wert für das Tl<sup>+</sup>-Ion mit den Berechnungen Slaters, so ergibt sich keine gute Übereinstimmung; denn die Theorie verlangt —80·10-6. Das ist vermutlich auf einen zu hohen Wert für die Abschirmungskonstante des 5d- u. des 6s-Niveaus zurückzuführen. Schätzt man umgekehrt — unter Mitberücksichtigung des Anteils der inneren Elektronen — aus dem gefundenen Diamagnetismus den Ionenradius ab, so erhält man 1,36·10-8 cm, während sich aus Krystallgittermessungen  $1.49 \cdot 10^{-8}$  cm ergibt. (Trans. Faraday Soc. 32. 1658—67. Dez. 1936. London, Univ.) KLEMM.

S. Ramachandra Rao, Magnetismus und Kaltbearbeitung von Metallen. II. Einkrystalle aus Wismut, Zink und Zinn. (I. vgl. C. 1937. I. 1384.) Der Einfl. der Kalt-

<sup>\*)</sup> Magnetochem. Eigg. org. Verbb. vgl. S. 2576.

bearbeitung auf die Susceptibilität wird an Einkrystallen aus Bi, Zn u. Sn untersucht. In allen Fällen wird eine Abnahme der Susceptibilität beobachtet. Zur Erklärung dieser Erscheinung werden die Theorien nach GOETZ, FOCKE u. HONDA, SHIMIZU herangezogen. (Proc. Indian Acad. Sci. Seet. A 4. 186—203. Aug. 1936. Annamalai, Univ., Department of Physics.)

BARNICK.

\* R. S. Krishnan, Röntgenstrahlenbrechung und elektrolytische Dissoziation. I. Schwefelsäure und Sulfate. Mit Mo K-Strahlung wurden röntgenograph. untersucht: Schwefelsäure mit den Konzz. 100, 95, 80, 50, 30,  $10^{\circ}/_{0}$ , W., 34- u.  $10^{\circ}/_{0}$ ig.  $K+SO_{4}-Lsg$ .  $20^{\circ}/_{0}$ ig.  $K_{2}SO_{4}-Lsg$  u.  $20^{\circ}/_{0}$ ig.  $Li_{2}SO_{4}-Lsg$ .  $100^{\circ}/_{0}$ ig.  $H_{2}SO_{4}$  ergab einen definierten Interferenzring mit wenig allg. Streustrahlung bei kleinen u. großen Glanzwinkeln. Bei Verdünnung mit W. wird der Ring breiter u. diffus. Die  $50^{\circ}/_{0}$ ig. Säure ergab nur eine den Durchstoßpunkt umgebende Korona; der Durchmesser der Kante der Korona entsprach der Interferenz von Wasser. Noch mehr verd. Säuren ergaben das Diagramm des Wassers. Die gleichen Diagramme ergaben die übrigen Substanzen. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A 4. 661—66. Dez. 1936. Bangalore, Indian Inst. of Science, Dep. of Physics.)

E. A. Moelwyn-Hughes, Eine Theorie der elektrokinetischen Effekte in einer Lösung; Reaktionen zwischen Ionen und polaren Molekülen. (Vgl. C. 1936. II. 1683.) Die dort über die Rkk. zwischen Ionen angestellten Überlegungen werden auf Rkk. zwischen Ionen u. polaren Moll. erweitert. Auch hier wird die Aktivierungsenergie  $E_a$  der ARRHENIUSschen Gleichung (vgl. l. c.) in 2 Teile zerlegt, einen Teil E, der unabhängig von der Temp. u. dem Medium ist, u. einen Teil E, der die wechselseitige elektrostat. Energie zwischen Ion u. Dipol darstellt u. somit abhängig von dem Medium u. der Temp. ist.  $E_{\varepsilon}$  wird nach dem Debye-Hückelschen Ansatz berechnet; daraus werden weiterhin für die Größen k u. P (vgl. l. c.) Ausdrücke abgeleitet, die mit den experimentellen Ergebnissen verglichen werden. Die früher gefundene Tatsache, daß P in den meisten Fällen in der Nähe von 1 liegt, in einigen Fällen aber wesentlich verschied. von 1 ist (vgl. C. 1936. II. 2666), kann erklärt werden. Bzgl. des Einfl. von Elektrolyten auf k, der Temp.-Abhängigkeit von  $E_a$  u. der Abhängigkeit von P von der Ionenladung u. dem Dipolcharakter wird Übereinstimmung mit der Theorie gefunden. Weiter werden kurz behandelt: Einfl. eines Ion-Dipolfeldes auf Ionenrkk. (z. B. übt in der Rk.  $J^- + CH_2BrCOO^- \rightarrow Br^- + CH_2JCOO^-$  der C-Br-Dipol eine Anziehungskraft auf das J-Ion aus), Rkk. zwischen Ionen u. Multipolen, Rkk. zwischen Dipolen. Die von NATHAN u. WATSON (vgl. C. 1933. II. 2367) gefundene empir. Regel kann erklärt werden. Schließlich wird auf die Möglichkeit, daß so auch die Probleme der Löslichkeit der Lsg.-Wärme u. der thermodynam. Aktivitätskoeff. behandelt werden können, kurz hingewiesen. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A. 157. 667-79. 2/12. 1936.) Fuchs.

A. v. Buzágh, Über die Beziehungen zwischen der Haftfähigkeit der Teilchen mikroskopischer Größe und den Aktivitätskoeffizienten der Elektrolyte. Es wurde die Haftfähigkeit von Quarzpulver mit einem Teilchenradius von 14,2 μ an einer polierten Quarzplatte in wss. Lsgg. verschied. Elektrolyte u. verschied. Konzz. gemessen. Als Elektrolyte wurden benutzt: 1. NaCl, 2. KCl, 3. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 4. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5. Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 6. K<sub>3</sub>Fe·(CN)<sub>6</sub>, 7. K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, 8. CaCl<sub>2</sub>, 9. SrCl<sub>2</sub>, 10. BaCl<sub>3</sub>, 11. HgSO<sub>4</sub>, 12. CuSO<sub>4</sub>, 13. FeCl<sub>3</sub> 14. AlCl<sub>3</sub>, 15. Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 16. Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> u. 17. {Co[OH>Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>}Cl<sub>6</sub>. Es wurde ge-

funden, daß für 1—12 mit steigender Elektrolytkonz. die Haftfähigkeit zunimmt, bzw. daß sie nut zunehmendem Wert des Aktivierungskoeff. f abnimmt. Die Substanzen 13—17 wirken auf das Quarzpulver, das in W. negativ aufgeladen ist, umladend. Die Haftfähigkeit nimmt zunächst zu, geht durch ein Maximum, hierauf durch ein Minimum, um erneut anzusteigen. Es handelt sich hier demnach um drei Konz.-Gebiete: 1. das Gebiet der reinen Kationenwrkg. bei kleinen Konzz., 2. das der reinen Anionenwrkg. bei großen Konzz. u. 3. ein Zwischengebiet, in dem sich Kationen- u. Anionenwirkungen überlagern. (Kolloid-Z. 76. 2—9. Juli 1936. Budapest, Univ., 11. Chem. Inst.)

Arthur F. Scott und G. L. Bridger, Scheinbare Volumina und Kompressibilitäten gelöster Stoffe in Lösungen. II. Konzentrierte Lösungen von Lithiumchlorid und Lithiumbromid. (Vgl. C. 1936. II. 1861.) Unter Bezugnahme auf eine frühere Veröffentlichung (C. 1935. I. 2782) stellen die Vff. fest. daß konz. Lsgg. von LiCl u. LiBr sich von anderen starken Elektrolyten in bezug auf ihr scheinbares Mol.-Vol. u. die Kompressibilität

<sup>\*)</sup> Elektrochem. Unters. organ. Verbb. vgl. S. 2577, 2578.

deutlich unterscheiden. Nach Ausführung neuer Messungen sind die Vff. in der Lage, genauere Angaben zu liefern. Die Meßmeth., sowie die Berechnung der gesuchten Größen ist die gleiche wie in I. Die gemessenen Werte sind graph. dargestellt, aus den erhaltenen Kurven geht hervor, daß bei geringen Konzz. die Kompressibilität, sowie das seheinbare Vol. bei Li-Halogeniden wie erwartet mit der Wurzel aus der Konz. variieren. Nach höheren Konzz. zu ergeben sich dagegen Diskontinuitäten. Bei LiCl ergeben sich drei Kurventeile  $\alpha, \beta$  u.  $\gamma$ , die bei bestimmten  $n_w$ -Werten ansetzen  $(n_w = \text{Zahl}$  der W.-Moll. pro Mol gelöster Substanz). So stoßen  $\alpha$  u.  $\beta$  bei  $n_w = 10$ ,  $\beta$  u.  $\gamma$  bei  $n_w = 6$  aufeinander. Bemerkenswert ist, daß Scott u. Blair bei denselben  $n_w$ -Werten Diskontinuitäten der magnet. Susceptibilität fanden. Die Einschnitte in der LiBr-Kurve sind noch deutlicher; es ergeben sich 4 Kurventeile mit Übergängen ineinander bei  $n_w = 18$ , 3. u. 5. Eine restlose Erklärung der Erscheinungen kann nicht gegeben werden. Die Vff. diskutieren ähnliche Beobachtungen anderer Autoren u. besprechen Fragen des Zustandekommens der erhaltenen Abnormitäten. (J. physic. Chem. 39. 1031—39. Okt. 1935. Houston, Texas. The Rice Inst.)

C. C. Murdock und E. E. Zimmerman, Polarisationsimpedanz bei niedrigen Frequenzen. Vff. untersuchten die Polarisationskapazität einer Zelle mit Pt-Elektroden u. 0,25-n.  $\rm H_2SO_4$  als Elektrolyt bei Wechselstrom von 0,05 . . . 3500 Hz u. bei aperiod. Stromstößen mit Zeitkonstanten von 0,15 . . . 1,5 Sekunden. Die Messungen erfolgten bei  $\rm 0^0$  u. wurden sämtlich an derselben Zelle durchgeführt. Die Ergebnisse ließen sich durch die Formeln  $C=13,6\,f^{-m}$  u.  $\psi=\pi\,m/2$  wiedergeben, wo C= Polarisationskapazität, f= Frequenz,  $\psi=$  Verlustwinkel, m= empir. Konstante = 0,11. Die mittels der Gleichstromstöße gemessenen Kapazitätswerte sind etwa proportional der m-ten Potenz der Zeitkonstanten. (Physics 7. 211—19. Juni 1936. Cornell Univ., Physical Labor.)

Ralph S. Lillie, Die elektrische Aktivierung passiver Eisendrähte in Salpetersäure. Die Analogien zwischen der elektrolyt. Aktivierung eines passiven Eisendrahtes durch clektr. Strom einerseits u. der elektr. Reizung lebenden Gewebes andererseits werden aufgezeigt. Nach eingehender Besprechung der dahin gehörigen Literatur werden Verss. beschrieben, die der Vf. mit Eisendrähten unternommen hat. Dieselben wurden einer Elektrolyse in HNO3 unterworfen. Sie bilden die beiden Elektroden einer Zelle, die während bestimmter (kurzer) Zeiten vom Strom durchflossen wird. Es bedarf bei einer bestimmten EK. einer gewissen Mindestzeit für den Stromdurchgang, um eine Aktivierung herbeizuführen. Variiert wurden dabei die Temp., die Konz. der Säure. Länge u. Stärke der Drähte u. die Dauer der Erholungsperiode, d. h. der Zeit seit der letzten Aktivierung. Es zeigt sich z.B., daß bei 70% jg. HNO3 u. 20° die Drähte nach 1 Min. wieder vollkommen entaktiviert sind. Es werden im einzelnen die zu einer Aktivierung erforderlichen Ströme i u. die Zeiten t gemessen. Bei kurzen Zeiten ergibt sich annähernd Konstanz mit i // t (NERNST), bei längeren Zeiten u. damit schwächeren Strömen Konstanz mit it. Mit steigender Säurekonz, nimmt i Vt zu. Je länger die Erholungszeit seit der letzten Aktivierung ist, um so geringer wird die erforderliche Minimaldauer eines Aktivierungsstromes. Die letztere nimmt zu bei steigender prozentualer Anwesenheit gewisser zusätzlicher Substanzen im Elektrolyten, z. B. Amylalkohol. Die Arbeit wird mit allg., grundsätzlichen Betrachtungen über die gefundenen Resultate, sowie entsprechende physiol. Befunde abgeschlossen. (J. gen. Physiol. 19. 109—26. 20/9. 1935. Chicago, Univ., Labor. Gen. Physiology.) REUSSE.

William Esty and others, Elements of electricity. London: Technical Pr. 1937. (248 S.) 8°. 10 s.

A. S. Ramsey, Electricity and magnetism: an introduction to the mathematical theory. Cambridge: Camb. U. P. 1937. (279 S.) 10 s 6 d.

#### A3. Thermodynamik. Thermochemie.

Frank T. Gucker, Fred D. Ayres und T. Richard Rubin, Eine Differential-methode, die unter Anwendung verschiedener Erhitzer die Bestimmung der spezifischen Wärmen von Lösungen ermöglicht. Resultate für  $NH_4NO_3$  bei 25°. Im ersten Teil vorliegender Arbeit wird die Konstruktion u. die Wrkg.-Weise eines Zwillingscalorimeters beschrieben, das zur Best. der spezif. Wärmen von Lsgg. dient. 2 Calorimeterbomben befinden sich nebencinander in einem elektr. heizbaren Thermostaten, dessen Temp. weitgehend konstant gehalten werden kann. Mit Hilfe von geeigneten Widerständen

u. in einer genau für diesen Zweck abgestimmten Schaltanordnung ist es möglich, auch kleine Temp.-Inkremente sehr genau zu bestimmen. Für die Messung gilt, daß Proportionalität zwischen der elektr. Energie u. der Wärmekapazität in jedem Calorimeter besteht. Die nach diesem Prinzip gebaute App. wird zur Messung der spezif. Wärmen von 17 verschied. konz. wss. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Lsgg. verwandt. Die NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Konz. liegt zwischen 0,1 u. 10,75 Mol/l. Vers.-Temp. ist 25°. — Ergebnis der Verss.: Die scheinbare Wärmekapazität, bezogen auf Mol/1 kg H<sub>2</sub>O, ist eine lineare Funktion der Wurzel aus der Konz. ( $c^{2/2}$ ). Die gleiche Abhängigkeit besteht zwischen dieser scheinbaren Wärmekapazität u. m (Mol/1 kg  $H_2O$ ) u.  $N_2$  (Molenbruch der gelösten Substanz). Diese Beziehung läßt sich durch folgende zwei Gleichungen wiedergeben:  $\Phi\left(C_{p_{\bullet}}\right)=-2,90+12,56\,m^{1/\bullet}$  bzw.  $\Phi\left(C_{p_{\bullet}}\right)=-3,30+13,37\,c^{1/\bullet}$ . Doch gelten die angegebenen Formulierungen nur bis herauf zu einer Lsg., die 1,5 Mol/1000 g H<sub>2</sub>O enthält. In höher konz. Lsgg. werden vielmehr diese scheinbaren Wärmekapazitäten durch eine hyberbol. Gleichung 2. Grades als Funktion der Quadratwurzel aus der Vol.-Konz. wiedergegeben. Die erhaltenen spezif. Wärmen lassen sich so bis zu einer Genauigkeit von  $\pm$  0,0075% im Mittel reproduzieren. — In einem weiteren Abschnitt werden von Vff. Werte für die partielle molale Wärmekapazität des NH $_4$  NO $_3$  sowie für die partielle molale Wärmekapazität des W. tabellar. u. graph. wiedergegeben. Für die Berechnung dieser partiellen molalen Wärmekapazität  $C_{p_1}$  des H<sub>2</sub>O dient folgende Gleichung:

$$C_{p_1} = \bar{C}^0_{\ p_1} - \frac{M_1}{d_1} \left[ \frac{c}{2000 + c^{3/2} \cdot \frac{\partial \ \varPhi \ (\nu_2)}{\partial \ c^{3/2}}} \right] \cdot c^{1/2} \cdot \frac{\partial \ \varPhi \ (Cp_1)}{\partial \ c^{N_2}}$$
 Die Gleichung zur Berechnung der partiellen molalen Wärmekapazität des gelösten

Stoffes  $C_p$ , dagegen lautet:

 $\bar{C}_{p_1} = \Phi\left(C_{p_2}\right) + \left[ (1000 - c \Phi\left(\nu_2\right)) / \left(2000 + c^2/_2 \frac{\partial \Phi\left(\nu_2\right)}{\partial c^2/_2}\right) \right] \cdot c^{1/_2} \frac{\partial \Phi\left(C_{p_2}\right)}{\partial c^2/_2}$ Die Zahlenwerte zeigen: Die partielle molale Wärmespazität des W. nimmt regelmäßig ab von dem Wert für das reine W.  $(\bar{C}_{p_1}) = 18,0156$  (25° cal)/Grad) bis zu 15,9907 in einer gesätt. Leg von NH NO. Die scheinberg gesätt. in einer gesätt. Lsg. von NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Die scheinbare molale Wärmekapazität des gelösten Stoffes dagegen ändert sich von —3,6 cal/Mol/Grad bei der Konz. Null, geht über cinen maximalen Wert u. erreicht bei der Konz. c = 11 Mol wieder die Größe 6,287. Die partielle molale Wärmekapazität des gelösten Stoffes ist immer größer als die scheinbare. Die Differenz ist am größten in 3-mol. Lsgg. (8,3 cal). In 11-mol. Lsgg. beträgt sie noch 4,4 cal. (J. Amer. chem. Soc. 58. 2118—26. 5/11. 1936. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Chem. Labor.) E. HOFFMANN.

R. D. Gupte, Temperatur- und Dampfdruckverteilung über einer Wasseroberfläche. Es wurden im Labor. Temp. u. Dampfdruck gemessen in Abhängigkeit von der Höhe über einer W.-Fläche, die eine etwas höhere bzw. niedrigere Temp. als Raumtemp. hatte, u. über welche ein Luftstrom von  $0-2^1/2$  m/sec geblasen wurde. Ohne Luftzufuhr erreichten diese beiden Meßgrößen einen konstanten Wert bei etwa 5 cm über der Oberfläche, mit erheblicher Luftzufuhr dagegen schon in etwa 1 cm Höhe bei Verwendung von W., das eine geringere Temp. als die Umgebung hatte. Bei wärmerem W. sind diese Werte etwa halb so groß, auch wurden dann in 1 cm Höhe erhebliche Temp.- u. Dampfdruckschwankungen beobachtet. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A 4. 275-82. Sept. 1936. Poona, FERGUSSON College.)

J. J. Meihuizen und C. A. Crommelin, Dampfdrucke von flüssigem Krypton. Es wurde bei verschied. Drucken der Dampfdruck von fl. Krypton gemessen. Die Werte

lassen sich darstellen durch die Gleichung:

log p=-899,979/T-12,55400 log T+31,50311+0,0175105 T, wo T die absol. Temp. bedeutet. Der krit. Punkt liegt bei  $T=209,39^{\circ}$  (oder  $t=-63,75^{\circ}$ ) u. p=54,182, der Kp. bei  $T=119,93^{\circ}$  (oder  $t=-153,21^{\circ}$ ) u. p=1,000, der Tripelpunkt bei  $T=115,97^{\circ}$  (oder  $t=-157,17^{\circ}$ ) u. p=0,7204. (Physica 4. 1—4. Jan. 1937. Leiden, Kamerlingh Onnes Labor.) GOTTFRIED.

A. R. Weir, Anomale Dampfdrucke in Kaliumchloridlösungen. Die Aufgabe, die sich der Vf. gestellt hat, ist die, zu prüfen, ob die gelegentlich in der Literatur auftretende Feststellung den Tatsachen entspricht, daß wss. KCl-Lsgg. in einem bestimmten Konz.-Bereich anomale Dampfdrucke aufweisen. Als experimentelle Anordnungen dienen verschied. Systeme, vor allem das folgende: Ein trockener Luftstrom streicht mit einer gewissen Geschwindigkeit über die zu prüfende Fl. u. satt.

sich dort teilweise mit dem Dampf der Fl., der in Absorbergefäßen aufgenommen u. durch Wägung gemessen wird. Der Sättigungsgrad des Luftstromes ist abhängig von dem Dampfdruck der Vers.-Lsg., so daß dieser auf diese Weise gemessen werden kann (Gesctz von Dalton). Es gelingt dem Vf., diese "Strömungsapp." zu einem Meßgerät zu gestalten, das die hier vorkommenden Druckunterschiede zu messen gestattet. Eine weitere zur Kontrolle ebenfalls angewandte Meth. ist vom Vf. bereits beschrieben worden. Sie ermöglicht direkte Druckmessung über der im Vakuum entlüfteten Lsg., die während der Verss. zur Konz.-Änderung laufend mit ebenfalls entlüftetem W. versetzt wird. Die Ergebnisse nach den verschied. Methoden sind vollkommen identisch. Es gibt einen Konz.-Bereich von etwa 45-60 g KCl pro 1000 g H<sub>2</sub>O, in dem die Lsg. eine gewisse "Metastabilität" bzgl. des Druckes aufweist; sie kann entweder den regulären oder einen anomal hohen Dampfdruck haben. Die beiden möglichen Drucke weichen bei der Konz. 58 g KCl/1000 g H<sub>2</sub>O maximal voneinander ab, u. zwar um 0,57 mm. Diese merkwürdige Beobachtung wird in Beziehung gebracht zu einer Messung über die Viscosität von KCl-Lsgg. (NICKELS), wobei sich unter Umständen "negative" Viscositäten ergaben. Ferner wird auf Messungen der D. u. des Brechungsindex hingewiesen, die ebenfalls in dem fraglichen Gebiet Anomalien aufweisen. Eine Deutung der Erscheinungen kann vom Vf. nicht gegeben werden. (Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie 8. 149-69. April 1936. London, Univ., Kings College.) REUSSE.

Louis Deffet, Piezometrische Untersuchungen. III. Einfluß hoher Drucke auf die Schmelzkurve der binären Gemische. Vf. untersucht den Einfl. hoher Drucke auf die Schmelzkurven von bin. Systemen u. die Änderung der eutekt. Temp. u. Zus. mit dem Druck nach der Meth. der piezometr. Analyse von TIMMERMANS (Aufnahme von Schmelzkurven bei konstanter Temp. u. stetig fallendem Druck). Die App., bes. die automat. Einrichtung zur gleichmäßigen Druckentlastung u. die photograph. Registrierung des Druckes werden eingehend beschrieben. Untersucht werden die Systeme Bzl.-Naphthalin, Bzl.-Urethan u. als Beispiel eines Syst., das unter Vol.-Verminderung schm.,  $Na_2CO_3-H_2O$ . Für jedes Syst. wird die Änderung der eutekt. Temp. u. des F. mit dem Druck für verschied. Zuss. ermittelt u. aus den Isobaren die Änderung der cutekt. Konz. mit dem Druck abgeleitet. Für das Syst. Bzl.-Naphthalin ist sie fast Null, für Bzl.-Urethan steigt der Geh. des Eutektikums an Urethan von 3,9% bei 1 kg/qcm auf 20,5% bei 1000 kg/qcm, die eutekt. Temp. entsprechend von 4,2 auf 27,4%. — An die Meßergebnisse schließt Vf. theoret. Betrachtungen an. Die Regel, wonach unter Druck im eutekt. Gemisch sich diejenige Komponente mit dem kleineren d t/d p anreichert, gilt nur für Gemische, deren Komponenten nahe beieinander liegende FF. besitzen, u. besser, wenn man dt/dp durch die Größe  $\delta$  ersetzt (Definition vgl. I. u. II., C. 1935. II. 33). (Bull. Soc. chim. Belgique 45. 212—50. 1936. Bruxelles, Univ. Libre, Labor. de Chimicphys. de la Faculté des Sciences.)

O. Redlich und J. Zentner, Über die Schmelzwärme von Mischungen schweren und gewöhnlichen Wassers. Die Schmelzwärmen von H<sub>2</sub>O-D<sub>2</sub>O-Mischungen werden in einem elektr. geheizten Mikrocalorimeter bestimmt. Das Calorimeter u. die Ausführung der Messungen werden eingehend beschrieben, die Anbringung von Korrekturen u. Abschätzung der möglichen Fehler wird gegeben. Zu einer Messung wird etwa 1 g W. benötigt, der zufällige mittlere Fehler einer Messung wird mit leichtem W. zu 0,06 cal/g bestimmt. Vff. finden (mit geringfügiger Extrapolation) als Schmelzwärme des schweren W. 75,28 ± 0,10 cal/g bzw. 1508 ± 2 cal/Mol bezogen auf die entsprechenden Werte für leichtes W. 79,67 u. 1435,5 cal. Die Schmelzwärme in Abhängigkeit vom D<sub>2</sub>O-Gch.

des W. läßt sich gut durch eine lineare Funktion wiedergeben;

 $q=(79.67-4.38~n)~{\rm cal/g}~{\rm bzw}.~Q=(1435.5+72.5~n)~{\rm cal/Mol.}$  worin n den Molenbruch des schweren W. bedeutet. Zum Schluß geben Vff. einen krit. Vgl. ihrer Messungen mit denen anderer Forscher, bes. den calorimetr. Messungen von Bartholomé u. Člusius (C. 1935. II. 962) u. von Jacobs (C. 1935. II. 1305), welche letzteren ziemlich stark, vor allem in der Kurvenform, von ihren eigenen Messungen abweichen; eine Erklärung dieser Differenz kann nicht gegeben werden. (Mh. Chem. 68. 407-14. Dez. 1936. Wien, Techn. Hochsch., Inst. f. physikal. Chem.)

407—14. Dez. 1936. Wien, Techn. Hochsch., Inst. f. physikal. Chem.) Reitz.

M. Schirokow, Theorie des Wärmeaustausches und Strömungswiderstandes bei hohen Geschwindigkeiten. Inhaltlich ident. mit der C. 1936. I. 3877 referierten Arbeit. (Techn. Physics USSR 3. 956—72. 1936. Moskau, Physikal. techn. Labor. d. Wärmetechn. Inst.)

GOTTFRIED.

Heinrich Blasius, Wärmelehre. Physikal. Grundlagen vom techn. Standpunkt. Nebst Erg.-Bd. Hamburg: Boysen u. Maasch. 1937. 8°.

(Hauptw.) 2. erw. Aufl. (VIII, 276 S.) M. 6.—; Lw. M. 7.50. Erg.-Bd. zur 1. Aufl. (S. 225—276.) M. 1.50.

Stanton E. Winston, Thermodynamics. London. Technical Pr. 1937. (178 S.) 8°. 7 s. 6 d.

#### A. Grenzschichtforschung. Kolloldchemie.

E. G. Richardson, Die physikalischen Eigenschaften von dispersen Systemen. Vf. gibt einen zusammenfassenden Bericht über neuere koll.-chem. Probleme u. ihre Anwendung auf techn. Fragen unter bes. Berücksichtigung der Ergebnisse des Internationalen Kongreß für Bodenkunde (Oxford, Aug. 1935) u. der Konferenz der Faraday Soc. (Leeds, April 1936) über disperse Systeme in Gasen. (Sci. Progr. 31. 462—75. Jan. 1937.)

Wilfried Heller, Versuch einer Systematik der Synärese. Vf. definiert die Synärese als die Erscheinung einer spontanen Trennung eines koll., ursprünglich homogenen Syst. in zwei Phasen, deren eine ein zusammenhängendes Gel ist u. die andere eine Flüssigkeit. Vf. gibt die Ergebnisse von Unterss., die später veröffentlicht werden sollen u. aus denen er schließt, daß es drei Arten von Synärese gibt: Synärese infolge Entquellung, infolge einer Aggregation eines Sols oder einer Kontraktion eines Gels. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 204. 43—45. 4/1. 1937.)

- C. B. Joshi, P. M. Barve und B. N. Desai, Die Bedeutung der Dialyse beim Studium von Kolloiden. Kolloidales Arsentrisulfid. Vff. berichten über Messungen von elektrophoret. Wanderungsgeschwindigkeiten (bestimmt nach der Meth. der wandernden Grenzflächen) u. Flockungskonzz. beim As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Sol in Abhängigkeit von der Dialysedauer bei verschied. äußeren Bedingungen (Älterung, Belichtung usw.). Es lassen sich keine eindeutigen Zusammenhänge zwischen diesen Variablen feststellen, u. es können so abweichende Ergebnisse verschied. Autoren auf verschied. Reinheitsgrade u. a. zurückgeführt werden. Die Wanderungsgeschwindigkeiten wurden bei der Koagulation zwischen 29—10·10<sup>-5</sup> em/sec pro Volt/cm gefunden. Bei zweiwertigen Kationen lagen sie durchwegs tiefer als bei einwertigen. Bei der Dialyse selbst nehmen As u. S ständig, arsenige Säure dagegen erst nach anfänglichem Anwachsen (maximaler As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Geh. nach 8-tägiger Dialyse) ab. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A 4. 590—602. Nov. 1936. Bombay, WILSON College, Physic. Chemistry Labor.)
- Wo. Ostwald und Albrecht Siehr, Über Zerschäumungsanalyse. Unter Zerschäumungsanalyse verstehen die Vff. eine Meth., bei der durch Zerschäumung eine Fl. in zwei Teile zerlegt wird, u. zwar in den übergehenden zerschäumten Anteil, das "Spumat", u. in den zurückbleibenden Anteil, den "Rückstand". An Hand einiger Beispiele wird die Meth. erläutert. Ein Al-Stearatsol in 3 l W. war nach 11 Min. Schäumen (Durchleiten von N<sub>2</sub>) prakt. frei von Stearat; ebenso tritt ein Konz.-Effekt bei Na-Oleat ein. Weiter wird gezeigt, daß sich z. B. Patentblau + Neucoceinlsgg, mit Hilfe der Zerschäumungsanalyse nahezu quantitativ trennen lassen. Weiter konnte mittels der Analyse der Farbstoff Kongorubin + Neutralsalz in Fraktionen verschied. Dispersitätsgrades zerlegt werden. Bei Amylalkohol-W. tritt zwar sehr starkes Schäumen auf, doch konnte kein Konz.-Effekt festgestellt werden. Es wurden noch weiter untersucht die Abhängigkeit der dynam. Schaumbldg. vom Gasdruck u. der Durchströmungsdauer. Es wird auf die Anwendungsmöglichkeiten auf biochem., physiol. u. medizin. Gebiet hingewiesen. So konnte z. B. ein Harn bei Zerschäumung mit CO<sub>2</sub> fast vollkommen enteiweißt werden. (Kolloid-Z. 76. 33—46. Juli 1936. Leipzig.) Gottfreid.
- G. R. Tatum, Der Einfluß von Schall hoher Intensität auf Rauch und andere Aerosole. Die Frequenzen betrugen 11,3—22 kHz. Die Schallquelle (Magnetostriktionsmeth.) befand sich am untern Ende eines senkrecht stehenden Rohres, in das W.-Dampf, Zigarettenrauch oder TiCl<sub>4</sub>-Rauch eingeleitet wurde. Die Aerosolpartikel ballten sich unter dem Einfl. der Schwingungen sehr schnell zu scheiben- oder ringförmigen Teilehen zusammen. (Amer. Inst. Phys. Anniv. Meeting 1936. 44. Harvard Univ., Cruft Laboratory.)
- A. S. Menon, Abbeugung des Lichtes durch kolloidale Lösungen. Teil I. Arsenund Antimontrisulfidsole. Es wurde die Abbeugung des Lichtes an Solen von Arsenu. Antimontrisulfid untersucht. Experimentell wurde so vorgegangen, daß die Beobachtungsrichtung variiert wurde von 30—150° mit Bezug auf den einfallenden Strahl.

Vgl. S. 2570, 2577, 2622.

Für frisch bereitetes  $As_2S_3$ -Sol ergab sich, daß rechtwinklig zum Einfallstrahl das abgebeugte Licht fast vollständig polarisiert ist. Der  $^0/_0$ -Satz an polarisiertem Licht steigt, wenn man den Beobachtungswinkel > oder  $< 90^\circ$  wandern läßt. Der Polarisationsgrad des abgebeugten Lichtes wird durch die Wellenlänge des einfallenden Lichtes beeinflußt in dem Sinne, daß bei kürzeren Wellen die Polarisation unvollständiger ist als bei langen. Intensitätsmessungen des abgebeugten Lichtes in verschied. Richtungen ergaben für Sole mit Teilehengrößen von 23—108 m $\mu$  eine Bestätigung des  $\lambda^{-4}$ -Gesetzes von RAYLEIGH. Weiter wurde beobachtet, daß  $As_2S_3$ -Sol sehr rasch altert u. dann einen sehr hohen Depolarisationsgrad zeigt. Sb $_2S_3$ -Sol zeigt ebenfalls senkrecht zum Einfallstrahl ein Polarisationsmaximum. Beiderseits dieser Richtung ist die Abnahme nicht wie bei  $As_2S_3$  symmetrisch. Das abgebeugte Licht zeigt bei der Beobachtung durch ein Doppelprisma eine schwache unpolarisierte Komponente. (Kolloid-Z. 76. 9—15. Juli 1936. Bangalore, Indian Inst. of Science, Abt. f. allg. Chemie.) Gottfried.

J.-H. Frydlender, Das Aluminiumhydroxydgel und seine Verwendung. Vf. gibt eine Übersicht über die physikal. u. chem. Eigg. des Aluminiumhydroxydgels u. Sols, über die verschied. Herst.-Methoden u. über die Verwendung. (Rev. Produits chim. Actual sei. reun. 39. 737—42. 31/12. 1936.)

WANNOW.

I. Markewitsch, Zur Charakteristik des freien Schwefels im Dichlordiäthylsulfid. Vf. untersucht das Verh. des techn. nach der Meth. von Green hergestellten Dichlordiäthylsulfides hinsichtlich der Ausflockung des in ihm als Verunreinigung anwesenden koll. S. u. findet, daß die Koagulation des koll. gelösten S. durch Nichtelektrolyte (CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) mit dem Dehydratationsvermögen der Alkohole zusammenhängt, da die Beständigkeit des koll. S. mit dem Feuchtigkeitsgeh. des Dichlordiäthylsulfids eng verbunden erscheint. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 2. 425—28. 1936. Staatl. wissenschaftl. Inst. f. Kolloidehemie.)

V. FÜNER.

E. L. Lederer, Zur Elektrolytkoagulation von Berlinerblausolen. Es wurde die Elektrolytkoagulation von Berlinerblausolen, deren Konz. zwischen 1,5—10 g/l verändert wurde, bei Zusatz verschied. Salze untersucht. Zugesetzte Salze waren KF, KCl, KBr, KJ, KNO<sub>3</sub>, KCNS, NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>. Es wurde zunächst gefunden, daß das Aktivitätskoeff.-Gesetz von Wo. OSTWALD in erster Annäherung erfüllt ist, wenn sich auch einzelne Abweichungen als systemat. erkennen lassen. Ferner ergeben die Daten, daß bei dem Sol die Regel von Burton gilt. Zur rechner. Auswertung der Burtonschen Regel wurde die folgende empir. Gleichung aufgestellt:

 $f_+, c = \varphi \left[1 - \frac{Z_+ \cdot Z_- - 1, 5}{Z_+ \cdot Z_-} \cdot \left(\frac{1}{\varphi} - 1\right)\right] e^{-\sqrt{\frac{n_+}{n_-} \cdot c}}$ wo  $\varphi$  den Flockungsaktivitätskoeff. für unendliche Konz. des Sols, c die Konz. des

wo  $\varphi$  den Flockungsaktivitätskoeff. für unendliche Konz. des Sols, c die Konz. des Sols in g/l,  $Z_+$  bzw.  $Z_-$  die Wertigkeit des Salzkations bzw. Anions,  $n_+$  bzw.  $n_-$  deren Zahl im Mol. u.  $f_+$ , c den Flockungsaktivitätskoeff. bei der Solkonz. c bedeutet. (Kolloid-Z. 76. 54—60. Juli 1936. Hamburg.)

A. M. Waintraub, Potentiometrische und konduktometrische Analyse des Koagulation- und Umladungsprozesses des Eisenhydroxydhydrosols unter der Wirkung des Natriumcitrats. Es wird die durch Zusatz von Na-Citrat zu Fe(OH)<sub>3</sub>-Solen hervorgerufene Anderung der spezif. Leitfähigkeit u. EK., die mit Kalomelelektrode u. glatter Pt-Elektrode im Fe(OH)<sub>3</sub>-Sol gemessen wurde, untersucht. Die Resultate der Messungen ergeben, daß die potentiometr. Kurven der Potentiale an der glatten Pt-Elektrode bis zum Augenblick der Koagulation u. während der Koagulation sinken, worauf die Kurven einen langsam abnehmenden Anstieg aufweisen; die Kurven der Änderung des č-Potentials während der Koagulation u. dem Umladungsprozeß von Fe(OH)<sub>3</sub> durch Na-Citrat zeigen den entsprechenden Verlauf, was darauf hinweist, daß die Anderung des Potentials auf der glatten Pt-Elektrode die Änderung in der elektr. Doppelschicht der Micellen anzeigt. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 2. 479—85. 1936. Leningrad, 2. Mediz. Inst.)

W. N. Krestinskaja und O. S. Moltschanowa, Zur Kenntnis der chemischen Aktivität der Kieselsäure. Zweck der vorliegenden Unters. war festzustellen, ob Kieselsäure bei niedrigen Tempp. mit Elektrolyten wie CuSO<sub>4</sub> u. MgSO<sub>4</sub> in Rk. tritt. Ausgegangen wurde von neutralen u. schwach alkal. SiO<sub>2</sub>-Solen. Wurde potentiometr. mit einer Glaselektrode titriert, so konnte durch den Zusatz von CuSO<sub>4</sub>- u. MgSO<sub>4</sub>-Lsgg. ein Umschlag in Sauer nicht festgestellt werden. Einen solchen Umschlag hätte

man bei einer unmittelbaren Rk. feststellen müssen. Titriert man die CuSO<sub>4</sub>- u. MgSO<sub>4</sub>-Lsgg. mit einem SiO<sub>2</sub>-Sol u. einer Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-Lsg., so zeigen die Kurven, daß neben dem Metallhydroxyd noch eine andere Verb. entstehen nuß. Bestimmt man gravimetr. in den CuSO<sub>4</sub>-Lsgg. nach ihrer Wechsolwrkg. mit den Solen das Cu, so ergibt sich, daß die Menge des entweichenden Cu fast genau der Natriummenge entspricht, die man durch potentiometr. Titration in den Solen bestimmt hat. Die Wechselwrkg. zwischen dem SiO<sub>2</sub>-Sol u. CuSO<sub>4</sub> geht demnach nur auf Kosten der im Sol enthaltenen Natriumsilicate vonstatten. (Kolloid-Z. 76. 60—72. Juli 1936. Leningrad.)

Kenneth Claude Bailey, Gegenseitig oberflächenaktive Flüssigkeiten. Mischungen von Schwefelsäure mit Nitrobenzol und mit Äther. Bei 17° u. zum Teil bei 9,5° wurden die Oberflächenspannungen von Gemischen von  $H_2SO_4 + Nitrobenzol$  u.  $H_2SO_4 + \bar{A}$ . gemessen. In Tabellen sind die gefundenen Werte zusammengestellt. (J. chem. Soc. [London] 1936. 684—86. Mai. Dublin, Trinity College.)

W. S. Wesselowski und I. A. Sseljajew, Physiko-chemische Grundlagen der mechanischen Eigenschaften der pulverigen Dispersoide. Der Einfluβ des Capillardruckes auf das Eintrocknen von Lehm. In Fortsetzung der mit Silicagel ausgeführten Unterss. (vgl. C. 1936. I. 1589) wird der Einfluß der Oberflächenspannung des W. (Trocknen bei verschied. Tempp.) auf das Eintrocknen (Vol.-Verminderung) von Lehm untersucht u. gefunden, daß beim Lehmteig dieser Einfl. viel geringer ist als bei Silicagel. Durch Zusatz von Ätznatron in einer Menge, die eine scharfe Koagulation des Lehmes hervorruft, wurde der Einfl. der Oberflächenspannung auf das Eintrocknen stärker ausgeprägt, da das Zusammenhängen des Gerüstes hier, wie bei Silicagel, stärker ist; durch Peptisation mit Na-Silicat wird der Zusammenhang des Gerüstes geschwächt u. dadurch der Einfl. der Oberflächenspannung wieder stark erniedrigt. In der ersten Periode des Trocknens ist der Schwund gleich dem Vol. des verdampften W., bei einem bestimmten W.-Geh. hört das weitere Schwinden plötzlich auf u. das weitere Trocknen erfolgt bei konstantem Vol., wobei die Geschwindigkeit der W.-Verdampfung in der ersten Periode konstant bleibt, in der zweiten Periode aber langsam auf Null absinkt; das endgültige Vol. ist von dem anfänglichen W.-Geh. des Lehms u. von der Oberflächenspannung der intermicellaren Fl. fast unabhängig. Auf Grund dieser Beobachtungen ist folgender Mechanismus der Eintrocknung entwickelt: der Tonteig besteht aus Tonteilchen, die von Solvatfilmen (Lyosphären) umgeben sind; der Zusammenhang der Teilchen ist sehr schwach u. wird durch das Zusammenkleben der Lyosphären bewirkt; beim Eintrocknen werden die Solvatfilme immer dünner u. die Tonteilehen werden durch den äußeren Druck immer näher zusammengedrückt. Der Zusammenhalt der Tonteilchen wird immer stärker, bleibt aber noch zu schwach, um dem äußeren Druck zu widerstehen solange die Solvatfilme noch vorhanden sind; verschwinden die Solvatfilme zwischen den Teilchen, wodurch der direkte feste Kontakt der festen Teilehen erreicht wird, so steigt der Widerstand gegen äußeren Druck plötzlich an u. das weitere Trocknen erfolgt ohne Vol.-Abnahme. In diesem Moment beginnt die Fl. von der Oberfläche zu verschwinden u. die Fl.-Menisken verschwinden zwischen den Teilchen nach innen, wobei in dieser Phase der geringe Einfl. der Oberflächenspannung der Fl. auf das Endvol. zur Geltung kommt. Der Einfl. des Anfangsgeh. an W. im Teig ist ebenfalls sehr gering u. wird durch die Ggw. großer Poren im Teig bewirkt. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 2. 417-23. 1936. Moskau, Inst. für mineral. Rohstoffe.) V. FÜNER.

W. S. Wesselowski und W. N. Perzow, Physiko-chemische Grundlagen der mechanischen Eigenschaften der Pulverdispersoide. Zusammenhang zwischen den mechanischen Eigenschaften des Lehms und seinem Aggregatzustand. (Vgl. vorst. Ref.) Der Aggregatzustand von Teilchen eines pulverigen Stoffes ist ebenso wie die mechanzeige, durch den Zustand der Oberfläche bedingt. Durch Einführung von Elektrolyten zu einer Suspension oder einem Teig wird der Aggregatzustand verändert. Vff. untersuchen das Verh. von Suspensionen aus Tschassow-Jarton (Geschwindigkeit des Absitzens, Vol. der Ndd.) u. prüfen parallel dazu den maximalen Gleitwiderstand u. die maximale Deformierbarkeit der mit demselben Elektrolytzusatz hergestellten Tonteige. Da zwischen diesen Eigg. eine gute Übereinstimmung gefunden wird u. die mkr. Topographie der Ndd. zur Erklärung der Erscheinung herangezogen werden könnenbenutzen die Vff. das Studium der Suspensionen, um über die Eigg. von Teigen Aussagen machen zu können. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 2. 467—74. 1936. Moskau, Inst. für mineral. Rohstoffe.)

- W. N. Perzow, Physiko-chemische Grundlagen der mechanischen Eigenschaften der Pulverdispersoide. Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften des Lehmteiges von der Feuchtigkeit. (Vgl. vorst. Ref.) Die Änderung des maximalen Gleitwiderstandes u. der maximalen Deformierbarkeit von dem W.-Geh. des Lehmteiges wurde nach der von Tolstol beschriebenen Meth. (C. 1935. I. 3314) untersucht u. die gefundenen Werte als Funktionen der Dicke von fl. Filmen zwischen den Teilchen dargestellt. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 2. 475—77. 1936. Moskau, Inst. für mineral. Rohstoffe.)
- W. M. Gortikow und N. P. Malinowskaja, Elektrokinetisches Potential der natürlichen Calciumcarbonate. (Vgl. C. 1936. II. 4100.) Vf. berichtet über die Ergebnisse der Messungen von elektrokinet. Potentialen an verschied. natürlichen Calciumcarbonaten. Es erweisen sich dabei die reineren Sorten (Calcit, Aragonit, Marmor usw.) als positiv geladene; negativ geladen sind die Carbonate biol. Herkunft (Korallen, Muscheln, Kreide u. a.) u. die mit Ton verunreinigten Carbonate. Die therm. Bearbeitung von Kreide erniedrigt zwar die negative Ladung, führt aber nicht zur Umkehr des Ladungszeichens. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 2. 429—33. 1936. Leningrad, WASCHNIL.)
- U. Dehlinger, Eine thermodynamische Erweiterung der Diffusionsgleichung. Vf. weist auf die Notwendigkeit hin, eine Diffusionsgleichung zu erhalten, die auch die Umkehrung des von der gewöhnlichen Fickschen Gleichung erfaßten Diffusionsvorganges, also z. B. die Ausscheidung einer neuen Phase aus einer übersätt. Mischphase (Entmischung), sowie den Übergang von einer regelmäßigen zu einer regellosen Atomverteilung umfaßt. Es wird vom Vf. gezeigt, daß eine von ihm früher (C. 1933. II. 1467) aufgestellte allg. kinet. Differentialgleichung ohne weitere Annahmen in die Ficksche Gleichung übergeht, wenn man für die darin auftretende freie Energie die für ideale Mischungen gültigen Werte einsetzt. Daher kann jene allg. Gleichung auf die Diffusion in nichtidealen Mischungen angewendet werden, wobei sie mit Hilfe therm. Größen die Umrechung der gemessenen effektiven Diffusionskoeff. in die wahren Platzwechselzahlen ermöglicht. Eine solche Berechnung wird für das Syst. Au-Ni durchgeführt; die erforderlichen therm. Größen werden aus dem Zustandsdiagramm abgeleitet. Hierbei ergeben sich die wahren Platzwechselzahlen im Mischkrystallgebiet erheblich größer als in den annähernd reinen Phasen. (Z. Physik 102. 633—40. 25/9. 1936. Stuttgart, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Metallforschung.)

Heinrich Waelsch und Sigurd Kittel, Schwankungserscheinungen bei Diffusion und Adsorption. II. Versuche ohne Membranen. (I. vgl. C. 1936. II. 3983.) Es wurden in NaCl- u. CaCl<sub>2</sub>-Lsgg. die zeitlichen Schwankungen in der Elektrolytkonz. nach Zusatz von BaSO<sub>4</sub> bestimmt. Wie bei ihren Verss. mit Membranen treten auch hier deutliche Konz.-Schwankungen auf, die weit außerhalb der Fehlergrenzen liegen. Es konnte weiter einwandfrei nachgewiesen werden, daß es sich hierbei nicht um Schwankungen im Vol.-Element, sondern um eine rhythm. Adsorption des Elektrolyten an BaSO<sub>4</sub> handelt. Einen großen Einfl. auf das Ausmaß der Schwankungen hängt von der Darst.-Art des BaSO<sub>4</sub> ab u. von der Anwesenheit von Salzen u. Oberflächengiften. Setzt man den Vers.-Lsgg. NaNO<sub>3</sub>, NaOH oder H<sub>2</sub>S zu, so werden die Schwankungen fast vollständig unterdrückt, während Zusatz von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HCl im wesentlichen ohne Einfl. ist. Ebenfalls verhindert wird die Schwankung, wenn große Mengen BaSO<sub>4</sub> bei kleinen Elektrolytkonzz. vorhanden sind. (Kolloid-Z. 76. 19—26. Juli 1936. Prag. Deutsche Univ., Medizin.-chem. Inst.)

A. G. Foster, Unstetigkeiten im Sorptionsprozeβ. Nach der von Burrage (C. 1934. I. 22) beschriebenen u. schon bei früheren (C. 1934. II. 2665) Verss. des Vf. benutzten stat. Vakuummeth. werden die Sorptionsisothermen von CCl₄ an 2 Silicagelen bei 25° bestimmt u. der Einfl. der therm. Vorbehandlung sowie vorhergehender Sorption u. Desorption untersucht. Jedoch werden in keinem Falle ausgeprägte Unstetigkeiten in den Isothermen gefunden. Bei fortgesetzter Erhitzung des Gels in CCl₄ wird ein Teil des restlichen W. aus dem Gel entfernt u. dann eine erheblich andere Gestalt der Isotherme gefunden, derart, daß die Adsorption bei kleinen Drucken stark erhöht ist. — Ferner werden die Sorptionsisothermen von W., A. u. CCl₄ an Silicagel nach der "dynam. Zurückhaltungsmeth." (Strömungsmeth.) von Burrage (C. 1933. I. 2380) aufgenommen. Diese zeigen ähnliche Knicke wie die von Burrage gefundenen Isothermen. Ein Vergleich mit den nach der stat. Meth. erhaltenen Ergebnissen zeigt, daß die dynam. Meth. bei der Anwendung auf Sorptionsisothermen anomaler Art

ganz unzuverlässige Resultate liefert. (Trans. Faraday Soc. 32. 1559—69. Nov. 1936. Oxford, Univ.-Museum, Old Chem. Dep. u. London, Kings College, Chem. Dep.) ZEISE.

Kittur Subby Rao und Basrur Sanjiva Rao, Untersuchungen über die Adsorption an Gelen. I. Eine vergleichende Studie über die selektive Adsorption aus binären Flüssigkeitsgemischen an Kieselsäure-Aluminium- und Eisenoxydgel. Es wurden die selektiven Adsorptionseigg. von Aluminium- u. Eisenhydroxydgelen untersucht. Bei der Aktivierung der Gele wurde für das Al-Gel 950° u. für das Fe-Gel 220° als günstigste Temp., bei der das Porenvol. — bestimmt durch Ausfüllen mit CCl<sub>4</sub> — seinen Höchstwert erreichte, gefunden. Beim Al-Gel zeigt der Verlauf des Porenvol. u. der freigemachten W.-Menge bei 500° eine charakterist. Unstetigkeitsstelle, die auf eine Strukturumwandlung bei dieser Temp. hindeutet. Es wurde festgestellt, daß die selektive Adsorption aus bin. Lsgg. bei diesen Gelen gegenüber Si-Gel in einigen Fällen charakterist. Unterschiede aufweist, so daß die einfache Annahme der Capillarkondensation zur Erklärung nicht ausreicht, sondern spezif. chem. Wrkgg. mit angenommen werden müssen. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A 4. 562—70. Nov. 1936. Bangalore, Centr. College, Departm. of Chemistry.)

K. HOFFMANN.

N. A. Schipinow, Über die Adsorption des Arsentrioxyds mittels der Tonerden. Es werden die Isothermen der Adsorption von As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus Lsgg. durch 10 verschied. einheim. Ton- u. Kaolinsorten angegeben; alle diese Isothermen sind anomal, mit einem Maximum nicht weit vom Anfang der Konz.-Achse u. einem abfallenden Ast, der in das Gebiet der negativen Adsorption absinkt; die Umrechnung der Verss.-Ergebnisse nach Ostwald u. Izaguirre ergab, daß auch die "wahre Adsorption" anomalen Verlauf aufweist. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 2. 403—08. 1936. Leningrad, Landwirtschaftl. Inst.)

G. I. Romaschew, Mathematische Formulierung des Quellungsprozesses der löslichen und unlöslichen Kolloide. Ausgehend von den Beobachtungen, die von Shukow u. Mitarbeitern bei der Unters. von Na-Divinylpolymeren gemacht wurden, versucht Vf. die reine Quellung von unlösl. Koll., die Quellung von lösl. Koll., das Lösen im Überschuß u. in begrenzter Menge des Lösungsm. mathemat. zu formulieren u. entwickelt folgende volle Gleichung der Quellung von lösl. Koll.:

wickelt folgende volle Gleichung der Quellung von lösl. Koll.:  $Q_t = Q_m \, e^{-k_* t} - (Q_m - Q_0) \, e^{-(k_1 + k_2) t},$  wo  $Q_m$  das Vol. der Grenzquellung,  $k_1$  relative Quellungsgeschwindigkeit,  $k_2$  relative Auflösungsgeschwindigkeit,  $Q_t$  das Quellungsvol. zur Zeit t bedeuten. Zur Lösung dieser Gleichung werden vom Vf. 3 Wege angegeben u. am Beispiel der Quellung von künstlichem u. natürlichem Kautschuk in Toluol die Brauchbarkeit einer dieser Wege gezeigt. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 2. 443—60. 1936.) v. Füner.

## B. Anorganische Chemie.

E. Cherbuliez und R. Weibel, Über die Hydrolyse von Schwefel durch Wasser unterhalb von 100°. Qualitativ u. quantitativ wurde die Einw. von W. auf S bei Tempp. unterhalb 100° untersucht in Ggw. von Phosphatpuffern. Die Rk. verläuft nach der Gleichung  $4 \, \mathrm{S} + 3 \, \mathrm{H}_2\mathrm{O} = 2 \, \mathrm{H}_2\mathrm{S} + \mathrm{S}_2\mathrm{O}_3'' + 2 \, \mathrm{H}_1'$ , u. zwar bei ph-Werten, die nahe der Neutralgrenze liegen. Betreffs des Mechanismus der Bldg. des Thiosulfats wird angenommen, daß das Thiosulfation Primärprod. ist, das sieh in S u. SO<sub>2</sub> spaltet, wenn der ph-Wert der Lsg. nicht oberhalb 6 liegt. So lange der ph-Wert von wss. S-Lsgg. in der Nähe von 7 bleibt, wird Bldg. von SO<sub>2</sub> nicht eintreten. Eine Bestätigung dieser Annahme ergaben Verss. über die Hydrolyse von S in Ggw. von Jod u. einem ph-Wert von  $\sim 7$  u. Verss. über die Oxydation von Tetrathionat durch Jod auf dem W.-Bad. Im ersteren Falle ist das Verhältnis des SO<sub>2</sub>-Schwefels zu dem des Tetrathionatschwefels 0,7, im zweiten Fall 0,6. (Helv. chim. Acta 19. 796—801. 1/7. 1936. Genf, Univ., Labor. f. organ. u. pharmazeut. Chemie.)

E. Cherbuliez und Änna Herzenstein, Über die geochemische Bedeutung der Hydrolyse des Schwefels durch Wasser. Im Anschluß an die Unterss. des einen Vf. über die Hydrolyse des S durch W. unterhalb 100° (vgl. vorst. Ref.), durch die gezeigt wurde, daß hierbei Thiosulfat primär gebildet wird, glauben die Vff., daß bei dem schwefelhaltigen W. auch die hydrolysierende Rolle des W. auf S eine Rolle spielt. Ist diese Vermutung richtig, dann müßten die S-haltigen natürlichen Wässer Thiosulfat enthalten. Unters. einer Reihe von Wässern ergab das Vorhandensein von S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, jedoch

ist das Verhältnis H.S: S.O. sehr viel größer als der Gleichung

 $4S + 3H_0O = 2H_0S + S_2O_3'' + 2H'$ 

entsprechen mußte. Vff. glauben dieses Defizit an  $S_2O_3^{\prime\prime}$  durch die folgende Gleichung erklären zu können:  $S_2O_3^{\prime\prime}+H_2O=H_2S+SO_4^{\prime\prime}$ . In diesem Sinne wurden Hydrolysenverss. von Thiosulfat in wss. Lsg. in Ggw. von Metallsalzen angestellt. Es zeigte sich, daß Ggw. von Cd" besonders die Hydrolyse des Thiosulfats begünstigt, das sich mit merklicher Geschwindigkeit umsetzt zu S u. Sulfat. — Über die Entstehung eines in dem W. von Piestany vorkommenden reduzierenden Körpers können Aussagen noch nicht gemacht werden. (Helv. chim. Acta 19. 801-06. 1/7. 1936. Genf, Labor. f. organ. u. pharmazeut. Chemic, u. Piestany, Labor. de la Direction des Baun.) GOTTFRIED.

Henry E. Armstrong,  $[SO_3]_x$ . Unter Bezugnahme auf die Feststellungen von GERDING, NIJVELD u. MULLER (C. 1937. I. 2329), daß  $SO_3$  auf Grund seines Ramanspektr. als eine polymorphe Mischung anzusehen sei, zeigt der Vf. an Hand der chem. Reaktionsfähigkeit des SO<sub>3</sub>, daß dies für Chemiker bereits seit längerer Zeit eine notwendige Voraussetzung zur Erklärung des chem. Verh. des SO<sub>3</sub> gewesen ist. (Nature [London] 138. 26. 4/7. 1936. Lewishana, S. E. 13, 55 Granville Park.) GOTTFRIED.

Irvine Masson, Organische und anorganische Chemie von Jodoxyden. (Vgl. Masson, Race u. Pounder, C. 1936. II. 959.) Früher wurde gefunden, daß HJO3 mit Chlorbenzol (u. a. aromat. Verbb.) in schwefelsaurem Medium die Parajodoniumverb. mit einer Ausbeute von  $80^{\circ}/_{0}$  liefert. Es wird jetzt untersucht, ob der Bldg. der Jodoniumverb. eine Red. der HJO<sub>3</sub> auf Kosten der organ. Substanz vorausgeht, u. gefunden, daß bei Benutzung von Jodsesquioxyd in Form des Sulfats J<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SO<sub>3</sub>· 1/2 H<sub>2</sub>O in geeignet schwefelsaurem Medium die Ausbeute an Jodoniumsalz bei Verwendung von C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>Cl in glatter Rk. quantitativ wird. Mit Bzl. u. seinen nach o- u. p-dirigierenden Derivaten werden p-Jodoniumsalze (a) erhalten, in die anderen Derivv. wie Nitrobenzol oder Benzolsulfonsäure wird direkt die Jodosogruppe eingeführt (b) u. zwar in m-Stellung.

a)  $2 \, \text{RH} + J(\text{HSO}_4)_3 \rightarrow 2 \, \text{H}_2 \text{SO}_4 + \text{R}_2 J \cdot \text{SO}_4 \text{H}$ b)  $\text{RH} + J(\text{HSO}_4)_3 \rightarrow \text{H}_2 \text{SO}_4 + \text{RJ}(\text{HSO}_4)_2 \rightarrow \text{RJO}$ Weiterhin wird gefunden, daß die Rk.  $2 \, \text{J}_2 + 3 \, \text{J}_2 \text{O}_5 \rightleftharpoons 5 \, \text{J}_2 \text{O}_3$  umkehrbar ist. In der Hitze ist die linke Seite begünstigt, mit  $\text{H}_2\text{O}$  kann se weite läuft zie ab hei Zweise. Ionen vollkommen nach links verschoben werden. Nach rechts läuft sie ab bei Zugabe einer Säure, die stark genug ist, um mit J<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Salze zu bilden (FICHTER, Z. anorg. allg. Chem. 91 [1915]. 91). Entsprechend läßt sich das Sulfat quantitativ durch bloßes Schütteln von J<sub>2</sub> mit Jodpentoxyd in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhalten. Bei dieser Rk. werden die beiden an sich schwer löst. Komponenten schnell zu einer tief braunen Lsg. gelöst, in der das Sulfat des  $J_3^+$ -Radikals enthalten ist, das dann in langsamer, umkehrbarer Rk. mit weiterem  $J_2O_5$  das reine gelbe, unlösl. Sulfat des  $J_2O_3$  liefert. Die therm. Dissoziation  $J_2O_5 \rightarrow O_2 + J_2O_3 \rightarrow J_2 + 2^{1/2}O_2$  verläuft nur bis zur  $J_2O_3$ -Stufe, wenn man  $J_2O_5$  in rauehender  $H_2SO_4$  erhitzt, weil die Säure stark genug ist, das kation. 3-wertige Jod als ein bei 2200 noch beständiges lösl. Salz zu stabilisieren. J<sub>2</sub> wird (auch schon in der Kälte) von rauchender  $H_2SO_4$  zu einer manganatgrünen oder tiefblauen Lsg. unter gleichzeitiger Bldg. von SO<sub>2</sub> oxydiert. (Nature [London] 139. 150—51. 23/1. 1937. Durham, Univ., Dep. of Science.)

M. K. Hoffmann, Die synthetische Herstellung des Diamanten. Bemerkungen zum Aufsatz von Kirchrath (C. 1936. II. 1690) u. Angabe einiger neuerer Arbeiten, aus denen mit Sicherheit hervorgeht, daß es bisher keine synthet. Diamanten gibt. (Elektrowärme 6. 297. Okt. 1936. Freiberg i. Sa.) SKALIKS.

O. Bottini, Uber die thermische Zersetzung von Ammoniumpermutit, Ammoniumbentonit und Ammoniumton. Vgl. C. 1936. II. 2003. Der prozentuale Ammoniumverlust von NH<sub>4</sub>-Permutit, NH<sub>4</sub>-Ton u. NH<sub>4</sub>-Bentonit bei Tempp. von 50-550° wird bestimmt. Die verschied, hohe Haftfestigkeit des Ammoniums wird auf strukturelle Unterschiede zwischen den Permutit-, Ton- u. Bentonitadsorptionskomplexen zurückgeführt. (Kolloid-Z. 78. 68—71. Jan. 1937. Zürich, Eidgen. Techn. Hochschule, Agrikulturchem. Inst.) SIEHR.

N. A. Pušin und R. D. Živadinović, Über ein basisches Galliumnitrat. Galliumnitrat wurde in absol. A. bei 40-50° gelöst. Der alkoli. Lsg. wurde Ä. im Überschuß zugesetzt. Der Nd. wurde abfiltriert u. im Exsiccator im Vakuum getrocknet. Das so erhaltene Prod. hatte die Zus. 2 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·9 H<sub>2</sub>O bzw. Ga(OH)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>·Ga(OH)<sub>3</sub>·2 H<sub>2</sub>O. Das Salz ist nicht hygroskop. (Z. anorg. allg. Chem. **228**. 255—56. 28/8. 1986. Beograd, Jugoslawien, Univ., Techn. Fakultät, Inst. f. phys. Chemie u. Elektrochemie.) A. HOFFMANN.

XIX. 1. 165 Cecil V. King und William H. Catehart, Die Auflösungsgeschwindigkeit von Magnesium in Säuren. In Diffusionszellen nach Mc Bain u. Dawson (C. 1934. I. 1936) wurde die Diffusionsgeschwindigkeit einer Reihe von Säuren, teils allein, teils nach Zusatz der entsprechenden Mg-Salze, sowie die Auflsg.-Geschwindigkeit von Mg in denselben Säuren bestimmt. Die benutzten Säuren waren Benzoesäure, Citronensäure, Essigsäure, Monochloressigsäure, Ameisensäure, Weinsäure, Schwefelsäure, Benzolsulfonsäure, HCl, Überchlorsäure u. Pyridiniumchlorid. Es wurde gefunden, daß die Diffusionskoeff. von starken Säuren durch Zusatz des Salzes größer, der von schwachen bis mittelstarken Säuren teils nicht beeinflußt, teils erhöht oder herabgesetzt wird. Vergleicht man die erhaltenen Auflsg.-Geschwindigkeiten mit den Diffusionsgeschwindigkeiten, so ist eine bemerkenswerte Übereinstimmung festzustellen. (J. Amer. chem. Soc. 59. 63—67. Jan. 1937. New York, Department of Chemistry, Washington Square College.)

Jules Garrido, Die Entwässerung des Brucits. In Übereinstimmung mit früheren Autoren wird gefunden, daß das durch die Entwässerung eines Mg(OH)<sub>2</sub>-Einkrystalls bei 500° gebildete MgO orientiert zum Mutterkrystall entsteht, u. zwar entspricht [1 1 1]<sub>MgO</sub> der [0 0 0 1]-Achse von Brucit u. ebenso [1 1 0]<sub>MgO</sub> der [1 0 1 0]-Achse. Daneben kommt eine 2. Orientierung vor, die um 180° um die c-Achse des Brucits gedreht ist. Bei der Entwässerung bei 700° findet man auf den Drehkrystall- u. Weißenbergaufnahmen Reflexe von (1 1 1), die nicht der kub. MgO-Zelle entsprechen können; diese Reflexe bleiben auch bei Entwässerung bei 1000 u. 1100°, verschwinden aber bei kurzer Erhitzung im Induktionsofen. Die Erscheinung konnte nicht weiter geklärt werden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 203. 94—95. 6/7. 1936.)

G. Jantsch und E. Wiesenberger, Zur Kenntnis der höherwertigen Verbindungen bei den seltenen Erden. II. Über das Dysprosiumoxyd. (I. vgl. C. 1932. II. 350.) Es wird untersucht, ob sich beim Dysprosium Anzeichen für die Bldg. höherer Oxyde ergeben. Die Verss. verliefen durchweg negativ. Weder beim Erhitzen mit Sauerstoff noch bei Nitrat- u. Chloratschmelzen wurde Sauerstoff aufgenommen, auch dann nicht, wenn zur Induktion etwas Terbiumoxyd beigemischt war. Daraus ergibt sich, daß in der 2. Hälfte der seltenen Erden eine geringere Neigung zur Bldg. hochwertiger Verbb. besteht als in der ersten. Dasselbe gilt bekanntlich für die zweiwertigen Verbb. (vgl. dazu G. Jantsch u. W. Klemm, C. 1934. I. 839). (Mh. Chem. 68. 394—98. Dez. 1936. Graz-Leoben, Techn. u. Montan. Hochschule.)

H. C. S. Snethlage, Uber den katalytischen Einfluß des Chromsulfates auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der Chromsäure in schwefelsauren Lösungen. (Vgl. auch C. 1937. I. 272.) Die Zers.-Geschwindigkeit von CrO<sub>3</sub> in wss. Lsgg. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beim Erwärmen wird durch Chromsulfat katalyt. beschleunigt. In verd. Säure ist der Einfl. stark positiv, er nimmt mit steigender Säurekonz. ab. Bei Erhöhung des Chromsulfatgeli. kommt man zu einem Punkt, wo weitere Zugabe ohne nennenswerten Einfl. ist. Oberhalb einer Konz. von 95% H2SO4 ergibt sich ein schwach negativer Einfluß. Vf. unterteilt die Zers. in zwei Einzelvorgange; die erste Rk. verläuft bimol. u. besteht in Zusammenstößen zwischen CrO<sub>2</sub>-Moll., während die zweite Rk. pseudomonomol. ist u. durch Zusammenstöße von CrO<sub>3</sub>-Moll. mit Moll. des Lösungsm. verursacht wird. Diese Hypothese wurde bereits zur Erklärung des Rk.-Ablaufes in chromsulfatfreien Lsgg. (vgl. l. c.) mit Erfolg angewendet. — Es werden weiterhin die Geschwindigkeitskonstanten der Rk. in Ggw. wechselnder Mengen Chromsulfat für verschied. H2SO4-Gehh. der Lsgg. mitgeteilt. Ein scharf ausgeprägtes Maximum wird bei 81% H2SO, auch bei Anwesenheit von Chromsulfat erreicht. Aus den Werten für die Konstanten kann die Zers.-Geschwindigkeit in Ggw. wechselnder Mengen von Chromsulfat berechnet werden. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55. 874—80. 15/10. 1936. Amsterdam, Univ., Histological Labor.) WEIB.

James R. Pound, Bemerkungen zu der Oxydation von Ferrosulfatlösungen. Vf. untersucht die Oxydation einer angesäuerten (0,05-mol. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) Ferrosulfatlsg. (0,1-mol. FeSO<sub>4</sub>), bei Einw. von Luft, von O<sub>2</sub>, von HNO<sub>3</sub>, von NaNO<sub>2</sub> bei Zimmertemp. u. bei erhöhten Tempp. bis herauf zum Kp. der Lsg., in Ggw. oder in Abwesenheit von Fremdsubstanzen. — Resultate: Bei Zimmertemp. wird Ferrosulfatlsg. durch Luft sowohl als durch O<sub>2</sub> nur ganz wenig oxydiert. Gute katalyt. Wrkg. in bezug auf die Oxydationsgeschwindigkeit zeigen hierbei Platinschwarz, Stickoxyde u. Aktivkohle. Eine geringe Beschleunigung der Oxydation vermögen schweflige Säure, Resorcin, Allylalkohol u. Chlorsäure zu bewirken. Mehr oder weniger rasch wird die Ferrosulfatlsg. oxydiert durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, KBrO<sub>3</sub>, KJO<sub>3</sub>, HClO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>. Der Einfl. der letzteren wird im einzelnen untersucht. Die Red. einer Fe(HI)-Lsg. erfolgt vollständig mit

unterphosphoriger Säure, mit Furfuraldehyd, mit Formalin, sowie mit K-Äthylxanthat, teilweise mit Formamid, mit Hydroxylamin, mit Schwefeljodid. Es findet also auch in Ggw. der zuletzt genannten Stoffe keinerlei Oxydation von Fe(II)-Lsg. statt. Licht hat für sich allein keinen Einfl. auf die Oxydation u. zwar gilt dies auch noch in Ggw. von HNO<sub>3</sub> oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nicht oxydierend wirken: Phenol, Pyrocatechol, Chinol, Pyrogallol, Acetanilid, Paraldehyd, Pyridin, Aceton, Benzaldehyd, Jodoform, phosphorige Säure, Ameisensäure, Perchlorsäure, Chlorwasserstoffsäure, Acetonitril, Äthylacetoacetat, Athyljodid, Harnstoff, Nitroso-\(\beta\)-naphthol, Cupferron, K-Ferricyanid, Na Thiosulfat, S. In bezug auf die spezif. katalyt. Wrkg. der HNO3 für die Oxydation der Fe(II)-Lsgg. kann Vf. die Ergebnisse von THOMAS u. WILLIAMS (vgl. C. 1921. III. 598) bestätigen. In bezug auf das Fe(II)-Sulfat ist die Rk. bimol., auf HNO3 bezogen dagegen monomolekular. Die Oxydation eines in großem Überschuß vorliegen den Anteils von FeSO4 ist proportional der Zeit. Für eine bestimmte Menge von FeSO4 ist die Oxydation, innerhalb gewisser Grenzen, unabhängig von der Oberfläche u. abhängig von dem in der Lsg. vorhandenen O. Vf. untersucht weiterhin die Oxydation von Fe(II)-Sulfatlsgg. in Ggw. von Metallen: Da die Fe(III)-Sulfatlsgg. in Ggw. von Metallen (untersucht wurden Hg, Sn, Pb, Ag, Cu, Ni) red. werden, findet auch eine Oxydation der Fe(II)-Sulfatlsgg. in Ggw. dieser Metalle nicht statt. Dagegen wirkt Pt weniger rasch reduzierend auf Fe(III)-Sulfat als katalyt. oxydierend auf Fe(II)-Sulfat, so daß in Ggw. von Pt eine Oxydation der Fc(II)-Sulfatlsgg. dann vonstatten gehen kann, wenn genügend  $O_2$  vorhanden ist. — Die Öxydation von FeSO $_4$  durch HNO $_3$  verläuft bei Zimmertemp. dann nur langsam, wenn die Konz. der Salpetersäure geringer als 0,5-n. ist. Bei höheren Säurekonzz. findet dagegen die Oxydation zu Fe(III) rasch statt. — Wird die Oxydation des Fe(II) durch NaNO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> ausgeführt, dann ist nach Vf. die Oxydationsgeschwindigkeit um so größer, je größer die vorhandene Menge NaNO<sub>2</sub> ist. Wird eine NaNO<sub>2</sub> enthaltende FeSO<sub>4</sub>-Lsg. mit überschüssigen Mengen von O<sub>2</sub> behandelt, dann gilt wahrscheinlich auch, daß die Oxydationsgeschwindigkeit proportional dem Quadrat der Konz. des FeSO<sub>4</sub> ist. — SiO<sub>2</sub> u. Glaswolle katalysieren die Oxydation von FeSO<sub>4</sub> nicht. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. Trans. 327—30. 6/11. 1936. Ballarat, Victoria, Australien, School of Mines.)

E. HOFFMANN.

Gino Scagliarini, Über die Gmelinsche Reaktion. Erwiderung an Herrn F. E. Raurich-Sas. (Vgl. C. 1931. II. 472. 1934. I. 1178.) Vf. weist auf einige Fehlschlüsse in der Arbeit von RAURICH-Sas (C. 1936. II. 1875) hin, die ihn zu Folgerungen führen, die mit den Tatsachen nicht in Einklang gebracht werden können. Für die Prodd. der GMELINSchen Rk. gilt allgemein die Formel Me' Fe' (CN) (NOS), wobei Me' Koder Na. (Gazz chim ital 66 693—95 Okt. 1936 Ferrare, Inst. f. allg Chem.) R. K. Mit

der GMELINSchen Rk. gilt allgemein die Formel Me'<sub>4</sub>Fe''(CN)<sub>5</sub>(NOS), wobei Me' = K oder Na. (Gazz. chim. ital. 66. 693—95. Okt. 1936. Ferrara, Inst. f. allg. Chem.) R.K.MÜ. J. V. Dubský und A. Langer, Farbreaktionen des Glykokolls mit Ferrichlorid. Vff. untersuchen die Verbb., die FeCl<sub>3</sub> mit NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH bildet, wenn sie auf 1 FeCl<sub>3</sub>· 64.0 in wenig W. 0,5, 1, 1,5, 2 Mole NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH cinwirken lassen. Sie erhalten, indem sie die Gemische konz. u. mit A. extrahieren, Substanzen, in denen nach den Analysenergebnissen die folgenden Verbb. vorliegen können: FeCl<sub>3</sub>· FeCl<sub>3</sub>OH·2 NH<sub>2</sub>· CH<sub>2</sub>COOH·3 H<sub>2</sub>O, F. 127°; '2 FeCl<sub>3</sub>·1 FeCl<sub>2</sub>OH·4 NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH·5 H<sub>2</sub>O, F. 174°; FeCl<sub>3</sub>·2 FeCl<sub>3</sub>OH·4 NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH·6 H<sub>2</sub>O, F. 115°; FeCl<sub>3</sub>· FeCl<sub>3</sub>OH·NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH·3 H<sub>2</sub>O, F. 110°, bei 125° Zers.; FeCl<sub>3</sub>·2 FeCl<sub>3</sub>OH·4 NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH·3 H<sub>2</sub>O, F. 112°; FeCl<sub>3</sub>·5 FeCl<sub>3</sub>OH·3 NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH·3 H<sub>2</sub>O, F. 112°; FeCl<sub>3</sub>·5 FeCl<sub>3</sub>OH·3 NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH·3 H<sub>2</sub>O, F. 173°; FeCl<sub>3</sub>·5 FeCl<sub>3</sub>OH·3 NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH·3 H<sub>2</sub>O, bei 175° Zers.; FeCl<sub>3</sub>·5 FeCl<sub>3</sub>OH·3 NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH·4 H<sub>2</sub>O, bei 175° Zers. Die Farbe dieser Substanzen liegt zwischen rot (fast schwarz) u. gelb. Sie sind alle in W. leicht lösl. u. bilden mit diesem eine rote Lösung. Mit Pyridin erhält man aus diesen Lsgg. Fällungen. Wenn 3, 4, 5 oder 6 Mole NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH auf 1 FeCl<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O kommen, erscheinen am Anfang aus den roten Lsgg. immer farblose Krystalle, in denen Glykokollchlorhydrat oder Glykokoll vorliegen. Vgl. C. 1933. 1. 1280. (Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie 8. 435—45. Okt. 1936. Brünn [Brno], Inst. f. analyt. Chem.)

J. V. Dubsky und E. Wagenhofer, Komplexe Halogensalze der Schwermetalle. (Vgl. C. 1936. I. 33.) Vff. stellen aus den Chloriden mit Basen aus HCl-Lsgg. Halogenosalze der Metalle Co, Ni, Cu, Cd, Mn, Fe, Bi u. Cr her, die abgesehen vom Cd als mehrkernige Verbb. mit der Koordinationszahl 6 formuliert werden. Hexachlorodiaquo
µ-dichlorodikobaltosalze des Chinolins und Allylamins (I). Dunkelblaue, glänzende Schuppen, hygroskop.; leicht lösl. in W. u. A., unlösl. in Ä., F. 115°, Mol.-Gew. 994. Das Allylaminsalz (ohne Krystall-W.), dunkelblaue Nadeln, ziemlich hygroskop, F. 193°,

Mol.-Gew. 670. Trichloromonoaquotetraanilin-μ-dichlorodikobaltsalz des Anilins (II). Dunkelblaue Nadeln, leicht lösl. in W. u. A., unlösl. in Ä.; bis 340° kein F., Mol.-Gew.778. Octachloro-u-dichlorodinickelosalz des Anilins (III). Hellgrün, hygroskop., leicht lösl. in A. u. W., unlösl. Ä., Mol.-Gew. 1247, kein F. Tetrachlorotetraaquo-μ-dichlorodinickelsalz des Chinolins (IV). Blaßgelb, etwas hygroskop, unlösl. Å., Mol.-Gew. 658, bis 340° kein F. Hexachloro-Cu-salz des Anilins (V), [CuCl<sub>6</sub>]H<sub>4</sub>Anilin<sub>4</sub>·2 H<sub>2</sub>O. Citronengelbe, glänzende Nadeln, nicht hygroskop, Mol.-Gew. 685, F. 202°. Heptachloroaquo-µ-di-chlorodikupfersalz des Anilins (VI). Grasgrüne glänzende Nadeln, nicht hygroskop, Mol.-Gew. 966, F. 194°. Hexachlorodiaque-μ-dichlorodikupfersalz des Anilins (VII). Konst. analog I, ohne Krystall-W.; glänzende, blaß gelbgrüne Nadeln, nicht hygroskop, Mol.-Gew. 819, F. 190°. Hexachlorodiaquo-μ-dichlorodikupfersalz des Chinolins (VIII). Konst. analog I. Orangegelbe, glänzende Tafeln mit 2 Moll. Krystall-W., die bei 86° sintern, bei 126° schmelzen. Mol.-Gew. 999. Tetrahydrat bildet blaßorange Tafeln, die bei 84° sintern u. 102° schmelzen. Tetrachlorotetraaguo-µ-dichlorodikupfersalz des Chinolins (IX). Konst. analog IV. Glänzende, braungelbe Schuppen des Dihydrats, die bei 110° sintern u. bei 140° geschmolzen sind. Mol.-Gew. 707. Hexaanilinhydrochloridkupfersalz, [Cu(ClHAnilin), Cl2. 2 H2O (X). Glänzende, eitronengelbe Nadeln. Nicht hygroskop. Mol.-Gew. 942, F. 206°. Tetrachlorocadmiumsalze des Chinolins und Anilins, [CdCl4]H2Chinolin2 (XI). Weiße, glänzende Schuppen, leicht lösl. in W. u. A., unlösl. Ä., beginnt bei 170° zu sintern, F. ca. 235°. Das analoge Anilinsalz ist weißen and the state of the u. sublimiert ohne zu schmelzen. Heptachloroaguo- $\mu$ -dichlorodimangansalz des Anilins (XII). Konst. analog VI. Weiße, feine Krystalle, nicht hygroskop, leicht lösl. in W. u. A., unlösl. A., Mol.-Gew. 989, kein F. Hexachlorodiaguo- $\mu$ -dichlorodimangansalz des Chinolins (XIII). Konst. analog I. Weiße bis blaßgelbe Krystalle, ziemlich hygroskop,

$$\begin{bmatrix} \text{Cl}_3 & \text{Co} & \text{Cl} \\ \text{H}_2\text{O} & \text{Co} & \text{Cl} \\ \text{Cl} & \text{Ni} & \text{Cl}_4 \end{bmatrix} \text{H}_4 \text{Chin}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O} \begin{bmatrix} \text{Cl}_3 & \text{Co} & \text{Cl} \\ \text{H}_2\text{O} & \text{Co} & \text{Cl} \end{bmatrix} \text{Co} \begin{bmatrix} \text{Cl}_3 & \text{Co} & \text{Cl} \\ \text{H}_2\text{O} & \text{Co} & \text{Cl} \end{bmatrix} \text{Co} \begin{bmatrix} \text{Cl}_3 & \text{Co} & \text{Cl} \\ \text{H}_2\text{O} & \text{Co} & \text{Cl} \end{bmatrix} \text{Co} \begin{bmatrix} \text{Cl}_4 & \text{Co} & \text{Cl} \\ \text{Cl} & \text{Co} & \text{Cl} \end{bmatrix} \text{Hanilin}_4 \end{bmatrix} \text{HAnilin}_5 \text{ 2 H}_2\text{O} \\ \begin{bmatrix} \text{Cl}_4 & \text{Ni} & \text{Cl} \\ \text{Cl} & \text{Cl}_4 & \text{Cl} \end{bmatrix} \text{H}_5 \text{Anilin}_5 \text{ 2 H}_2\text{O} \\ \begin{bmatrix} \text{Cl}_2 & \text{Cl} & \text{Cl} \\ \text{Cl} & \text{Cl}_4 & \text{Cl} \end{bmatrix} \text{H}_5 \text{Anilin}_5 \text{ 2 H}_2\text{O} \\ \begin{bmatrix} \text{Cl}_4 & \text{Cl} & \text{Cl} \\ \text{Cl} & \text{Cl} & \text{Cl}_4 \end{bmatrix} \text{H}_5 \text{Chin}_4 \\ \end{bmatrix} \text{H}_4 \text{Chin}_4 \\ \text{XIV} \\ \end{bmatrix}$$

F. 108—109°, Mol.-Gew. 986. Octachloro-µ-dichlorodieisensalz des Chinolins (XIV). Citronengelbe Krystalle, wenig hygroskop, Mol.-Gew. 986, F. 90°. Hexaanilinchlorhydratferrichlorid, [Fe(ClHAnilin), Cl] (XV). Goldgelbe, nadelförmige Krystalle, leicht lösl. in W. u. A., unlösl. Ä., kaum hygroskop, 156° Sinterung, F. 160°, Mol.-Gew. 939. 10St. In W. u. A., unlost. A., kaum hygroskop, 100° Sinterung, F. 100°, Mol.-Gew. 303-Octachloro-μ-dichlorodiwismutsalz des Chinolins (XVI). Konst. analog XIV. Weiß, nicht hygroskop, bei 203° Sinterung, F. 207°, Mol.-Gew. 1292. Chloropentaanilinchlor-hydratwismutchlorid [BiCl(ClHAnilin)<sub>5</sub>]Cl<sub>2</sub>·5 H<sub>2</sub>O (XVII). Bräunlich, nicht hygroskop, bei 177° Sinterung, F. 187°, Mol.-Gew. 1053. Octachloro-μ-dichlorodichromisalz des Chinolins (XVIII). Konst. analog XIV mit 12 Moll. Krystall-Wasser. Hellgrüne Nadeln nicht hygroskop, F. 101°. Mol.-Gew. 1196. Chloropentaanilinchlorhydratchromichlorid, [Crcl(ClHAnilin)<sub>5</sub>]Cl<sub>2</sub>·7 H<sub>2</sub>O (XIX). Hellgrüne Nadeln, kein F., Mol.-Gew. 927. Hexanilin harburdustalbromichlorid. [CrcClHAnilin)<sub>5</sub>]Cl<sub>2</sub>·5 H<sub>2</sub>O (XX). anilinchlorhydratchromichlorid [Cr(ClHAnilin)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>·5 H<sub>2</sub>O (XX). Blaßgrüne Nadeln, ohne F., Mol.-Gew. 1112. Enneaanilinhydrochloridchromichlorid, [Cr(ClHAnilin)<sub>9</sub>]Cl<sub>3</sub>· 14 H<sub>2</sub>O (XXI). Blaßgrüne, glänzende Schuppen, kein F., Mol.-Gew. 1566. (Z. anorg. allg. Chem. 230. 112-22. 19/12. 1936. Brünn [Brno], MASARYK-Univ., Inst. f. analyt. Chemie.)

Guido Sartori, Polarographische Untersuchung der komplexen Cyanide von Nickel und Kobalt. (Vgl. C. 1934. II. 190.) Aus polarograph. Messungen an NiCl<sub>2</sub>- u. CoCl<sub>2</sub>-Lsgg. (je 1 cem  $^{1}/_{10}$ -mol. Lsg.) unter Zusatz von 5—10 cem  $^{1}/_{10}$ -n. KCN-Lsg. ergibt sieh, daß als wahrscheinlichste Komplexe vorliegen:  $K_{2}$ Ni(CN)<sub>4</sub> mit einer mittleren Komplexitätskonstanten  $K=3,45\cdot10^{-16}$  u.  $K_{4}$ Co(CN)<sub>6</sub> mit  $K=8,05\cdot10^{-20}$ . (Gazz. chim. ital. 66. 688—92. Okt. 1936. Rom, Univ., Chem. Inst.) R. K. MÜLLER.

G. Jantsch und E. Schuster, Über die Bestimmung der Löslichkeit von Mercuro-oxalat. Die Löslichkeit wurde zunächst durch Best. des elektr. Leitvermögens ermittelt. Sie ergab sich so zu 2,5 mg/l bei 18°. Für genauere Bestimmungen wurde die Menge des in Lsg. gegangenen Hg nach der Meth. von A. STOCK u. H. LUX (C. 1931. I. 3491) analyt. bestimmt. Für 18,0° ergab sieh 2,61 ± 0,05 mg Hg<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O in 1000 ccm.

Die Löslichkeit nimmt mit der Temp. sehr stark zu. So beträgt sie z. B. bei 40,2° 9,50 ± 0,05 mg/l. (Mh. Chem. 68. 399—402. Dez. 1936. Graz-Leoben, Techn. u. Montan. Hochschule.)

Livio Cambi und Giuseppe Giulio Monselise, Über die Sulfosilicate. I. Cuprosulfosilicate. (Vgl. R. Ist. lombardo Sci. Lettere, Rend. 15 [1912]. II. 183.) Bei der Unters. des Syst. SiS<sub>2</sub>·Cu<sub>2</sub>S nach der Meth. der therm. Analyse ergibt sich die Existenz einer Verb. 4 Cu<sub>2</sub>S·SiS<sub>2</sub>, die in inerter Atmosphäre bei Tempp. über 1200° Zers. unter Verflüchtigung von SiS<sub>2</sub> erleidet, in der Kälte aber sehr beständig ist u. auch der Einw. von W. u. verd. Säuren widersteht. Bei hohen Tempp. läßt sich tetraedr. Struktur feststellen, während die röntgenograph. Analyse, offenbar infolge von Umwandlungen bei niedriger Temp., einen anderen Aufbau von geringer Symmetrie erkennen läßt. Die Verb. ist analog dem früher dargestellten 4 Ag<sub>2</sub>S·SiS<sub>2</sub> u. dem Argyrodit 4 Ag<sub>2</sub>S·GeS<sub>2</sub>. Der F. der Verb. wird zu 1195° bestimmt, die D. 554 zu 4,975. (Gazz. chim. ital. 66. 696 bis 700. Okt. 1936. Mailand, Univ., Inst. f. techn. Chemie.)

Dean S. Hubbell, Die Bildung von Atakamit bei der Vermischung von Kupferpulver mit Magnesiumoxychloridverbindungen. Es wurde röntgenograph. nachgewiesen,
daß Magnesiumoxychloridzement mit Cu-Pulver reagiert unter Bldg. von Atakamit.
Zum Nachw. wurden außerdem Aufnahmen von natürlichem Atakamit u. Cuprioxychlorid hergestellt. (J. Amer. chem. Soc. 59. 215—16. Jan. 1937. Pittsburgh, Mellon
Institute.)

Adolfo Ferrari und Zelmira Ciccioli, Untersuchungen über die Hexabismutonitrite. (Vgl. C. 1936. II. 446.) Die einfachen Bismutonitrite X<sub>3</sub>[Bi(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] (X = K, Rb, Cs, Tl) sind ziemlich leicht lösl. u. daher schwer rein darstellbar. Vff. beschreiben die erhaltenen Präpp. u. teilen die Analysen mit. — Weniger lösl. sind die Li enthaltenden Doppelsalze, die als hellgelbe Pulver erhalten werden. Vff. beschreiben Darst. u. Analyse von X<sub>2</sub>Li[Bi(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] (X = K, Rb, Cs, NH<sub>4</sub>, Tl). Ähnlich sind die Bismutonitrite mit Na analoger Zusammensetzung. — Durch Zusatz von entsprechenden Nitriten zu der Lsg. von Na<sub>2</sub>Ag[Bi(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] werden die Ag-Bismutonitrite mit K, Rb, Cs, NH<sub>4</sub> u. Tl dargestellt, die orangegelb gefärbt sind u. am Licht leicht schwarz werden. — Die röntgenograph. Unters. zeigt, daß die gemischten Co- u. Bi-Nitrite große krystallograph. Ähnlichkeit aufweisen u. bis auf die Substitution des dreiwertigen Metalls fast ident. Gitter liefern. Analogien bestehen auch in Farbe u. Löslichkeit. Durch die Gitterstruktur wird auch die Auffassung der Verbb. nach der Formel X<sub>2</sub>Y[Bi(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] bestätigt u. die von BALL u. ABRAM (J. chem. Soc. [London] 103 [1913]. 2110) angenommene Formulierung Cs<sub>3</sub>Bi(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>·Bi(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> u. Tl<sub>3</sub>Bi(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>·TINO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O widerlegt. Das in den Verbb. enthaltene W. ist zeolith. gebunden. — Die Unters. der Vollakremente von NO<sub>2</sub> in den Bismutonitriten (Mittelwert: 23,5) zeigt, daß die Affinität der NO<sub>2</sub>-Gruppen für Bi geringer ist als die für Co. — Die Verss. zur Darst. der Bismutonitrite von Pb u. Ba. von denen Co-Nitrite erhalten werden konnten, sind fehlgeschlagen. (Gazz. chim. ital. 66. 581—90. Sept. 1936. Mailand, Univ., Inst. f. allg. u. physikal. Chemic.)

Fernand Gallais, Über die Konstitution von Lösungen von Kaliumjodwismutaten. Es wurde das magnet. Drehungsvermögen untersucht 1. von äquimol. Gemischen von  $KJ+Bi_2O_3$  in HCl bei verschied. Konzz. u. 2. von nicht äquimol. Lsgg. in Essigsäure u. Salpetersäure. Die Verss. ergaben, daß der in der Lsg. vorherrschende Anionenkomplex der Formel  $(BiJ_6)^{3-}$  oder  $(BiJ_7)^{-4}$  entspricht. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln ließ sich nicht treffen. Bekannte Verbb. dieses Typs sind  $(\text{Co}(N\text{H}_3)_6)\text{J}_3\cdot\text{BiJ}_3\cdot\text{$ 

Henri Moureu und Clement H. Hamblet, Die Ammonolyse von Tantalpentachlorid. Vff. haben durch Erhitzen von Tantaltrichlordiamid  $Ta(NH_2)_2Cl_3$  im trockenen Ammoniakstrom auf 1180° (vgl. C. 1937. I. 1114) das Tantalnitrid TaN erhalten. In der vorliegenden Arbeit wird über neue Verss. über die therm. Zers. des  $Ta(NH_2)_2Cl_3$  berichtet. Erhitzt man das Amid im trockenen Ammoniakstrom auf 650—670°, so wurde ein rotes Prod., das sich analyt. als das Nitrid  $Ta_3N_5$  crwies, erhalten. Seine D. ist 8,5; es ist schwach diamagnet. u. ergibt ein Pulverdiagramm, das von dem des TaN verschieden ist. Durch weiteres Erhitzen auf 1190° geht das  $Ta_3N_5$  in TaN über. Wird das Diamid im Vakuum auf etwa 650—670° erhitzt, so bildet sich als Hauptprod. ebenfalls  $Ta_3N_5$  mit einem kleinen Anteil TaN; außerdem bildete sich eine flüchtige Tantalverb., deren Zus. nicht festgestellt werden konnte. — Es wurde außerdem die

magnet. Konstante von TaCl<sub>5</sub> bestimmt, u. zwar zu  $-0.231 \pm 0.002 \times 10^{-6}$ . (J. Amer. chem. Soc. 59. 33-40. Jan. 1937. Collège de France, Labor. de Chimie Minérale.) GOTTF.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

P. J. Holmquist, Über die sogenannten hohlen Kanäle in Kalkspat. Unterss. an Kalkspat über das Wesen der zuerst von Rose beschriebenen sog. "hohlen Kanäle" führten zu dem Ergebnis, daß keine hohlen Kanäle zweiter Art zu beobachten waren. Vf. bezeichnet sie als Kreuzgleitungsfasern. Sie bestehen aus einer opaken, weißen Substanz u. sind sicher durch Zerquetschung der kryst. Kalkspatsubstanz entstanden, die in dem Wege von zwei Schiebungen nach —  $^1/_2$  R gelegen ist. Ferner kann ausgesagt werden, daß in dem untersuchten Krystall in keinem Fall die Schiebungen gleichzeitig eingetroffen sind. (Ark. Kem. Mineral. Geol. Ser. A 12. Nr. 10. 16 Seiten.

Ladislav Smolík, Über kugelartige Eiseneinschlüsse in den tschechoslowakischen Böden. Unters. der kugeligen rostfarbigen Einschlüsse, welche hauptsächlich in Podsolböden vorkommen. Zus. eines solchen Einschlusses (I) u. des benachbarten Bodens (II): SiO<sub>2</sub> I 68,47, II 59,26%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> I 17,87, II 12,63%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> I 6,68, II 3,84%; TiO<sub>2</sub> I 0,42, II 0,1%; Ca I 1,68, II 1,76%; Mg I 0,92, II 0,63%; P I 0,31, II 0,136%. Die Menge dieser Einschlüsse nimmt zu mit der Tiefe, um bei einer bestimmten Tiefe des Bodens plötzlich abzunehmen. Ihr Durchmesser beträgt meist etwa 10 mm; der größte hatte einen Durchmesser von 26 mm. Was die Textur der Einschlüsse anbelangt, so scheinen sie durch ein schweres Material zementiert zu sein. In den Einschlüssen sind Fe,Ti, Al u. Pangereichert. (Sborník českoslov. Akad. Zemědělské 11. 413—19. 1936.) Schönf.

Arthur S. King, Eine spektroskopische Untersuchung von Meteoriten. Mit einem 15-Fuß-Konkavgitter in 2. Ordnung werden Aufnahmen von 13 Meteoriten gemacht. 32 Elemente konnten nachgewiesen werden. Nur die Hälfte dieser Elemente war durch chem. u. mineralog. Analysen gefunden worden. Die Schätzung der Häufigkeit der Elemente auf Grund der spektroskop. Unters. stimmt recht gut mit den Angaben aus der chem. Analyse von NODDACK überein. (Astrophysic. J. 84. 507—16. Dez. 1936. Washington, Carnegie Inst., Mount Wilson Observatory.) GÖSSLER.

## D. Organische Chemie.

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

C. Weygand, Über eine mögliche Deutung der natürlichen Polymorphensysteme. (Vgl. C. 1936. I. 739.) Es wird folgende Arbeitshypothese zur Deutung der natürlichen Polymorphensysteme an einigen Beispielen der organ. Chemie diskutiert: Variante, einander morpholog. ähnliche Modifikationen der gleichen Substanz unterscheiden sich wesentlich im Assoziationsgrad, haben aber gleichen oder ähnlichen Assoziationstypus. Divergente Modifikationen, die zur selben Formengruppe gehören, sich also im F. wenig unterscheiden, mögen etwa gleichen Assoziationsgrad, aber verschied. Assoziationstypus besitzen. (Z. ges. Naturwiss., Naturphilos., Gesch. Naturwiss. Med. 2. 404-08. Jan. 1937. Leipzig.)

K. Hess und J. Gundermann, Zur Frage der Struktur der Wasserhülle bei Micellen organischer Kolloide. Nach KOLKMEIJER, HEYN u. FAVEJER enthalten die Röntgendiagramme von wasserhaltiger Cellulose u. Stärke Linien, die darauf deuten, daß die W.-Hülle der Micellen die Struktur des Eises besitzt. Vff. prüfen diese Ansicht durch Aufnahme von Röntgendiagrammen von trockener u. feuchter Cellulosefaser. Durch den Vgl. der & Werte von Eis, natürlicher Cellulose u. Hydratcellulose zeigen sie, daß die teilweise angenäherte Übereinstimmung der Linien auf Zufall beruht. Weiter weisen sie darauf hin, daß zur Ausbldg. von Röntgeninterferenzen mehrere Mol.-Schichten W. um die Micelle erforderlich sind, bereits aber eine monomol. Schicht einem Geh. von 7% W. entspricht. (Z. physik. Chem. Abt. B 34. 151—57. Nov. 1936. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst.)

A. M. Berkenheim und R. S. Liwschitz, Experimentaluntersuchungen auf dem Gebiete der Anwendung der Elektronentheorie in der Chemie der organischen Verbindungen. VIII. Elektroisomere o-Toluidine und ihre Abkömmlinge. (VII. vgl. C. 1935. I. 2794.) Auf Grund allg. Überlegungen über die asymm. Verteilung der Elektronen bei der Verb.-Bldg. aus Elementen werden diejenigen Atome, die ihre Elektronen abgegeben haben, als positive, diejenigen, die sie aufgenommen haben als negative "Ionen" bezeichnet. Die Zahl der abgegebenen Elektronen wird durch Punkte, die der aufgenommenen durch Striche gekennzeichnet. Zum Beweis, daß zwei elektroisomere o-Toluidine (I u. II) existieren, werden folgende Verss, angeführt. Das aus reinem

o-Holutaine (I u. II) existeren, werden folgende verst, angefuntt. Das aus reinem c''''-c''''H, o-Toluidin erhaltene Acetyltoluidin liefert bei der Nitrierung ein Gemisch von Acetylnitrotoluidinen, aus dem nach der Verseifung 81% 1,2,4-Nitrotoluidin (III) u. 19% 1,2,5-Ni-

trotoluidin (IV) isoliert werden konnten. Durch Diazotierung der Nitramine u. Red. mit Stannit wurde aus III p-Nitrotoluol u. aus IV m-Nitrotoluol neben etwas o-Nitrotoluol erhalten. Die Oxydation der Acetylderivv. von III u. IV mittels KMnO<sub>4</sub> lieferte Acetonitroanthranilsäuren, die sich zu 1,2,4-Nitroanthranilsäure u. 1,2,5-Nitroanthranilsäure verseifen ließen. Die Decarboxylierung beider Säuren führte zu den entsprechenden Nitranilinen, die als Acetylderivv. identifiziert wurden. Weitere Einzelheiten im Original. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 1025—38. 1936.)

BERSIN.

A. M. Berkenheim, Untersuchungen auf dem Gebiete der Chemie der Antimalariamittel. I. Antimalariamittel vom Standpunkt der Elektronenanordnung ihrer Moleküle. Ebenso wie die Erkenntnis von der Wirksamkeit bestimmter Gruppen im Cocain zur Synth. künstlicher Lokalanästhetica führte, sollte die Möglichkeit zum Aufbau der dem Chinin (I) analogen Antimalariamittel gegeben sein. Auf Grund eines Vgl. der Elektronenanordnung (vgl. vorst. Ref.) bei I u. beim Plasmochin (II) werden folgende Überlegungen angestellt. Die typ. "Ionen" beider Verbb. sind diejenigen des C''', neben denen die negativen Gruppen —O"H u. N'"H< stehen, sowie die Methoxylgruppe —O"C""H<sub>3</sub>. Das sind die labilen Stellen des Mol., die für die tox. bzw. antiplasmod. Wrkg. verantwortlich sind. Es wird angenommen, daß im Organismus die Gruppe —C'''—N'"H von II zu —C''''—O''H verseift wird u. das gebildete, als antispermicid bekannte 6-Methoxy-8-oxychinolin (III) die eigentliche akt. Verb. darstellt, indem Oxydoredd. mit Zellbestandteilen des Mikroorganismus hervorgerufen werden. Das Verhältnis der dosis curativa zur dosis tolerata wird vermutlich von der Geschwindigkeit der Verseifung der in die Zelle eindringenden geringen Mengen II abhängen. Es ist auch eine andere Verknüpfung mit der Seitenkette denkbar; Verss. mit einem durch Verätherung von III mit dem Alkohol IV erhaltenen Prod. werden angekündigt. Auf

Grund der Elektronentheorie des Vf. läßt sich die geringere (größere) Wirksamkeit einer Seitenkette mit 4 (3) Methylengruppen erklären. Ebenso wie das "Ion" C"" in Stellung 8 sollte auch das C"" in Stellung 6 mit der Methoxylgruppe wirken; die letztere wird vermutlich ebenfalls verseift. Ersatz von CH<sub>3</sub> durch C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> erschwert die Verseifung; die freie HO-Gruppe wirkt zu tonsieh. Da der Chinolinring, wie das Beispiel des Atebrins zeigt, für die Antimalariawrkg. nicht ausschlaggebend ist, soll sein Ersatz durch den Carbazol-, Indol-, Isochinolinring u. a. versucht werden, möglichst ohne die relative Stellung der Substituenten zu ändern (vgl. auch C. 1937. I. 2595). (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 1039—42. 1936.)

BERSIN.

J. M. Pauschkin, Energie der Kohlenstoffatome und Reaktionsfähigkeit organischer

J. M. Pauschkin, Energie der Kohlenstoffatome und Reaktionsfähigkeit organischer Moleküle. Es wird der Vers. einer Verknüpfung des aus opt. u. thermochem. Daten bekannten Energievorrats der C-Atome organ. Verbb. mit der Rk.-Geschwindigkeit

angestellt. Dabei ergibt sich, daß in gesätt. cycl. u. acycl. KW-stoffen einer höheren Energie des C-Atoms eine größere Beweglichkeit seiner Substituenten entspricht. Die Rk.-Fähigkeit der Olefine bei Anlagerungsrkk. steigt mit steigendem Energiegeh. der C-Atome an der Doppelbindung. Bei Additionsrkk. der Olefine u. niederer Ringsysteme tritt zum C-Atom mit der größeren Energie derjenige Mol.-Teil, der zumeist am leichtesten mit KW-stoffen reagiert, so daß sich folgende Reihe ergibt: -O-> -Cl>-Br>-J>-H. Die Methylengruppen in cycl. u. acycl. KW-stoffen unterscheiden sich energet. um 114/ncH<sub>2</sub> cal, obwohl formal in beiden Fällen für jede CH<sub>2</sub>-Gruppe bei der Verbrennung 156—158 cal abgegeben werden. Die erhöhte Rk.-Fähigkeit der Cycloparaffine ist eine Folge des großen Energieüberschusses (114 cal) der cycl. Molekel. Zahlreiche Beispiele im Original. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 1133—43.

BERSIN.

Albert Sherman, Oscar T. Quimby und Richard O. Sutherland, Theoretische Betrachtungen, betreffend die Reaktionen zwischen Äthylen und den Halogenen sowie ihre Produkte. Nach der bereits von Sherman u. Sun (C. 1934. II. 899) auf die Rk.  $C_2H_4 + X_2 \rightleftharpoons XH_2C - CH_2X$  (X = Cl, Br oder J) angewendeten halbempir.  $H_2C = CH_2 + X_3 \rightleftharpoons XH_3C - CH_3X$  Meth. von Eyring werden die Akti-

 Meth. von Eyring werden die Aktivierungsenergien für die nebenst. 12 Rkk. berechnet. Gleichzeitig wird eine analoge Berechnung von Sun mit anderen Morse-Konstanten wiederholt, aber ein nur wenig abweichendes Ergebnis erhalten. Die zur Konstruk-

tion der Morse-Kurven verwendeten Konstanten (Kernabstände, Schwingungsfrequenzen, Dissoziationsenergien) der verschied. Bindungen H—Cl, H—C, C—C usw. sind teils in der vorliegenden Arbeit, teils in der Arbeit von Sherman u. Sun (l. c.) zusammengestellt. Die so berechneten Aktivierungsenergien (nach Arrhenius definiert) u. Wärmetönungen der Rkk.

 $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2+\text{X}_2 \rightleftharpoons \text{X}\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{X}; \ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2+\text{X}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}=\text{CH}\text{X}+\text{HX}; \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}\text{X}+\text{HX} \rightleftharpoons \text{X}\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{X}; \ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2+\text{X} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{X}; \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{X}+\text{X}_2 \rightleftharpoons \text{X}\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{X}+\text{X}; \ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2+\text{X} \rightleftharpoons \text{HC}=\text{CH}_2+\text{HX}; \\ \text{HC}=\text{CH}_2+\text{X}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}=\text{CH}\text{X}+\text{X}; \ \text{X}\text{H}_2\text{C}-\text{CH}\text{X}+\text{HX} \rightleftharpoons \text{X}\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{X}+\text{X} \end{array}$ 

werden unter bestimmten Annahmen über die Rk.-Mechanismen zur Berechnung der Aktivierungsenergien der übrigen angegebenen Rkk. benutzt. Hieraus ergeben sich folgende Schlüsse über den wahrscheinlichen Rk.-Verlauf: 1. Bei der Addition von Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> oder J<sub>2</sub> an C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> entsteht eher 1,2-Dihalogenäthan als ein Vinyloder Äthylidenderiv. 2. Die Addition von HCl u. HBr an die entsprechenden Vinyle ist wahrscheinlicher als die Bldg. von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + Halogen, während für HJ beide Rk.-Möglichkeiten realisiert sein müßten. 3. Die symm. Dihalogenderivv. u. Äthylidenverbb. von Br<sub>2</sub> u. J<sub>2</sub> zers. sich zu C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + Halogen, während sich 1,2-Dichloräthan u. Äthylidenchlorid zu Vinylchlorid u. HCl zersetzen. 4. Bei der Mehrzahl der betrachteten Rkk. sind Mechanismen mit freien Radikalen etwas wahrscheinlicher als die entsprechenden uni- oder bimol. Reaktionen. (J. chem. Physics 4. 732—40. Nov. 1936. Madison, Wise., Univ. of Wiseonsin.)

M. Kabatschnik, Zur Frage nach dem Mechanismus der Reaktion des Pyridins und seiner Derivale mit den Alkalimetallamiden. Bei der Einw. von NaNH₂ auf Pyridinbasen findet nicht allein eine Amidierung (Rk. I), sondern stets u. bisweilen überwiegend auch eine Kondensation (Rk. II) unter Bldg. höhermol. Prodd. statt. Vf. zeigt, daß das von Ziegler u. Zeiser (C. 1930. II. 1376. 1931. I. 1616) für den Mechanismus der Rk. I gegebene Schema sich dem Wesen nach auch zur Deutung der Rk. II heranziehen läßt, u. entwickelt, gestützt auf bisher darüber bekannt gewordenes experimentelles Material u. die eigene Beobachtung, daß Rk. II immer begleitet ist vom Auftreten freien NH₃, folgende Auffassung der Gesamtreaktion. Bei der Einw. von NaNH₂ auf Pyridin- u. ähnliche Basen erfolgt eine Addition des NaNH₂ an die N=C-Doppelbindung mit nachfolgender Entstehung einer Aminoverb. (Rk. I). Gleichzeitig wird in der Base ein H-Atom des Kernes oder einer evtl. vorhandenen α-ständigen CH₃-Gruppe durch ein Atom des Alkalimetalls unter Bldg. von NH₃ ersetzt. Die so entstaudene Na- bzw. K-Verb. reagiert mit einem zweiten Mol. der Base wie eine metallorgan. Verb., indem sie sich an die N=C-Doppelbindung anlagert

1937. I.

unter Bldg. von Dihydrodipyridylen u. weiterhin Dipyridylen bzw. unter Bldg. von Dihydrodipyridylmethanen oder Dipyridylmethanen (Rk. II). Es hängt von der Natur der Base u. den Rk.-Bedingungen ab, ob Rk. I oder Rk. II dominiert. (Bull. Acad. Sci. URSS [russ.: Iswestija Akademii Nauk SSSR] [7] 1935. 971—76. Akad. d. Wiss. d. U. d. S. S. R.)

B. V. Aivazov und M. B. Neumann, Kalte Flammen in Gemischen von Pentanund Sauerstoff. Vff. untersuchen kalte Flammen u. die Kinetik bei der Pentanoxydation. Die Pentan-O2-Gemische werden in ein im elektr. Ofen erhitztes Glasoder Quarzrohr strömen gelassen. Die Ausbldg. der kalten Flamme wird durch ein Fenster beobachtet u. der Verlauf der Rk. durch ein Membranmanometer registriert. 1. Kinetik der Bldg. der kalten Flammen: Der Druckverlauf bei der langsamen Oxydation von Pentan (1 Mol Pentan mit 2, 4 u. 8 Mol O2) wird eingehend beschrieben u. kurvenmäßig dargestellt. Die kalte Flamme hat eine Induktionsperiode von einigen Sek., deren Dauer mit wachsendem Druck abnimmt, sie entsteht immer an der heißesten Stelle des Rk.-Rohres u. pflanzt sich mit einer konstanten Geschwindigkeit von 10 cm/Sek. fort. Höherer Pentangeh. des Rk.-Gemisches verkürzt die Induktionsperiode. Wenn die Flamme in der Mitte des Rk.-Rohres entsteht, teilt sie sich in 2 Fronten, die sich gleichzeitig nach entgegengesetzter Richtung fortpflanzen. Die Fronttemp. der kalten Flamme läßt sich annähernd abschätzen, sie liegt etwa 200-250° höher als die Temp. der Wand des Rk.-Gefäßes, was in Übereinstimmung steht mit den direkt gemessenen Werten von SKALOV (unveröffentlicht) an Äther-02-Gemischen. Nach dem Erlöschen der kalten Flamme setzt eine verhältnismäßig rasche Rk. mit ständig abnehmender Geschwindigkeit ein, deren scheinbare Ordnung zwischen 0 u. 1 liegt. Diese Rk. ist offenbar auf die durch die Rk.-Prodd. katalysierte Oxydation des KW-stoffs zurückzuführen. Die beschriebenen Rkk. sind nur in solchen Rk.-Gefäßen reproduzierbar, in denen vorher mehrere Rkk. ausgeführt worden sind. Qualitative u. quantitative mikroanalyt. Unterss. der Rk.-Prodd. werden während der einzelnen Stadien der Rk. ausgeführt u. es ergibt sich, daß in der kalten Pentanflamme große Mengen von Aldehyden u. Peroxyden gebildet werden, während nur verhältnismäßig geringe Mengen CO u. CO<sub>2</sub> entstehen. Die analyt. Resultate widersprechen der Hydroxylierungstheorie u. sprechen für die Peroxydtheorie. 2. Das Gebiet der kalten Flammen: Die kalten Flammen treten nur oberhalb eines bestimmten krit. Druckes auf, dessen Höhe von der Temp. u. von der Wandbeschaffenheit abhängig ist. Für das Gemisch  $C_5H_{12}+4$   $O_2$  u. einen Gefäßdurchmesser von 20 mm hat für Glas u. Quarz der krit. Grenzdruck p in mm bei verschied. Tempp. folgende Werte:

3040 Temp. 3200 330° 3400 370° 400° 430° 450° p (Quarz) 300 175 140 115 85 100 130 140 300 212 170 100 110 130

Die von SEMENOFF (Chain Reactions, Oxford Press 1935) gefundene Beziehung zwischen dem Gefäßdurchmesser u. dem krit. Druck ist für kleine Durchmesser annähernd erfüllt. Die Pentankonz. des Gasgemisches ist prakt. ohne Einfl. auf den Grenzdruck. 3. Die Rk. außerhalbdes Gebietes derkalten Flamme: Unterhalb des Druckes, bei dem die kalte Flamme entsteht, findet in dem C5H12 + 4 O4-Gemisch eine langsame autokatalyt. Rk. statt. In den Rk.-Prodd. lassen sich Aldehyde nachweisen. Die Geschwindigkeit dieser Rk. nimmt mit steigendem Druck zu u. Vff. nehmen an, daß der Übergang der Rk. in die kalte Flamme in dem Augenblick stattfindet, in dem die Rk.-Prodd. (Peroxyde u. Aldchyde) eine gewisse krit. Konz. erreichen. Aus kinet. Verss. mit  $C_5H_{12}+4$   $O_2$ - u.  $C_5H_{12}+8$   $O_2$ - Gemischen außerhalb des Gebiets der kalten Flamme bei etwa 500° sehließen Vff., daß der Mechanismus der Pentanoxydation bei niedrigen Tempp. verschied, ist von dem bei höheren Temperaturen. 4. Der Einfl. der Temp. auf die Geschwindigkeit der Pentano x y d a t i o n: Die Geschwindigkeit der Rk. in einem  $C_5H_{12}+4\,O_2$ -Gemisch wächst anfangs mit steigender Temp., hat aber im Temp.-Bereich 360—480° bei allen untersuchten Drucken einen negativen Temp.-Koeffizienten. Auch für  $C_5H_{12}+8\,O_2$ -Gemische lassen sich bei Drucken zwischen 150—200 mm Temp.-Gebiete foststellen, in denen die Rk.-Geschwindigkeit mit steigender Temp. abnimmt. - Die Ergebnisse werden eingehend diskutiert. (Acta physicochim. URSS 4. 575-606. 1936. Leningrad, Inst. of Chem. Physics, Labor. of Hydrocarbon Oxidation.)

B. Aivazov und M. Neumann, Induktionsperiode der kalten Flammen in Pentan-Sauerstoffgemischen. Vff. untersuchen im Anschluß an die vorst. referierte Arbeit

die Abhängigkeit der Induktionsperiode der kalten Flamme in Pentan-O<sub>2</sub>-Gemischen von der Temp., dem Druck, dem Gefäßdurchmesser, der Zus. des Gasgemisches u. den Beimengungen anderer Gase (N<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, Acetaldehyd). Die Meth. ist im wesentlichen dieselbe wie die in der früheren Arbeit beschriebene. Lange Induktionsperioden wurden mit der Stoppuhr gemessen, Induktionsperioden von weniger als 10 Sek. wurden aus den mit einem Membranmanometer u. Photoregistrator aufgenommenen Druckänderungskurven bestimmt. Temp.-Erhöhung verkürzt die Induktionsperiode z. Im Gemisch  $C_5H_{12}+4$   $O_2$  wird  $\tau$  bei einem Anfangsdruck von 200 mm von 140 Sek. bei 325° auf 0,15 Sek. bei 375° herabgesetzt. Die Resultate lassen sich auch bei Verwendung von Butan oder Pseudobutylen durch dieselbe empir. Formel darstellen. Für das Gemisch  $C_5H_{12}+4$   $O_2$  u. bei einer Temp. von 350° fällt  $\tau$  von 36,4 Sek. bei 120 mm Druck auf 1,1 Sek. bei 240 mm Druck. Auch Erhöhung des Pentangeh. u. des Gefäßdurchmessers verkürzt 7. Bei Butan-O2-Gemischen, die sich analog wie Pentan-O2-Gemische verhalten, wird 7 durch N2-Beimengungen herabgesetzt u. das Gebiet der kalten Flamme erweitert. In der gleichen Weise wirken Zusätze von CH3CHO zu Pentan- $O_2$ -Gemischen. Werden einem  $C_5H_{12}+2\ O_2$ -Gemisch nur  $0,004^0/_0\ NO_2$  zugesetzt, so wird das Gebiet der kalten Flamme merklich erweitert. Ein weiterer  $N\ddot{O}_2$ -Zusatz wirkt gleichsinnig, jedoch viel schwächer.  $\tau$  wird durch das  $NO_2$  verringert. In der Diskussion der Ergebnisse wird eine Theorie für die Entstehung der kalten Flamme aufgestellt u., unter Modifizierung der Vorstellungen von MONDAIN-MONVAL u. QUANQUIN (C. 1931. II. 2681) u. von UBBELOHDE u. Mitarbeitern (C. 1935. II. 465. 2609. 1936. I. 2729) ein Rk.-Mechanismus angegeben. (Z. physik. Chem. Abt. B 33. 349-67. Sept. 1936. Leningrad, Inst. für Chem. Physik, Labor. für Oxydation von KW-stoffen.) GEHLEN.

Robert Spence, Die langsame Verbrennung von Formaldehyd. Es wurde die Verbrennung von Formaldehyd in O<sub>2</sub>-Atmosphäre in zylindr. Pyrexglasschiffchen verschied. Durchmessers bei 317° untersucht. Die Schiffchen waren teils leer, teils mit Glaspulver gefüllt. Im ersten Fall sind Hauptrk.-Prodd. CO u. W., im zweiten CO<sub>2</sub> + W. Auf Grund der untersuchten Kinetik der Rk. wird ein Kettenmechanismus vorgeschlagen. (J. chem. Soc. [London] 1936. 649—57. Mai. Leeds, Univ.) GOTTFRIED.

Jaroslav Milbauer, Einfluß von Desensibilisatoren auf die Zersetzung des Aktivins durch Licht. Vf. untersucht den Einfl. von Desensibilisatoren auf die photochem. Zers. von methylalkoh. Aktivinlösungen. Es zeigt sich, daß die Zers. durch manchen Desensibilisator, wie Nilblau, Brillantgrün, Capriblau, Phenosafranin, Fuchsin u. Pinakryptolgrün verzögert wird (negative Katalyse). (Congr. int. Photogr. sci. appl. Procès-Verbaux, Rapports, Mém. 9. 294—96. 1936. Prag, Techn. Hochsch., Inst. für prakt. Photographie.)

Gösta W. Funke, Feinstruktur und Störungen im Rotationsschwingungsspektrum von Acetylen. (Vgl. C. 1937. I. 1124.) Die Rotationsschwingungsspektren mehratomiger Moll. wurden immer mit ziemlich kleinen Spektrographen untersucht. Vf. untersucht deshalb einige bes. interessante Gebiete im Rotationsschwingungsspektr. von C2H2 mit einem 6,5-m-Konkavgitter in 1. Ordnung (Dispersion 1,8 Å/mm). Das Absorptionsrohr bestand aus einem 8 m langen Stahlrohr von 12,5 cm lichter Weite. Die Aufnahmen wurden in 4 verschied. Spektralgebieten von 7887—10 410 Å auf Agfa Infrarotplatten gemacht. Die meisten Banden weisen wegen der symm. Struktur des C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>-Mol. Intensitätswechsel auf. Nur bei den 3 Banden bei 7923, 10 202 u. 10 410 Å tritt kein Intensitätswechsel auf. Für diese Banden wird eine Aufspaltung der Rotationsniveaus in der oberen u. unteren Kernschwingungsstufe nachgewiesen. Die Aufspaltung hängt in ähnlicher Weise von J ab wie bei der Bande λ 9645 Å. Diese Aufspaltung wird vom Vf. als K-Aufspaltung bezeichnet, da sie die gleiche Beziehung zur Quantenzahl K darstellt, wie die A-Aufspaltung zur Quantenzahl A. Weiter wurden zwei neue Banden bei 8628 Å u. 8640 Å gefunden. Es werden erstmalig auch Störungen im ultraroten Spektr. nachgewiesen. Die Störung in der Bande 1. 8618 A äußert sich in dem Vorhandensein einer außergewöhnlich großen Zahl von Extralinien. Es wird weiter eine Theorie der Störungen bei mehratomigen Moll. entwickelt, wobei die Ergebnisse der Störungstheorie bei zweiatomigen Moll. auf mehratomige Moll. übertragen werden. Die Bande 7887 A zeigt zwei Störungen mit Extralinien. Die Rotationsstörungen u. die K-Aufspaltung wurden zurückgeführt auf das Vorhandensein eines Drehimpulses um die Figurenachse, der durch die Querschwingungen entsteht. (Z. Physik 104. 169—87. 28/12. 1936. Stockholm, Physikal. Inst. d. Hochschule.)

Heinrich Biltz, Lichtabsorption und Tautomerie der Harnsäure. Vf. wendet sich gegen die von Fromherz u. Hartmann (C. 1937. I. 568) vertretene Auffassung, daß die Säurenatur der Harnsäure durch die Abdissoziation des H vom N hervorgerufen werde. Die von diesen Autoren vorgenommenen opt. Messungen lassen nach Ansicht des Vf. keinen zwingenden Schluß auf eine Änderung des Harnsäuremol. zu, um so weniger, als eine theoret. Deutung der Beziehung zwischen opt. Verh. u. Konst. fehlt. Vf. schloß bereits früher aus theoret. Erwägungen (vgl. u. a. C. 1936. II. 2374), daß die sauren Formen der Harnsäure die Oxyformen sind; durch die Umsetzungen der Harnsäure mit Diazomethan (vgl. Arndt. C. 1936. II. 3073) wird diese Ansicht gestützt. (Ber. dtsch. chem. Ges. 69. 2750—52. 2/12. 1936. Breslau, Univ., Chem. Inst.) Weibke.

H. H. Nielsen und A. H. Nielsen, Die optisch-aktiven  $CD_4$ -Grundbanden. Die beiden akt. Grundschwingungsrotationsbanden  $v_3$  u.  $v_4$  im Spektr. von  $CD_4$  wurden festgestellt u. ihre Rotationsstruktur mit hohem Auflösungsvermögen untersucht. Der Schwerpunkt dieser Banden wird bestimmt zu  $v_3 = 2259,0$  cm<sup>-1</sup>, in guter Übereinstimmung mit dem Wert 2258,0 cm<sup>-1</sup> aus Ramanspektren, u.  $v_4 = 996$  cm<sup>-1</sup>. Die mittlere Aufspaltung der Rotationslinien von  $v_3$  beträgt etwa 4,43 cm<sup>-1</sup>. Das Trägheitsmoment wird berechnet u. gibt den Wert:  $A = 1,091 \times 10^{-39}$  g m cm<sup>2</sup>. Die Kombinationsbanden  $v_1 + v_4$  u.  $v_3 + v_4$  konnten nicht festgestellt werden, da sie wahrscheinlich im Gebiet der W.-Dampfbande der Atmosphäre bei 3,16  $\mu$  liegen. (Bull. Amer. physic. Soc. 11. Nr. 5. 10. 12/11. 1936. Ohio, State Univ., and Tennessee, Univ.)

Jagannath Gupta, Ramaneffekt und Molekülstruktur. Teil I. Die Struktur des Guanidinions. Für die Struktur des Guanidinions stehen die folgenden drei möglichen Formeln zur Wahl:

a)  $H \cdot N = C < NH_3 \atop NH_2$  b)  $H_2N - C < NH_3 \atop NH_3$  c)  $H_2N - C < NH_3 \atop NH_4$ 

Vf. findet am Guanidinnitrat bzw. Guanidinhydrochlorid die Raman-Linien:  $\Delta \nu = 520,\,997,\,1045,\,1350,\,1610$  bzw.  $522,\,995,\,1620.$  Die Linien  $520,\,1000$  u. 1620 cm<sup>-1</sup> sind dem Guanidinion zuzuordnen, 1045 u. 1350 cm<sup>-1</sup> dagegen dem Nitration (vgl. NISI, C. 1933. II. 3665). — Die intensive u. scharfe Linie 995 cm<sup>-1</sup> kann ihres geringen Depolarisationsgrades wegen nur einer symm. Schwingung — hier der Schwingung der drei  $\mathrm{NH}_2$ -Gruppen gegen das C-Atom — angehören; es kommen also nur die Formeln b u. c in Frage. Ihre niedrige Frequenz — 1000 cm<sup>-1</sup> — schließt die Möglichkeit, daß sie einer Doppelbindung zukommt, aus, so daß Formel b anzunehmen ist, wenn auch die schwache Linie 1620 cm<sup>-1</sup> andeutet, daß in geringer Menge auch Moll. der Form c vorliegen können. — Über die räumliche Lage der Atome erlaubt die Theorie von PLACZECK einen Schluß: Das Mol. vom Typ Y  $X_3$  (Symmetrie  $D_{3h}$ ) kann, wenn wie hier eine einzige intensive Linie von geringem Depolarisationsgrad vorliegt, nur eine ebene Struktur haben. Somit gleicht das Guanidinion dem Nitrat- u. Carbonation; dies deckt sich mit den von THEILACKER aus der Röntgenanalyse von Guanidinjodidkrystallen erhaltenen Ergebnissen (vgl. C. 1935. I. 3409). (J. Indian chem. Soc. 13. 575—79. Sept. 1936. Calcutta, Univ., Palit Chem. Labor., College of Science and Technology.) PRUCKN.

G. B. Bonino und R. Manzoni-Ansidei, Über das Ramanspektrum des Thiophens. Neuaufnahme des Raman-Spektrums von Thiophen mit Überexposition ergab gegenüber den früher von den Vff. gefundenen Linien einige neue, aber sehr schwache Interferenzen. Es wird jedoch angedeutet, daß die neuen Linien keine große Wichtigkeit besitzen. Anschließend wird das Raman-Spektrum mit dem Ultrarotspektrum des Thiophens verglichen. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 34. 207—12. 1936.)

S. M. Mitra, Eine Bemerkung über das Ramanspektrum des Piperidins. Vf. mißt am Piperidin 32 Raman-Linien, darunter neu die Frequenzen: 145 (0), 440 (1), 1035 (2), 1451 (0) (in Klammern rohe Schätzung der Intensität). In einer Tabelle werden zum Vgl. die Werte anderer Autoren u. die Raman-Frequenzen des Cyclohexans angegeben. Der Vgl. mit Cyclohexan zeigt im wesentlichen Folgendes: Alle wichtigen Linien des Cyclohexans treten mehr oder weniger auch beim Piperidin auf. Die Linie 1437 cm<sup>-1</sup> des Cyclohexans ist beim Piperidin in zwei eng benachbarte aufgelöst. Die symm. Schwingung des Kohlenstoffs, Ar = 800, ist im Piperidin nach höherer Frequenz verschoben. Die Linie 425 cm<sup>-1</sup>, als Grundschwingung des Cyclohexans betrachtet, ist in die drei, 405, 440 u. 459 cm<sup>-1</sup>, aufgespalten. Nur im Piperidin erscheint die Linie 3339 cm<sup>-1</sup>, die offenbar der N—H-Gruppe zuzuordnen ist. Das intensive Duplett des Cyclohexans

2920, 2935 cm<sup>-1</sup>, das der C—H-Gruppe angehört, erscheint im Piperidin als einfache breite Linie 2936 cm<sup>-1</sup>. (Z. Physik 102. 697—99. 25/9. 1936.) PRUCKNER. Eugen Müller und Ilse Müller-Rodloff, Magnetochemische Untersuchungen

Eugen Müller und Ilse Müller-Rodloff, Magnetochemische Untersuchungen organischer Stoffe. VII. Mitt. Über das Pentaphenylcyclopentadienyl. (VI. vgl. C. 1936. I. 3305.) In Fortführung der magnetochem. Unterss. wurde das Verh. des Zieglerschen Pentaphenylcyclopentadienyls (C. 1926. I. 917) geprüft. Liegt wie bei den bisher untersuchten Kohlenstoffradikalen ein Σ-Zustand vor, dann muß das Curiesche u. auch das Curie-Weisssche Gesetz Geltung haben; die berechnete Magnetonenzahl muß 1,73 sein. — Die Unterss. ergaben für 294° ein X- von +1200, ein Beweis für das Vorliegen eines freien Radikals auch im festen Zustand. Das Curie-Weisssche Gesetz ist zwar nicht streng erfüllt, Δ-Wert = —12 ± 10°. Der Magnetonenwert beträgt 1,67. Diese Abweichungen sprechen aber dennoch gegen das Vorliegen eines merklichen Bahnmomentes; sie können bedingt sein durch Änderungen des Krystallsyst. oder durch beginnende Assoziation bei tiefen Temperaturen. Sollte ein Bahnmoment vorliegen, dann wäre es so klein, daß es innerhalb der Meßmeth. liegt. (2 Tabellen, 1 Figur im Text.) (Ber. dtsch. chem. Ges. 69. 665—68. 17/2. 1936. Danzig, Techn. Hochschule.)

Winston Cram, Der Einfluß der Temperatur der Uraninlösung auf die Fluoreszenzabklingzeit. Vf. bestimmt mit einem von SZYMANOWSKI verbesserten Fluorometer nach GAVIOLA die Werte der Fluorescenzabklingzeit für 8 verschied. Uraninlsgg., wobei die Temp. der Lsg. von 0—70° variiert wurde. Für schwache Konzz. (1 × 10<sup>-4</sup> g/ccm) in H<sub>2</sub>O- u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-Lsgg. nimmt die Abklingzeit der Fluorescenz mit wachsender Temp. von 0 auf 30° um 25°/<sub>0</sub> ab. Eine weitere Temp.-Steigerung fürtzu keiner weiteren Änderung. Eine Steigerung der Konz. schwächt den beobachteten Temp.-Effekt. Bei einer Konz. von 6 × 10<sup>-3</sup> g/ccm ist der Effekt schon nicht mehr beobachtbar. Bei Glycerinlsgg. wurde der Temp.-Effekt in Übereinstimmung mit den Angaben von GAVIOLA nicht gefunden. (Bull. Amer. physic. Soc. 11. Nr. 5. 9. 12/11. 1936. Warschau, J. PILSUDSKI Univ.)

Duleh Sinha Kothari, Beugung von Elektronen durch dünne Filme von Celluloid. Bei der Durchstrahlung von dünnen Celluloidfolien findet der Vf. 4 diffuse Ringe, die den Abständen 4,04, 2,23, 1,34, 0,85 A entsprechen. Die Ringe können also nicht, wie bisher, als aufeinanderfolgende Reflexionsordnungen der gleichen Netzebene gedeutet werden. (Sci. and Cult. 2. 271. Nov. 1936. Calcutta, Khaira Labor. of Physics, Univ. Coll. of Science.)

Harry B. Feldman und Walter G. Dahlstrom, Die Gefrierpunkte des ternären Systems Glycerin-Methanol-Wasser. Vff. bestimmen die Gefrierpunkte von Gemischen aus Glycerin-Methanol-W. in wechselnder Zus., sowie von Glycerin-Methanolgemischen. In den bin. Gemengen beträgt die Glycerinmenge 10,7 bzw. 18,8 bzw. 30,2 bzw. 39,5 bzw. 50,5 bzw. 60,9 bzw. 69,7 bzw. 79,6 bzw. 87,8 Gewichts-%.— Die zu den Gefrierpunktsmessungen des tern. Systems verwandte App. entsprach im wesentlichen der von Aldrich u. Querfeld (vgl. C. 1931. II. 541) für ihre Bestimmungen am Syst. A.-Methanol-W. beschriebenen. Sie war nur in einigen Teilen etwas vereinfacht.— Die Gefrierpunkte, die Vff. für das Dreistoffsystem erhielten, werden graph. in Dreieckskoordinatenanordnung wiedergegeben. Vff. erhalten eine Reihe von isothermen Kurven, aus denen die Zus. gleichschmelzender Gemische zu entnehmen ist. Die "Isothermen" werden im Intervall von 10 zu 10° gezeichnet. Aus der tabellar. Wiedergabe der gefundenen FF. ist zu entnehmen: Der F. liegt um so tiefer, je mehr Methanol in den zu W. gesetzten Methanol-Glycerinmischungen enthalten ist. So sinkt z. B. der F. in einer Lsg. von Methanol-Glycerin in W. von —1,9°, wenn 0°/<sub>0</sub> Methanol vorhanden ist, bis zu —6,3°, wenn die dem W. zugesetzten 10°/<sub>0</sub> des bin. Gemisches 100°/<sub>0</sub> CH<sub>3</sub>OH enthalten bzw. fällt der F. in einem Gemisch von 50°/<sub>0</sub> W. u. 50°/<sub>0</sub> Methanol + Glycerin von —23,6°, wenn die 50°/<sub>0</sub> reines Glycerin sind, bis herab auf —53,2°, wenn die im untersuchten Dreistoffsystem enthaltenen  $50^{\circ}/_{\circ}$  organ. Alkohole nur aus Methanol bestehen. Für ein konstantes Verhältnis der Mengen Glycerin zu Methanol gilt, daß der F. um so tiefer liegt, je größer der Anteil der Alkohole gegenüber dem W. wird. So gefriert ein Gemisch aus 90 Teilen W. u. 10 Teilen Methanol + Glycerin (Methanol : Glycerin = 12,2 : 87,8) bei -2,5°, während ein Gemisch aus 50 Teilen W. u. 50 Teilen Methanol + Glycerin (Verhältnis Methanol : Glycerin ebenfalls 12,2 : 87,8) erst bei -28,8° crstarrt. Allg. gilt, ein Gemisch aus W.-Glycerin u. Methanol schm. um so tiefer, je höher die Menge an Glycerin + Methanol im Gemisch ist. Es gilt ferner, das Gemisch schm. um so tiefer, je größer der Geh. an Methanol ist. Die Verwendung von GlycerinMethanolgemischen als Zusatzstoff zu W., um den F. herabzusetzen, hat gegenüber reinem Methanol aber den Vorteil, daß die Flüchtigkeit des Methanols stark herabgesetzt wird. (Ind. Engng. Chem. 28. 1316—17. Nov. 1936. Worcester, Mass., Worcester Polytechnic Institute.)

E. HOFFMANN.

R. G. J. Fraser und T. N. Jewitt, Ionisierungspotentiale von freien Radikalen. Die Messungen von Jewitt (C. 1935. I. 195) werden auf die freien Radikale  $\mathrm{CH}_3$  u.  $\mathrm{C}_2\mathrm{H}_5$  ausgedehnt. Letztere entstehen durch therm. Zers. der entsprechenden Tetraalkyle. Der aus den freien Radikalen bestehende Strahl wird abweichend von der früher benutzten Anordnung in einem bes. für diesen Zweck konstruierten Ionisationsmanometer aufgefangen. Nach der Eichung mit  $\mathrm{CH}_3\mathrm{J}$ , dessen Ionisierungspotential nach Price (C. 1936. I. 4279) bekannt ist, ergibt sich durch Extrapolation der gemessenen Ionisierungskurven (Anodenpotential gegen positiven Ionenstrom) das Ionisierungspotential für  $\mathrm{CH}_3$  zu 11,1 V, u. für  $\mathrm{C}_2\mathrm{H}_5$  zu 10,6 V mit einem geschätzten Fehler von jeweils  $\pm 0,5$  Volt. Aus anderen Daten lassen sich für  $\mathrm{CH}_3$  in angenäherter Übereinstimmung mit jenem Ergebnis die Werte 11 V u. 10,2 V abschätzen. MULLIKENS (C. 1933. II. 2631) theoret. Schätzung beträgt 8,5 Volt. Während MULLIKEN annimmt, daß die Prodd. der Zers.  $\mathrm{CH}_4 \rightarrow \mathrm{CH}_3 + \mathrm{H}$  ein einnere oder kinet. Energie von ca. 2 V besitzen, scheint diese Energie nach den Messungen der Vff. höchstens einige Zehntel Volt ausmachen zu können. (Physic. Rev. [2] 50. 1091. 1/12. 1936. Cambridge, England, Labor. of phys. Chem.)

Mansel M. Davies, Die Leitfähigkeiten einiger Säuren und anderer Stoffe in Pyridin. Vf. untersucht im ersten Teil seiner Arbeit unter sehr reinen Bedingungen die elektr. Leitfähigkeit von Pyridinsalzen in Pyridin u. ermittelt daraus die Dissoziationskonstanten. Zunächst wird die Vers.-Anordnung u. die Herst. sowie Reinigung der Substanzen eingehend beschrieben. Zur Unters. kommen das Perchlorat, Nitrat u. Jodid, wobei sich die Werte 7,55·10-4, 4,95·10-6 u. 5,9·10-4 für die Dissoziationskonstanten ergeben. Zu erwähnen sind ferner die Temp. Koeff. der Leitfähigkeit: Perchlorat,  $\Delta=1,03^{\circ}/_{0}$ , Nitrat,  $\Delta=0,37^{\circ}/_{0}$  u. Jodid,  $\Delta=0,89^{\circ}/_{0}$  pro Grad. Im zweiten Teil werden weitere Erfahrungen u. Vers.-Ergebnisse aufgeführt: Lsgg. von Pikrinsäure in Pyridin ergeben Anomalien, die Adsorptionserscheinungen an den Elektroden zugeschrieben werden. Ferner wurde untersucht Triphenylmethylchlorid in Nitrobenzol. Bei Hinzufügung von Pyridin zu dieser Lsg. findet Komplexbldg. statt. Für die Komplexbldg. spricht auch der negative Temp.-Koeff. der Leitfähigkeit. Pikrylchlorid hat in Nitrobenzol eine zu vernachlässigende Leitfähigkeit. Bei Hinzufügung von Pyridin steigt der Wert stark an. Benzoylchlorid in Pyridin stellt einen Elektrolyten mittlerer Stärke dar. Die Dissoziationskonstante ist für diesen Fall (1,30 ± 0,02)·10-5. Trinitrobenzol in Pyridin ergab erst nach längerem Stehen (48 Stdn.) konstante Werte (Komplexbildung). Die Unters. von Benzoesäure in Pyridin ergibt für die Dissoziationskonstante den Wert 1,6·10<sup>-10</sup>; dieser Wert ist aber nicht zuverlässig, da die Leitfähigkeit der Lsg. relativ klein gegenüber der des Pyridins ist. (Trans. Faraday Soc. 31. 1561—67. Nov. 1935. Aberystwyth.) REUSSE.

Sven Arrhenius, Die Relaxationszeit und das Dipolmoment von Gliadin. Von den 3 Lsgg. 2,91 Gewichts. % Gliadin in 61,2% A. (I), 1,70% Gliadin in 46,9% A. (II) u. 3,94% Gliadin in 62,8% A. (III) wurde zwischen 40 u. 1600 m Wellenlänge die Frequenzahhängigkeit der DE. ε bei 20% gemessen. Der Quotient ε<sub>Lsg.</sub>/ε<sub>A</sub>. steigt mit wachsender Wellenlänge von etwa 1,00 auf 1,10 (bei II nur auf 1,05) an. Ferner wurden die Mol.-Geww. des Gliadins in diesen Lsgg. mit der Ultrazentrifuge bestimmt zu 27500 (I), 28500 (II) u. 28900 (III). Die daraus berechneten Relaxationszeiten sind 8,9·10-8 Sek. für I u. II u. 8,5·10-8 Sek. für III (diese Werte beziehen sich auf die Rotation des Mol. um die längere Achse, die Rotation um die kleinere Achse macht sich erst bei längeren Wellen bemerkbar). Die Dipolmomente des Gliadins berechnen sich zu 14,3 bzw. 12,6 bzw. 13,7 D. Zur Darst. des Gliadins wurde folgender Weg eingeschlagen: 1500 g Mehl wurden langsam in 3000 ccm wss. A. (64% jei) eingetragen, einen halben Tag gerührt u. filtriert, das Filtrat wurde dann 4 Tage bei —80 stehen gelassen u. filtriert. Nach teilweiser Verdampfung des A. durch Absaugen schied das Gliadin zum Teil aus der übersätt. Lsg. aus u. wurde schließlich getrocknet. (J. chem. Physics 5. 63—66. Jan. 1937. Upsala, Schweden, Univ., Labor. of Physical Chem.)

Valentin Ptschelin, Über die Sole des Emeraldins. II. Der Mechanismus der stabilisierenden Wirkung der Gelatine bei der Entstehung der Sole. (I. vgl. C. 1936. I. 1386.) Es wurde zunächst der Einfl. der Konz. der Gelatinelseg. auf die stabilisierende Wrkg. gegenüber Emeraldin untersucht. Hierbei ergab sieh, daß eine vollständige Stabili-

sierung nur eintritt, wenn man eine genau bestimmte minimale Menge Gelatine verwendet. Der Moment der Stabilisierung ist abhängig von der Menge des bei einer konstanten Konz. der Gelatine entstandenen Emeraldins. Ähnlich wie die Prozesse der Schutzwrkg. benötigen auch die der Stabilisierung eine gewisse Zeit u. sind abhängig von der Konz. beider Komponenten. (Kolloid-Z. 76. 72—81. Juli 1936. Moskau, Zentrales wissenschaftl. Forschungslabor. des "Sojusmechprom" [Pelzindustrieverband].)

B. N. Acharya, A. M. Patel und B. N. Desai, Messungen der Leitfähigkeit und elektrophoretischen Geschwindigkeit an Benzopurpurin 4B, Kongorot und "Sky blue F. F." Vff. berichten über einige Unterss. an den genannten Farbstoffen, um deren Verh. bei der Baumwolleinfärbung zu verstehen. Es wurden die Viscositäten, elektrophoret. Geschwindigkeiten u. Leitfähigkeiten bei verschied. Konzz., Reinheitsgraden u. Salzzusätzen gemessen. Vff. fanden, daß bei Salzzusätzen die elektrophoret. Geschwindigkeit zuerst anwächst u. dann wieder abnimmt, woraus sie in Verb. mit Leitfähigkeitsmessungen auf ein kontinuierliches Zunehmen der Teilchengröße bei Salzzusatzschließen. Beim Färben gibt dann diejenige Salzkonz. u. Temp. die besten Ergebnisse, bei der die Micellen gerade die Größe der Faserporen besitzen, wo sie dann beim Schrumpfen derselben bes. gut festgehalten werden. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. B 4. 503—13. Nov. 1936. Bombay, Wilson College, Physic. Chemistry Labor.) K. Hoffmann.

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

Fr. Fichter, Elektrolytische Synthesen in der organischen Chemie. Vortrag. Überblick unter bes. Berücksichtigung eigener Arbeiten. (Bull. Soc. chim. France [5] 1. 1585—1609.)

PANGRITZ.

B. L. Moldawski, M. W. Kobylskaja und S. J. Liwschitz, Isomerisation von Kohlenwasserstoffen. II. Isomerisation des n-Hexans und n-Octans unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid. (I. vgl. C. 1936. I. 2785.) Der Einfl. verschied. Faktoren auf die isomerisierende Wrkg. des AlCl<sub>3</sub> gegenüber aliphat. n. KW-stoffen wird am Beispiel des n-Hexans u. n-Octans mit Hilfe der früher (l. c.) ausgearbeiteten Meth. zur Best. von Isoverbb. untersucht. - Verss. mit n-Hexan. 5-10 ccm n-Hexan wurden in zugeschmolzenen Glasröhren in Ggw. von 3-80/0 gepulvertem AlCl3 bei Tempp. unter 100° einige Stdn. geschüttelt u. die Menge der entstandenen Isoverbb. summar. bestimmt. Nach vorangegangener Induktionsperiode erfolgte intensive Isomerisierung u. alsbald Nachlassen der Aktivität des AlCl<sub>3</sub>, das sich dabei verflüssigte. Die Rk. ließ sich durch Zusatz von 1-Chlorpropan beschleunigen. — Verss. mit n-Octan, ausgeführt in einer gläsernen Schüttelapp. bei Raumtemp. in Ggw. von AlCl<sub>3</sub>. Zusatz von SO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>S erwies sich ohne Einfl. auf die Aktivität des AlCl3, dagegen wurde dieselbe durch HCl stark erhöht, schwächer wirkten die HCl abgebenden Verbb. PbSO<sub>4</sub>·2 HCl u. CuSO<sub>4</sub>· 2 HCl. Ohne HCl-Zusatz wurde n-Octan weder von reinem AlCl3 oder seiner oben erwähnten fl. Form, noch von der Komplexverb. des AlCl3 mit Toluol oder ZnCl2 bei Raumtemp. verändert. Vergrößerung der Oberfläche des AlCl<sub>3</sub> u. Rühren beschleunigt die Bldg. von Isoverbindungen. Daneben entstehen aus n-Octan niedriger sd. Produkte. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5 (67). 1791—97. 1935. Staatl. Hochdruckinst.) MAURACH.

B. L. Moldawski, M. W. Kobylskaja und S. J. Liwschitz, Isomerisation von Kohlenwasserstoffen. III. Thermische Isomerisation des n-Hexans und n-Octans. II. vgl. vorst. Ref.) Die therm. Umwandlung n. aliphat. KW-stoffe in solche mit verzweigter Kette findet ohne u. mit Katalysatoren statt, erreicht aber einen nennenswerten Betrag nur unter Bedingungen, die zugleich eine Crackung herbeiführen. Vff. schließen aus ihren Verss. mit n-Hexan u. n-Octan, daß die Bldg. der Isoverbb. nicht auf eine unmittelbare Isomerisation der n. C-Kette, sondern auf sek. Rkk. der Prodd. des Crackprozesses zurückzuführen ist. Bemerkenswert u. bisher nicht ganz geklärt ist die Erscheinung, daß unter gewöhnlichem Druck andere, von Isoverbb. freie Prodd. erhalten wurden als bei den unter erhöhtem Druck ausgeführten Versuchen. — n-Hexan wurde in gläsernen Ampullen mit u. ohne  ${
m SiO_2}$  oder  ${
m MoS_2}$  auf 370 $-450^{
m o}$  erhitzt oder bei  $609^{
m o}$ unter Normaldruck durch eine kupferne Schlange geleitet. Crackung u. Isomerisation waren eben nachweisbar. — n-Octan wurde im Stahlrohr mit u. ohne Silbereinsatz auf 325—450° oder in einer Cu-Schlange auf 591° erhitzt. Mit fortschreitender Crackung nahmen die KW-stoffe mit verzweigter Kette in den Rk.-Prodd. der Druckverss. an Menge zu, fehlten aber völlig im unter Normaldruck in der Schlange erhitzten Ansatz. — Den gasförmigen Prodd, der Rk. wurden die ungesätt. Verbb. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

entzogen, die gesätt. u. H<sub>2</sub> über CuO verbrannt. Die fl. Prodd. wurden nach Best. der JZ. fraktioniert u. nach C. **1936**. I. 2785 auf Isoverbb. untersucht. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **6** (68). 616—20. 1936. Staatl. Hochdruckinst.)

MAURACH.

M. Michailov und J. A. Arbuzov, Thermische Zersetzung von Olefinkohlenwassersloffen. Der Verlauf der therm. Zers. von Olefin-KW-stoffen wird durch Kondensationsu. Polymerisationsvorgänge stark verdunkelt. Um diese möglichst zu vermeiden, haben Vff. die Zers. bei niedrigen Partialdrucken u. kurzer Kontaktdauer (0,4—1 Sek.) vorgenommen. Zwecks Erniedrigung des Partialdruckes wurden die KW-stoffdämpfe mit W.-Dampf verdünnt. Unter diesen Bedingungen wurden hauptsächlich gasförmige Zers. Prodd. gebildet; es entstanden nicht über 2—6% von höher als die Ausgangs-KW-stoffe sd. Produkten. — Penten-(1). Vgl. Hurd u. Mitarbeiter (C. 1936. II. 1894). Die bei 600 u. 650% gebildeten Gasgemische bestanden in Vol.-% aus: ca. 3 H, 18 CH4, 31—33 C2H4, 7 C2H6, 20—21 Propylen, 0,5 Propan, 12—13 Butadien, 6 bis 8 Butene-(1) u. -(2). — Penten-(2). Vgl. Norris u. Reuter (C. 1928. I. 28) u. Hurd (l. c.). Gasgemische bei 600 u. 650%: ca. 7 H, 40—48 CH4, 14—17 C2H4, 4—5 C2H6, 5—10 Propylen, 15—16 Butadien, 5—6 Butene. — Hexen-(1). Gasgemische bei 650 u. 700%: ca. 2 H, 11—12 CH4, 40 C2H4, 1—2 C2H6, 28—30 Propylen, 4—6 Butadien, 10—11 Butene. — 4-Methylpenten-(1). Vgl. Hurd u. Bollman (C. 1933. I. 2670). Gasgemische bei 550, 600 u. 650%: 6—8 H, 8—10 CH4, 15—17 C2H4, 1—3 C2H6, 58—61 Propylen, 0,2—0,3 Propan, 0,6—2 Butadien, 3—5 Butene, 1 Isotuten. — Darst. der Ausgangsmaterialien: Penten-(1). Aus Allylchlorid u. C2H6, MgBr. Kp.751, 29—29,5%, D.2% 0,6483, np.1%,5 = 1,3734. — Penten-(2). Durch Dehydratisierung von Pentanol-(3) (vgl. Lucas u. Moyse, C. 1925. II. 1266). Kp.760, 35,9—36,5%, D.2% 0,6509, np.14,2 = 1,3827. — Hexen-(1). Aus Allylchlorid u. C3H7,MgBr analog dem Hepten-(1) nach Waterman u. De Kok (C. 1933. I. 3066). Kp.760, 35,9—36,5%, D.2% 0,6726, np.21 = 1,3870. — 4-Methylpenten-(1). Nach Schmitt u. Boord (C. 1932. I. 2568). Kp.760, 52,5—54%, D.2% 0,6638, np.18,5 = 1,3839. — App., Ausführung der therm. Zers. u. Analyse der Gasgemische werden beschrieben. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 1936. III. 423—26. Moskau, Univ.)

W. P. Krause und J. M. Slobodin, Darstellung von Kohlenwasserstoffen der Divinylreihe aus Alkoholen. Unters. der katalyt. Zers. von  $CH_3OH$ , n- u. iso- $C_3H_7OH$ , iso- u. tert-Butylalkohol u. ihrer Gemische mit Hilfe des zur Divinylsynth. aus A. dienenden Lebedew-Katalysators, bestehend aus der dehydratisierenden Komponente B u. der dehydrierenden Komponente A. Für die Zers. von  $CH_3OH$  war die Zus.  $75^0/_0$  A u.  $25^0/_0$  B u.  $530^0$  am günstigsten. Die Ausbeute an  $(CH_3)_2O$  betrug  $66^0/_0$  der Theorie. n.  $C_3H_7OH$  zers. sich unter gleichen Bedingungen hauptsächlich zu  $C_2H_5$ -CHO u.  $H_2$ . Die Zers. verläuft schwach selbst bei  $450^0$ . Leichter wird der Alkohol mit einem aus  $25^0/_0$  A u.  $75^0/_0$  B bestehenden Katalysator zers., u. zwar in den Richtungen:

Dancben bildet sich auch  $C_6H_{10}$  nach  $2 C_3H_7OH \rightarrow CH_2 = CH \cdot CH_3 + H_2O$ Dancben bildet sich auch  $C_6H_{10}$  nach  $2 C_3H_7OH \rightarrow C_6H_{10} + 2 H_2O + H_2$ .  $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2$  zers. sich mit dem  $75^0/_0$  A enthaltenden Katalysator vorwiegend unter Bldg. von  $C_3H_6$ . Die Zers. verläuft ziemlich lebhaft; bei Erhöhung der Temp. findet auch die Rk.:  $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_3 \rightarrow H_2 + Acton$  statt. KW-stoffe mit konjugierten Doppelbindungen bilden sich nicht. Nur an einem Katalysator aus  $95^0/_0$  A u.  $5^0/_0$  B findet gleichzeitige Dehydratation u. Dehydrierung statt unter Bldg. von  $C_6H_{10}$ . Der KW-stoff  $C_6H_{10}$  wurde nicht näher untersucht, es dürfte sich aber um  $2 \cdot Methylpentadien-1,3$  handeln. Daneben wurden geringe Mengen Hexylene nachgewiesen. Sek.  $C_4H_9OH$  zers. sich auf dem n. Katalysator  $(15-25^0/_0)$  B,  $75-85^0/_0$  A) analog  $150 \cdot C_3H_7OH$ . Die Hauptrk. ist  $C_4H_9OH \rightarrow H_2O + CH_3 \cdot CH = CH \cdot CH_3$ . Nur mit  $95^0/_0$  A  $+5^0/_0$  B bildet sich  $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ . Verss. mit  $CH_3OH + A$ . zeigen, daß jeder Alkohol mit dem n. Katalysator selbständig reagiert;  $CH_3OH$  unter Bldg. von  $(CH_3)_2O$  u. etwas  $CH_2O$ , A. unter Bldg. von Divinyl usw. Dasselbe beobachtet man bei der Zers. von A. u. iso- $C_3H_7OH$ : Bldg. von Divinyl u. Propylen. Gemische von n.  $C_3H_7OH + A$ . reagieren dagegen im Sinne:  $C_3H_7OH + C_2H_5OH \rightarrow H_2 + C_5H_8$ ; neben Divinyl u. Hexadien entsteht auch Piperylen. Bei Anwendung eines äquimol. Gemisches der beiden Alkohole u. des n. LEBEDEw-Katalysators wurden so gute Piperylen ausbeuten an Piperylen alkohole u. des n. Piperylen geeignet erscheint. Die Ausbeuten an Piperylen Pipery

J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 9. 1278—89. 1936.)

Schönfeld.

Albert Kirrmann und Robert Jacob, Untersuchung über die Allylumlagerung: ein Trichlorisobuten. Aceton-Chloroform oder 1,1,1-Trichlor-2-methylpropanonol-(2) muß bei n. Dehydratisierung zum Trichlorisobuten  $CCl_3 \cdot C(CH_3) : CH_2$  (I) führen. Wenn jedoch, wie beim 1,1-Dichlorpropen-(2) (C. 1935. I. 1526), eine Allylumlagerung eintritt, so wäre das Isomere  $CCl_2 : C(CH_2) \cdot CH_2Cl$  (II) zu erwarten (oder ein Gemisch). Die Dehydratisierung ist ziemlich schwer, gelang aber mit  $P_2O_5$  bei 150°. Vff. erhielten eine Fl. von  $Kp_{-12}$  46°,  $Kp_{-760}$  156°,  $D.^{20}$  1,335,  $np^{20} = 1,497$ ,  $M_D = 34,91$  (ber. 34,81). Der Kp. erscheint für I zu hoch, denn 1,1,1-Trichlorpropen-(2) sd. bei 115°, u.  $(CH_3)_2C$ :  $CCl_2$  sd. bei 108°. Formel II ist also wahrscheinlicher, da die Umlagerung  $I \rightarrow II$  den Kp. um ca. 20° erhöhen sollte. Dieser Schluß wurde durch Oxydation mit  $KMnO_4$  in Aceton bestätigt, welche kein Tri-, sondern Monochloraceton ergab. Es ist anzunehmen, daß das wahrscheinlich zuerst gebildete I unter dem Einfl. der Temp. u. des HCl, welcher sich bei der Rk. wirklich entwickelt, isomerisiert wird. — Vff. haben durch doppelte Umsetzung mehrere Derivv. von der allg. Formel  $CCl_2 : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot K$  dargestellt, in welchen die beiden noch vorhandenen Cl-Atome reaktionsunfähig sind. Diese Verbb. sd. höher als die analogen, vom Dichlorpropen aus dargestellten, u. zwar vermindert sich die Kp.-Differenz mit der Flüchtigkeit; sie beträgt bei  $X = OC_2H_5$  (Kp. 126 u. 166°) 40°. II müßte also wenigstens bei 110 + 40 = 150° sd.; obiges Chlorid zeigt Kp. 156°. Derivate: Mit Na-Acetat ein Acetin,  $Kp_{-12}$  79°,  $D.^{20}$  1,257,  $np^{20} = 1,471$ . Durch Verseifung desselben 2-Methyl-3,3-dichlorpropen-(2)-ol-(1) oder  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ , $\beta$ -dichlorallylalkohol,  $Kp_{-13}$  78—79°,  $D.^{20}$  1,298,  $np^{20} = 1,493$ ; p-Nitrobenzoat, F. 91°, auch direkt aus II u. K-p-Nitrobenzoat erhältlich. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 203. 1528—29. 28/12. 1936.)

H. J. Emeléus und H. V. A. Briscoe, Darstellung und Eigenschaften von Methyldideuterioamin. Methyldideuterioamin wird dargestellt durch wiederholten Austausch von Methylaminhydrochlorid mit schwerem W. u. Freimachung der Base aus dem Salz mittels gebrannten Kalkes bei 200°. Nach sorgfältiger Reinigung des Amins wird sein Dampfdruck in dem Bereich von —60 bis —10° gemessen. Er ist niedriger als der des Methylamins, u. zwar um 17°/o bei —60°, um 5°/o bei —10°, der Kp. liegt um 1,0° höher (bei —5,2 ± 0,1°), der F. um 3,9° höher (bei —89,2 ± 0,1°) als beim Methylamin. — Ferner wird das Absorptionsspektr. des Methyldideuterioamins im Bereich von 2047—2412 Å mit einem kleinen Hilgerquarzspektrographen aufgenommen. Das Spektr. ist stark verschied. von dem des Methylamins. Die Banden zeigen eine konstante Frequenzdifferenz von 530 cm<sup>-1</sup>, welche vermutlich dem von Herzberg u. Kölsch (C. 1933. II. 1846) beim Methylamin gefundenen Wert von 650 cm<sup>-1</sup> entspricht. Es sind mindestens zwei Bandensysteme vorhanden, die sich überlagern. (J. chem. Soc. [London] 1937. 127—30. Jan. London, Imperial College.) Reitz. F. D. Chattaway, J. G. N. Drewitt und G. D. Parkes, Einwirkung von Aminen

F. D. Chattaway, J. G. N. Drewitt und G. D. Parkes, Einwirkung von Aminen auf Ester der Trichlornitrooxyparaffine. Ester der Trichlor-α-nitro-β-oxyparaffine reagieren mit Methyl-, Äthyl- u. Allylamin ebenso wie mit NH<sub>3</sub>, aromat. Aminen u. Hydrazinen (C. 1936. I. 4000), indem die Acyloxygruppe gegen den Aminrest aus-

getauscht wird, z. B.:

 ${\rm CCl_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot R) \cdot CH_2 \cdot NO_2 + R' \cdot NH_2 \rightarrow CCl_3 \cdot CH(NH \cdot R') \cdot CH_2 \cdot NO_2}.$  Die so gebildeten sek. Amine sind ziemlich stabil. Die vor kurzem (C. 1937. I. 59) beschriebenen Essigsäureester reagieren mit Aminen u. Hydrazinen analog. — In diesen Verbb. haften die Amin- u. Hydrazinreste nicht sehr fest; sie werden durch längeres Erhitzen mit HCl langsam entfernt. Es ist daher zu empfehlen, die Verbb. aus ihren sauren Lsgg. nicht durch Verdampfen, sondern durch Neutralisieren zu isolieren.

Versuche. γ,γ,γ-Trichlor-α-nitro-β-[methylamino]-propan, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>. Alkoh. Lsg. von 1 Mol. γ,γ,γ-Trichlor-α-nitro-β-acetoxypropan bei —10° mit 2 Moll. 33°/<sub>0</sub>ig. absol. alkoh. CH<sub>3</sub>·NH<sub>2</sub>-Lsg. versetzt (Erwärmung auf 30°), nach 24 Stdn. meisten A. abdest., mit viel W. gefällt, Mutterlauge ausgeäthert. Kp.<sub>3</sub> 96°, np = 1,5050, hellgelbe Flüssigkeit. In Ä. mit konz. alkoh. HCl das Hydrochlorid, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, aus wss.-alkoh. HCl rhomb. Plättehen, Zers. ca. 185°. Mit Phenylisocyanat in sd. Bzl. der Phenylharnstoff, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, aus A. rhomb. Platten, F. 130°. — γ,γ,γ-Trichlor-α-nitro-β-[athylamino]-propan, C-H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, hellgelbe Fl., Kp.<sub>2</sub> 106°, np = 1,4967. Hydrochlorid, C<sub>2</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, Plättehen, F. 146°. Phenylharnstoff, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, aus A. Prismen, F. 121°. — γ,γ,γ-Trichlor-α-nitro-β-[atlylamino]-propan, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>.

hellgelbe Fl., Kp. 106°, np = 1,5100; bei höheren Drucken explosive Zers. Hydrochlorid,  $C_0H_{10}O_2N_2Cl_4$ , Prismen, F. 141° (Zers.). Phenylharnstoff,  $C_{13}H_{14}O_3N_3Cl_3$ , aus A. Prismen, F. 124°. —  $\gamma, \gamma, \delta$ -Trichlor- $\alpha$ -nitro- $\beta$ -[methylamino]-n-pentan,  $C_6H_{11}O_2N_2Cl_3$ , aus A. Prismen, F. 68°, Kp. 110°. Hydrochlorid,  $C_6H_{12}O_2N_2Cl_4$ , Platten, F. 172°. Phenylharnstoff,  $C_{13}H_{10}O_3N_3Cl_3$ , aus A. Nadeln, F. 186° (Zers.). —  $\gamma, \gamma, \delta$ -Trichlor- $\alpha$ -nitro- $\beta$ -[äthylamino]-n-pentan,  $C_7H_{13}O_2N_2Cl_3$ , hellgelbe Fl., Kp.  $_0, _7$  115° (geringe Zersetzung). Hydrochlorid,  $C_7H_{14}O_2N_2Cl_4$ , Plättehen, F. 120°. Phenylharnstoff,  $C_{14}H_{16}O_3N_3Cl_3$ , aus A. Prismen, F. 140°. —  $\gamma, \gamma, \delta$ -Trichlor- $\alpha$ -nitro- $\beta$ -[allylamino]-n-pentan, hellgelbe Fl., Kp.  $_0, _5$  116° (teilweise Zers.), wurde nicht rein erhalten. Hydrochlorid,  $C_8H_{14}O_2N_2Cl_4$ , Platten, F. 140° (Zers.). —  $\gamma, \gamma, \gamma$ -Trichlor- $\alpha$ -nitro- $\beta$ -[p-nitrobenzoyloxy]-propan,  $C_{10}H_{10}\delta_N^2$ . Aus der Oxyverb. u. p-Nitrobenzoylchlorid. Aus A. hellgelbe Prismen, F. 87°. Setzt sich mit NH3, CH3 NH2 usw. genau wie die Acetoxyverb. zu den schon beschriebenen Verbb. u. den Amin-p-nitrobenzoaten um. —  $\delta, \delta, \delta$ -Trichlor- $\beta$ -nitro- $\gamma$ -[methylamino]-butan,  $C_5H_9O_2N_2Cl_3$ , hellgelbe Fl., Kp.  $_0, _5$  94°. Hydrochlorid,  $C_5H_{10}O_2N_2Cl_4$ , Plättehen, F. 194°. —  $\delta, \delta, \epsilon$ -Trichlor- $\beta$ -nitro- $\gamma$ -[methylamino]-n-hexan, hellgelbe Fl., Kp.  $_0, _3$  109°. Hydrochlorid,  $C_7H_{14}O_2N_2Cl_3$ , aus PAe. citronengelbe Prismen, F. 99 bis 100°. —  $\delta, \delta, \epsilon$ -Trichlor- $\beta$ -nitro- $\gamma$ -p-toluidinobutan,  $C_1H_{13}O_2N_2Cl_3$ , aus PAe. citronengelbe Prismen, F. 99 bis 100°. —  $\delta, \delta, \epsilon$ -Trichlor- $\beta$ -nitro- $\gamma$ -p-toluidinobutan,  $C_1H_{13}O_2N_2Cl_3$ , aus PAe. citronengelbe Prismen, F. 99 bis 100°. —  $\delta, \delta, \epsilon$ -Trichlor- $\alpha$ -nitro- $\beta$ -p-toluidino- $\alpha$ -phenylpropan,  $C_{16}H_{15}O_2N_2Cl_3$ , aus  $CH_3OH$  hellgelbe Plättehen, F. 121—122°. —  $\delta, \delta, \delta$ -Trichlor- $\beta$ -nitro- $\gamma$ -[phenyl-hydrazino]- $\alpha$ -phenylpropan,  $C_{15}H_{14}O_2N_3Cl_$ 

D. H. Peacock, Polyamine. II. Darstellung von  $\beta$ ,  $\beta'$ -Diaminodiäthylamin und N, N'-Di-[β-aminoäthyl]-äthylendiamin. (I. vgl. C. 1935. I. 47.) Durch Umsetzung von Äthylendiamin mit dem in der I. Mitt. beschriebenen p-Toluolsulfon-β-chloräthylamid (I) entstanden II u. III. Durch Hydrolyse des II mit konz. HCl Rohr bei 160° oder mit sd. 66°/0 ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde  $\beta$ ,  $\beta'$ -Diaminodiäthylamin (vgl. I. Mitt.) erhalten, welches am besten nach dem von Mann (C. 1934. II. 41) angegebenen Verf. dargestellt wird. Die Hydrolyse des III ergab das ebenfalls sehon bekannte IV. III wurde auch durch längere Einw. von I auf II erhalten. II u. III bilden sich auch, wenn man eine alkoh. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa-Lsg. langsam in eine sd. alkoh.-wss. Lsg. von I u. Äthylendiamin-dihydrochlorid einträgt. — Durch 8-std. Erhitzen von  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dibromdiäthylaminhydrobromid (I. Mitt.) mit 6-n. alkoh. NH<sub>3</sub> im Autoklaven auf 100° wurden Piperazin u.  $\beta$ ,  $\beta'$ -Diaminodiäthylamin erhalten. — II u. IV bilden mit Metallsalzen Koordinationsverbindungen.

II C7H7 · SO2 · NH · C2H4 · NH · C2H4 · NH2

III  $(C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_2H_4 \cdot NH \cdot CH_2 -)_2$  IV  $(NH_2 \cdot C_2H_4 \cdot NH \cdot CH_2 -)_2$ 

Versuche. N-[β-(p-Toluolsulfonylamino)-āthyl]-āthylendiamindihydrochlorid (nach II),  $C_{11}H_{19}O_2N_3S$ , 2 HCl. Gemisch von 117 g I, 60 g Äthylendiamin u. 225 cem A. über Nacht stehen gelassen, 11 Stdn. gekocht, A. abdest., mit konz. HCl angesāuert u. mit kaltem W. extrahiert (A), Rückstand mit sd. W. extrahiert (B). Lsg. A verdampft, Rückstand mit sd. A. extrahiert, Lsg. eingeengt; beim Erkalten Nd. des II-Salzes. Aus wss. A. + HCl; F. 182°. Das freie II ist lösl. in NaOH u. liefert mit p-Toluolsulfochlorid u. NaOH Tri-p-toluolsulfonyl-β,β'-diaminodiāthylamin, aus Eisessig, F. 170° (vgl. I. Mitt.). — N,N'-Di-[β-(p-toluolsulfonylamino)-āthyl]-āthylendiamin-dihydrochlorid (nach III),  $C_{20}H_{30}O_4N_4S_2$ , 2 HCl. Aus der abgckühlten Lsg. B mit HCl. Platten, F. 246°. Freies III,  $C_{20}H_{30}O_4N_4S_2$ , F. 160°. — N,N'-Di-[β-aminoāthyl]-āthylendiamin (IV). III mit 66°/0 ig.  $H_2SO_4$  im Bad von 160—170° 8 Stdn. erhitzt, mit NaOH stark alkalisiert, aus einem Bad von 170—190° mit Dampf destilliert. Durch Neutralisieren mit HCl u. Verdampfen das Tetrahydrochlorid,  $C_8H_{18}N_4$ , 4 HCl, aus A. + HCl, F. 266—270°. Tetrabenzoylderiv., aus A., F. 230°. — Verb. [( $C_{11}H_{19}O_2N_3S)_2Cu(H_2O)_2$ ]  $SO_4$ . Alkoh. Lsg. von II-Dihydrochlorid mit der berechneten Menge  $C_2H_5ONa$ -Lsg. versetzt, vom NaCl filtriert u. CuSO<sub>4</sub>-Lsg. zugegeben. Hellvioletter Nd., schwer lösl. in Wasser. — Ähnlich mit NiSO<sub>4</sub> violettblaue Lsg., dann violetter Nd. — Verb. [Pt ( $C_6H_{14}N_4$ )]PtCl<sub>4</sub>. Wss. Lsg. von IV-Tetrahydrochlorid mit berechneter Menge NaOH versetzt u. in heiße wss. K<sub>2</sub>PtCl<sub>8</sub>-Lsg. gegossen. Fleischfarbener, krystalliner Nd., lösl. in sd. W. (farblos). (J. chem. Soc. [London] 1936. 1518—20. Okt. Rangoon, Univ.)

XIX. 1. 166

Raymond Delaby, Über die  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Nitrile und einige ihrer Derivate. Als Ausgangsmaterialien dienten die Vinylalkylearbinole, R·CH(OH)·CH: CH<sub>2</sub>, von welchen Vf. einige neue Vertreter dargestellt hat (vgl. C. 1933. II. 1010). Vinyln-dodecylcarbinol, C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>O, Kp.<sub>6</sub> 150—152°, E. 27—28°. Vinylisobutylcarbinol; Vinylsek-octylcarbinol; Vinyl-[2,6-dimethyloctyl]-carbinol. — Die Carbinole wurden mittels PBr<sub>3</sub> nach Bouis (C. 1928. II. 977) in die β-Alkylallylbromide, R·CH: CH·CH<sub>2</sub>Br, übergeführt. Ausbeuten über 80% bis zum C<sub>12</sub>-Glied bei n. Kette, etwas geringer bei verzweigter Kette. Die Exaltation der Mol. Refr. nimmt — mit Ausnahme des C12-Gliedes — regelmäßig zu von 0,53 für C4 bis 1,54 für C15. Die Fraktionierungen der 12 dargestellten Bromide u. eine Unters. im Infrarot (ausgeführt von J. Lecomte) haben gezeigt, daß dieselben kein sek. Bromid enthalten; sie bestehen wahrscheinlich vorwiegend aus dem trans-Isomeren. — Setzt man diese Bromide mit Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub> nach der von Bruylants (C. 1923. I. 37) beschriebenen Technik um, so erhält man leicht die  $\beta$ ,  $\gamma$ -ungesätt. Nitrile  $R \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CN$ . Ausbeuten 70-80% für die Verbb.  $C_5$  bis  $C_0$ ,  $50^{\circ}/_0$  von  $C_{10}$  ab. Der Vgl. mit den  $\alpha,\beta$ -ungesätt. Nitrilen zeigt, daß die Verschiebung der Doppelbindung die Kpp. kaum verändert. Dagegen sind die DD. der  $\beta, \gamma$ -Nitrile etwas höher, u. die Exaltation der Mol.-Refr. ist fast  $\overline{0}$  oder viel schwächer (höchstens 0,32 gegen 0,85—1,02). — Die Nitrile lassen sich leicht in die  $\gamma$ -Lactone  $R \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$  überführen. Man kocht sie mit dem 6—7-fachen Gewicht

50 vol.-%,ig. H2SO4, wobei sie allmählich verschwinden, verd. mit W., kocht u. wiederholt diese beiden Operationen; dann äthert man aus usw. Die Lactone sd. 30-35° höher als die Nitrile. Die Exaltation der Mol.-Refr. nimmt regelmäßig zu u. überschreitet 0,38 nicht. — Die Umwandlung der Nitrile in die  $eta, \gamma$ -ungesätt. Säuren  $R \cdot CH$ :  $CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  ist schwierig, weil die Doppelbindung leicht nach  $\alpha,\beta$  verschoben wird. Sie gelang schließlich durch fraktionierte Einw. von n. NaOH oder auch von stärkerer Barytisg. bei tiefer Temperatur. Die Säuren bis  $C_{10}$  sind rein; sie gehen unter der Wrkg. von  $50^{\circ}/_{0}$ ig.  $H_{2}SO_{4}$  ebenfalls in obige Lactone über, u. ihre KMnO<sub>4</sub>-Oxydation bestätigt die  $\beta_{1}\gamma$ -Lage der Doppelbindung. Die höheren Glieder sind schwer verseifbar, u. stärkere Bedingungen begünstigen die Isomerisierung. (C. R. hebd.

Séances Acad. Sci. 203. 1521—23. 28/12. 1936.) LINDENBAUM. George King, a-Ketolcarbonsäuren. Teil I. 9-Oxy-10-keto- und 10-Oxy-9-ketostearinsäuren. Die Oxydation von Oleinsäure u. Elaidinsäure in neutraler Lsg. mit KMnO<sub>4</sub> führt hauptsächlich zur Bldg. eines Gemisches der beiden strukturisomeren 9,10-Oxyketostearinsäuren. Die Isomeren wurden isoliert, ihre Konst. aufgeklärt u. ihre Eigg. untersucht. — Bei der Oxydation müssen Säure u. KOH in äquivalenter Menge vorhanden sein; die Menge des zugefügten KMnO4 muß annähernd 2 Mol auf 1 Mol Oleinsäure betragen. Die Konz. der Säure soll nicht 1g auf den Liter der Rk.-Mischung überschreiten. Die Dauer der Oxydation soll 8-10 Min. bei 8-10 bei der Oleinsäure u. bei 250 bei der Elaidinsäure sein. Unter diesen Bedingungen gibt Oleinsäure des Handels mit 30-40% Ausbeute ein Gemisch von 9-Oxy-10-keto- u. 10-Oxy-9-ketostearinsäure, C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>, zusammen mit 20—35°/<sub>0</sub> Dioxystearinsäure, C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>, vom F. 132°; Elaidinsäure gibt 55—60°/<sub>0</sub> des Oxyketostearinsäuregemisches u. 10—20°/<sub>0</sub> Dioxystearinsäure vom F. 95°. Die beiden Oxyketostearinsäuren werden anscheinend in ungefähr gleichen Mengen gebildet; das Gemisch hat nach wiederholter Krystallisation aus 60% jg. A. oder Petroleum-Bzl. einen konstanten F. 64,5—65,5%. Ihre Trennung erfolgt über die Semicarbazone. — 9-Oxy-10-ketostearinsäure wird mit HJO<sub>4</sub> nach I, 10-Oxy-9-ketostearinsäure nach II oxydiert. — Die Oxyketostearinsäuren haben

I  $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_3H \rightarrow CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H + CHO \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_3H \rightarrow CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H \rightarrow CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CHO + CO_2H \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ n. Eigg. u. zeigen keine Neigung, unter gewöhnlichen Bedingungen zu enolisieren. Sie sind in Leg. unimolekular u. reduzieren FEHLINGsche u. ammoniakal. AgNO<sub>3</sub>.

Legg. leielt heine Erhitzen. Lsgg. leicht beim Erhitzen. — Der Bildungsmechanismus der Oxyketostearinsäuren bleibt dunkel, da die beiden Dioxysäuren durch Permanganat unter obigen Bedingungen prakt. nicht angegriffen werden u. deshalb nicht als Zwischenprodd. in Frage kommen. Von HILDITCH u. a. (C. 1926. II. 2155. 1928. II. 1548) wird angenommen, daß die Dioxystcarinsauren, FF. 132 u. 95° strukturell verwandt sind mit Elaidin- u. Oleinsäure, u. daß die während der Oxydation letzterer Säuren mit alkal. KMnO4 erfolgende Umkehrung der Alkalität des Mediums zuzuschreiben ist. Obwohl in vorliegender Unters. die Oxydationen unter genau neutralen Bedingungen (pH = 8,5) ausgeführt

wurden, wurden von den beiden Dioxysäuren die vom F. 1320 ausschließlich als Neben-

prod. aus Oleinsäure, die vom F. 950 aus Elaidinsäure gebildet. —

Versuche. Semicarbazon des 9,10-Oxyketostearinsäuregemisches; Nadeln u. Rhomboeder, aus A., F. 130—140°. Wird mittels Äthylendichlorid getrennt; das unlösl. ist das Semicarbazon der 9-Oxy-10-ketostearinsäure, C10H37O4N3; Prismen, aus wss. A., F. 1520. - Aus der Lsg. in Äthylendichlorid fällt bei Eiskühlung das Semicarbazon der 10-Oxy-9-ketostearinsäure; Nadeln aus absol. A., F. 138,5°. — Durch Hydrolyse mit sd. 2-n. HCl u. Formaldehyd werden die entsprechenden Säuren erhalten: 9-Oxy-10-ketostearinsäure, Platten, aus wss. A., F. 74°. — 10-Oxy-9-ketostearinsäure, Platten, aus wss. A., F. 75,5°. Beide Säuren geben keine Färbung mit FeCl<sub>3</sub> oder Natriumnitroprussid, sie absorbieren in saurer Lsg. kein Br oder J. — Beide Säuren geben in 80% ig. A. mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> das Dinitrophenylosazon, C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>O<sub>10</sub>N<sub>8</sub>; orange Nadeln, aus A.-Chlf., F. 146,5°; gibt in alkoh. NaOH-Lsg. intensiv violette Färbung; ist ident. mit dem aus der Stearoxylsäure erhaltenen Prod. — 9-Oxy-10-ketostearinsäure in A. gibt mit Kaliumperjodat in W. + n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Zufügen von n-KOH nach 48 Stdn. u. Dampfdest. *Nonylsäure*, die als Zn-Salz, Platten, aus A., F. 133°, gefällt wurde u. Azelainaldehydsäure (Azelainsemialdehyd), die als 2,4-Dinitrophenylhydrazon,  $C_{15}H_{20}O_{c}N_{4}$ , identifiziert wurde; orange Blätter, aus CH<sub>3</sub>OH, F. 120°; Il. in wss. NaOH mit tiefroter Färbung; wird beim Ansäuern daraus zurückerhalten. — 10-Oxy-9-ketostearinsäure gibt bei Oxydation mit Perjodsäure Nonylaldehyd, der als Dinitrophenylhydrazon,  $C_{12}H_{22}O_4N_4$ , goldgelbe Nadeln, aus absol. A., F. 106—106,5°, isoliert wurde u. Azelainsäure,  $C_9H_{16}O_4$ . — Die Oxyketostearinsäuren geben bei Oxydation mit CrO<sub>3</sub> in Eisessig Stearoxylsäure,  $C_{18}H_{32}O_4$ ; blaßgelbe Blättchen, aus  $80^{\circ}/_{0}$ ig. A., F.  $85,5^{\circ}$ . — Das Oxyketostearinsäuregemisch oder die einzelnen  $C_{18}H_{18}O_{18}$ Säuren geben bei der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> in 2-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> am Rückfluß Nonylsäure u. Azelainsäure. — 9-Oxy-10-ketostearinsäure gibt bei Red. mit Zn-Cu-Paar in A. + Essigsäure bei 60-70°, nach Zufügen von konz. HCl bei Siedetemp. Dioxystearinsäure vom F. 132°; der größte Teil der Oxyketostearinsäure wird nicht reduziert. — Die 10-Oxy-9-ketostearinsäure gibt ebenso nur Spuren der Dioxystearinsäure, F. 132°; in keinem Falle wurde Dioxystearinsäure vom F. 95° isoliert. — Isomerisierung der beiden Oxyketostearinsäuren erfolgt, wenn sie in verd. Alkalilsg. gelöst werden; das Gleichgewicht wird bei Zimmertemp. in 24-36 Stdn., bei  $100^{\circ}$  in wenigen Min. erreicht. — Autoxydation des Oxyketosäuregemisches erfolgt sehr langsam in schwach alkal. Lsg., merklich aber beim Erhitzen in konz. Alkali in Ggw. von Luft u. stärker noch in sd., alkoh. KOH; Nonylsäure u. Azelainsäure sind dabei die Hauptprodd. — Bei dem Vers., die Dioxystearinsäuren vom F. 132 u. 95° in der theoret. Menge 1/20-n. KOH-Lsg. + W. mit KMnO<sub>4</sub> bei 25° zu den Oxyketostearinsäuren zu oxydieren, wurden die Ausgangssäuren unverändert (bis auf Spuren) zurückgewonnen. (J. chem. Soc. [London] 1936. 1788—92. Dez. London W. 2. St. Marys Hospital, Med. School.)

A. Perret und R. Perrot, Untersuchungen über Phosgen. An Hand der Literaturangaben werden die Rkk. des Phosgens erörtert. Es wird außerdem über eigene Verss. berichtet, u. zwar über die Einw. von Phosgen auf aromat. Cyanamide. Mit dem K-Salz des Phenylcyanamids bildet sich hierbei das N-Chlorcarbonat des Phenylcyanamids

nach der Gleichung:

 $C_8H_5N<_K^{CN}+ClCOCl\longrightarrow C_8H_5N<_{COCl}^{CN}+KCl$ 

Dargestellt auf ähnliche Weise wurden noch das N-Phenylaminocarbonat u. das N-Benzylaminocarbonat des Phenylcyanamids. Es wurde außerdem die Einw. von Phosgen auf NaNH<sub>2</sub> studiert. Im zweiten Teil der Arbeit wird die Einw. des Phosgens auf das Blut an Hand der Literatur erörtert. Eigene Verss. befassen sich mit der Unters. des Oxyhämoglobins im Blut, das der Einw. von Phosgen ausgesetzt war. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 102. 131—46. März 1936. Mühlhausen, Ecole supérieure de Chimie.) Gottfr.

Henry Wenker, Synthesen aus Äthanolamin. III. Synthese von N- $\beta$ -Chloräthylurethan und von  $\beta$ -Chloräthylisocyanat. (I. u. II. vgl. C. 1935. II. 1362. 1936. I. 1015.) N- $\beta$ -Oxyäthylurethan, OHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub> $\delta$ </sub> gibt mit SOCl<sub>2</sub> auf dem W.-Bad nach Vakuumdest. das N- $\beta$ -Chloräthylurethan, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NCl = ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub> $\delta$ </sub>; farblose Fl., riecht stechend, Kp.<sub>13</sub> 128—130°. —  $\beta$ -Chloräthylisocyanat, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>ONCl = ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NCO; Bldg. aus N- $\beta$ -Oxyäthylurethan mit 2 Mol PCl<sub> $\delta$ </sub> auf dem W.-Bad oder aus N- $\beta$ -Chloräthylurethan mit 1 Mol PCl<sub> $\delta$ </sub>; Kp. 135°; zers. sich rasch unter Entw. von CO<sub>2</sub>; riecht unangenehm, reizt die Augen. Es gibt mit Anilin in Ä. den

α-Phenyl-β-β-chloräthylharnstoff, ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCONHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; aus verd. A., F. 124°. — Das Isocyanat reagiert ähnlich mit p-Phenetidin unter Bldg. des Harnstoffs  $C_{11}H_{16}O_2N_2Cl$ , F. 149°. (J. Amer. chem. Soc. 58. 2608. Dez. 1936. Elizabeth, N. J.) Busch.

W. O. Lukaschewitsch, Untersuchung der Reduktion aromatischer Nitroverbindungen. II. (I. vgl. C. 1936. II. 3092.) Aminoverbb., die bei der Red. von Azoxyderivv. durch Zn-Staub + Natronlauge gebildet werden, entstehen nicht über die Hydrazoverbb., da man aus letzteren direkt unter den gewöhnlichen Bedingungen keine Amine erhalten kann. Bei der Red. von Azoverbb. entstehen nur geringe Mengen von Amin. Führt man während der Red. von o-Azoxytoluol allmählich große Mengen von o-Hydrazoanisol dem Rk.-Gemisch zu, so ergibt die Aufarbeitung die übliche Menge o-Toluidin, dagegen kein o-Anisidin. Ein aus Azoxy- (oder Azo) u. Nitroverbb. bestehendes Gemisch liefert bei der üblichen Red. Hydrazoverbb. als Hauptprod. infolge eines stufenweise verlaufenden Vorganges. Durch geeignete Wahl der Bedingungen kann eine gleichzeitige bzw. parallel verlaufende Red. erzwungen werden. So wurde z. B. zu einer Bzl.-Lsg. von o-Azoxytoluol etwas Zn-Staub u. Natronlauge zugegeben u. nach Ingangkommen der Rk. auf einmal o-Nitrotoluol zugesetzt, worauf mit der Zugabe von Zn-Staub u. Lauge in kleinen Portionen langsam fortgefahren wurde. Die gebildete Menge an Hydrazotoluol entsprach bei der Aufarbeitung der Menge an Azoxytoluol, während an Toluidin etwas weniger als berechnet aus Nitrotoluol entstanden war. Unter diesen Bedingungen verlaufen die Oxydoredd. sehr schnell u. die Nitrosoverbb. entgehen der Rk. mit den Arylhydroxylaminen, welche ihrerseits rasch zu den Aminen red. werden. So entsteht beispielsweise bei gleichzeitiger Red. von o-Nitroanisol u. Phenylhydroxylamin kein Anilin; aber bei allmählicher Zugabe von Phenylhydroxylamin zu einem Rk.-Gemisch, in dem o-Azoxyanisol red. wird, findet quantitative Bldg. von Anilin statt. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 1064—73. 1936.)

Zen'ichi Horii und Tsuneo Kinouchi, Über die Hydrazone, die sich vom p-Rhodanphenylhydrazin ableiten. III. (II. vgl. C. 1936. II. 459.) Vff. berichten über weitere Rk. Prodd. aus p-Rhodanphenylhydrazin (I) u. einigen Diketonen, Benzaldehydderivv., Propiophenon u. dessen Derivv. u. a. Ketonen. — Diacetylmono-[p-rhodanphenylhydrazon], C11H11ON3S. Aus je 1 Mol. Diacetyl u. I in 50% ig. Essigsäure bei Raumtemperatur. Aus A. gelbe Tafeln, F. 180-1810. — Diacetyldi-[p-rhodanphenylhydrazon],  $C_{18}H_{16}N_6S_2$ . Aus Diacetyl u. 2,5 Moll. I oder aus vorigem u. 1,5 Mol. I (W.-Bad, 2 Stdn.). Aus Pyridin gelbliche Tafeln, F. 266° (Zers.). - Acetylacetondi-[p-rhodanphenylhydrazon], Č<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>. Aus Acetylaceton u. 2,5 Moll. I in A. bei Raumtemperatur. Aus A. farblose Nadeln, F. 148°. Mit nur 1 Mol. I in A. oder 50% ig. Essigsäure (bei kurzer Rk.-Dauer) entsteht dieselbe Verb. mit geringerer Ausbeute. — I-[p-Rhodanphenyl]-3,5-dimethylpyrazol,  $C_{12}H_{11}N_3S$ . Aus Acetylaceton u. 1 oder 2,5 Moll. I in 50% ig. Essigsäure (W.-Bad oder 1 Tag stehen lassen). Öl, im Eisschrank Krystalle, F. 66-67°, auch nach Umlösen aus Pyridin. — 1-[p-Rhodanphenyl]-3-methyl-5-phenylpyrazol, C12H13N2S. Mit Benzoylaceton. Aus verd. Pyridin Nadeln, F. 84-85°. Acetonylacetondi-[p-rhodanphenylhydrazon], C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>0</sub>S<sub>2</sub>, aus A. Säulen, F. 179—180°.

— Phenylglyoxaldi-[p-rhodanphenylhydrazon], C<sub>22</sub>H<sub>10</sub>N<sub>0</sub>S<sub>2</sub>, aus A. goldgelbe Nadeln.
F. 196—197,5°. — p-Rhodanphenylhydrazone: 3,4-Methylendioxy-6-nitrobenzaldehyd-C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S, orangerote Nadeln, F. 209°. 3,4-Methylendioxy-6-nitrobenzaldehyd-C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>BrS, hellbraune Nadeln, F. 203°—204°. 3,4-Dimethoxy-6-nitrobenzaldehyd-C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>SrS, hellbraune Nadeln, F. 203°—204°. 3,4-Dimethoxy-6-nitrobenzaldehyd-C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>SrS, hellbraune Nadeln, F. 203°—204°. Nitro-3-methoxy-6-nitrobenzaldehyd-C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>SrS, hellbraune Nadeln, F. 203°—204°. Nitro-3-methoxy-6-nitrobenzaldehyd-C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>SrS, hellbraune Nadeln, F. 221°—2 Nitro-3-methoxy-6-nitrobenzaldehyd-C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>SrS, hellbraune Nadeln, F. 203°—2 Nitro-3-methoxy-6-nitrobenzaldehyd-C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>SrS, hellbraune N C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S, blutrote Nadeln, F. 231°. 2-Nitro-3-methoxy-4-acetoxybenzaldehyd-, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>S, gelbe Tafeln, F. 151°. m-Nitro-p-chlorbenzaldehyd-, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>ClS, orangegelbe Tafeln, F. 171,5—172,5°. m-Nitro-nisaldehyd-, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>S, orangene orangegelbe Tafeln, F. 171,5—172,5°. m-Nitroanisaldehyd-, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>S, orangene Nadeln, F. 148,5—149,5°. m-Nitro-p-toluylaldehyd-, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S, gelbe Tafeln, F. 156 bis 157°. Päonol-, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S, hellgelbe Nadeln, F. 157—158,5°. o-Oxycumarketon [? d. Ref.], C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>S, hellgelbe Nadeln, F. 149—150°. Benzylmethylketon-, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>S, Nadeln, F. 118—119°. Benzylaceton-, C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>S, Tafeln, F. 74—75°. Proptophenon-, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>S, Nadeln, F. 98°. o-Oxypropiophenon-, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>S, hellgelbe Säulen, F. 146,5—147,5°. p-Oxypropiophenon-, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>S, Tafeln, F. 116,5—117,5°. p-Methylpropiophenon-, C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>S, Nadeln, F. 139—140°. p-Chlorpropiophenon-, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>ClS, Nadeln, F. 144—145°. p-Brompropiophenon-, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>BrS, Nadeln, F. 149—150°. p-Jodpropiophenon-, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>JS, Nadeln, F. 152°. — p-Jodpropiophenon-, C-H<sub>2</sub>OJ. Aus Jodbenzol. Propionsäurechlorid u. AlCla. Aus A. Nadeln, F. 60°. phenon, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>OJ. Aus Jodbenzol, Propionsäurechlorid u. AlCl<sub>3</sub>. Aus A. Nadeln, F. 60 bis 61°. — Symm. Acetyl-[p-rhodanphenyl]-hydrazin, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>3</sub>S. Aus I in Eisessig.

Aus A. oder W. Nadeln, F. 173—174°, ident. mit der von KAUFMANN (C. 1929. I. 3092) anders dargestellten Verbindung. (J. pharmac. Soc. Japan 56. 163—67. Nov. 1936. Tokushima, Techn. Hochsch. [Nach dtsch. Ausz. ref.]) LINDENBAUM.

Charles D. Hurd und Carl N. Webb, Der Einfluß von Halogensubstituenten auf die Umlagerung von Allylaryläthern. II. Äther, die sich anormal verhalten. (I. vgl. C. 1936. II. 2530.) Vff. stellen nach der früher beschriebenen Meth. die Allylaryläther I—IX u. die Halogenallylphenole X u. XI dar u. unterwerfen sie der Pyrolyse. Sämtliche Äther geben Halogenwasserstoff ab u. polymerisieren; C<sub>3</sub>- oder C<sub>6</sub>-KW-stoffe konnten nicht beobachtet werden. I spaltet HBr ab unter Bldg. von 2-Allyl-4,6-dibromphenol; der Vorgang bedingt eine Dehydrierung des Lösungsm. oder eines Teiles von I. Die in der Allylkette halogensubstituierten Äther scheinen intermediär einer Umlagerung zu unterliegen, da aus V das isomere Phenol XII gewonnen werden konnte, das sich aber rasch isomerisiert u. dann in XIII übergeht.

V XII CI CCI-CH, CHCI CCI-CH, THCI CH XIII

Versuche. 2,3-Dichlorpropen, aus Trichlorpropan nach Lespieau u. Bourguel (vgl. Org. Syntheses 5 [1925]. 49), Kp. 93—966; np²¹ = 1,4600. — Allyl-2,4,6-tribromphenyläther (I), C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>OBr<sub>3</sub>; F. 76—77°. — Allyl-2-methyl-4,6-dibromphenyläther (II), C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>OBr<sub>2</sub>; Kp. 137—141°; F. 34—37°. — Allyl-2-dethyl-4,6-dibromphenyläther (III), C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>OBr<sub>2</sub>; Kp. 112—1136; np²0 = 1,5830. — Allyl-2-methyl-6-bromphenyläther (IV), C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>OBr, Kp. 81—856; np²0 = 1,5451. — β-Chlorallylphenyläther (V), C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>OCl; Kp. 12,89—91°; np²0 = 1,5329. — β-Bromallylphenyläther (VI), C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>OBr, Kp. 83—88°; np²0 = 1,5557. — γ-Chlorallylphenyläther (VIII), C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>OCl, Kp. 12, 122—127°; np²0 = 1,5360. — γ-Bromallyl-phenyläther (IX), C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>OBr, Kp. 101—106°; np²0 = 1,5360. — γ-Bromallyl-phenyläther (IX), C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>OBr, Kp. 101—103°; np²0 = 1,5620. — ο-(β-Chlorallyl)-phenol (X), C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>OCl, Kp. 195—100°. — ο-(γ-Chlorallyl)-phenol (XI), C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>OCl, Kp. 195—100°. — ο-(γ-Chlorallyl)-phenol (XI), C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>OCl, XI mit Essigsäure u. HBr Bzl. u. 1,3-Dichlorpropen in 7 Stdn. unter Erwärmen; Kp. 31 151—56°; np²3 = 1,5638. Als Nebenprod. VII. — 2-Chlormethylcumaran, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>OCl, XI mit Essigsäure u. HBr 2 Stdn. erhitzen; Kp. 140—155°; np²4 = 1,5615. — Ergebnis erhitzt. In allen Fällen werden phenol. u. neutrale Harze erhalten. I, III u. IV scheinen auch Allylbromid abzuspalten. Aus I in Tetralin: 2-Allyl-4,6-dibromphenol (XIV), Kp. 125—130°; 2-Methyl-5,7-dibromcumaran, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>OBr, Kp. 130—135°. Zum Vgl. synthetisiert man aux XIV mit Essigsäure u. HBr in 2 Stdn. bei Siedehitze; Kp. 129—134°; np³0 = 1,6075. — Aus II: kein analysenreines Produkt. — III in Tetralin (XV): 2-Allyl-6-bromphenol, Kp. 96 bis 98°; np²0 = 1,5784 u. 4-Allyl-2,6-dibromphenol, Kp. 112—117°; np²0 = 1,6075. — Aus III: kein analysenreines Produkt. — III in Tetralin oder Fluoren: Tribromphenol. — VII (15 verschied. Verss.) ohne Lösungsm. u. in Fluoren: mehrere Fraktionen, in hehydriert. — IV in XV: 2-Methyl-4-allyl-6-bromphenol, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>OBr, Kp. 1501—110°; np²0 = 1,57511 u.

J. Makaroff-Semliansky und S. Prokin, Die Darstellung von Benzaldehyd aus Benzalchlorid und Borsäure. (Unter Mitwirkung von W. Iwanowa und B. Iwanowa.) Benzalchlorid (I) reagiert für sich u. im Gemisch mit Benzylchlorid (II) u. Benzotrichlorid mit Borsäure (III) bei 130—160° unter Bldg. von Benzaldehyd (IV) in guter Ausbeute. I u. III werden zurückgewonnen. Es wird angenommen, daß sich aus I u. III ein Ester (V) bildet, der therm. in Metaborsäure u. IV gespalten wird, da gegen die Verseifung von I mit W., das aus III unter Bldg. von Tetraborat entsteht, das unveränderte II spricht, das bei dieser Temp. mit W. Benzylalkohol bilden müßte. V konnte nicht isoliert werden. Die Meth. ist techn. anwendbar. (J. prakt. Chem. [N. F.] 147. 317 bis 320. 11/1. 1937. Moskau, Chem.-Techn. Mendelejew-Inst.)

A. J. Faworski, Uber die molekularen Umlagerungen von Ketonen beim Erwärmen mit Zinkchlorid. (Mit Zalesskaja, Rosanow und G. W. Tschelinzew.) Zur Feststellung des Geltungsbereiches der Regel (FAWORSKI u. TSCHILINGARJAN, C. 1926. I. 2335), daß Ketone, die sich nicht aus a-Glykolen durch Dehydratisierung

bilden, aber auf anderem Wege dargestellt werden können, unstabil sind u. sich in die aus den α-Glykolen hervorgehenden isomeren Ketone umlagern lassen, untersucht Vf. das Verh. des Äthylphenylketons, des Phenylcyclohexylketons, des Phenyltertiärbutylketons u. des *Phenyllertiäramylketons* gegenüber ZnCl<sub>2</sub> als Umlagerungsmittel. — Beim Zugeben von Äthylphenylketon zu ZnCl<sub>2</sub> bei 320—330° fand keine Isomerisierung sondern ein tiefgreifender Zerfall des Mol. statt unter Bldg. von Äthylen, CO, CO, Bzl., Propylbenzol, Propenylbenzol, Benzoe- u. Propionsäure, W., harziger Prodd. u. wahrscheinlich H2 u. Äthan. Vf. gibt ein Syst. von Gleichungen, die den Mechanismus dieses Zerfalls verständlich machen. — Aus Phenylcyclohexylketon wurde sowohl beim Überleiten über ZnCl<sub>2</sub> bei 350—420° unter vermindertem Druck wie beim Einrühren in ZnCl<sub>2</sub> von 350—400° außer unverändertem Ausgangsmaterial u. Harz eine Verb. C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>, Kp. 247—249°, erhalten, die wahrscheinlich ident. ist mit Phenylcyclohexan. Eine Umlagerung, die hier zum α-Phenylsuberon geführt hätte, war nicht eingetreten. — Dagegen fand bei den nachst. besprochenen Verbb., die gleich dem Phenylisopropylketon (l. c.) als Derivv. des Acetophenons zu betrachten sind, die erwartete Isomerisierung statt. — Aus dem beim Eintropfen von Phenyltertiärbutylketon in ZnCl, bei 320-330° u. nachfolgender W.-Dampfdest. erhaltenen Prod. wurde Phenyl-3-methyl-3-butanon-2 isoliert u. mittels des Semicarbazons, F. 190—191°, u. der Oxydation zu Dimethylphenylessigsäure identifiziert. — Unter den gleichen Bedingungen bildete sich aus Phenyltertiäramylketon das isomere Methyl-3-phenyl-3-pentanon-2, das bei der Oxydation Methyläthylphenylessigsäure ergab. — Darst. von Phenyltertiärbutylketon. Phenyltertiärbutylcarbinol, F. 44—45°, aus TertiärbutylMgCl u. Benzaldehyd wurde nach C. 1889. I. 515 zum Keton oxydiert, Kp. 109°. Semicarbazon, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>, F. 150°. — Darst. von Phenyltertiäramylketon. Aus Tertiäramyl-MgCl u. Benzaldehyd bei tiefer Temp. dargestelltes Phenyltertiäramylcarbinol,  $C_{12}H_{18}O$ , F. 22°, lieferte bei der  $Na_2Cr_2O_7$ -Oxydation das Keton.  $Kp_{10}$  112°;  $D_{10}$ ° 0,9866; D.<sup>20</sup><sub>20</sub> 0,9726; Semicarbazon, F. 127—128°. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obsehtschei Chimii] **5** (67). 1728—35. 1935.) MAURACH.

A. W. Kirssanowa und J. N. Iwaschtschenko, Über das vermeintliche Dihydrophenylbenzamidin. (Bull. Acad. Sci. URSS [russ.: Iswestija Akademii Nauk SSSR] [7] 1935. 979—83. Ural. Filiale der Akad. der Wiss. der USSR. — C. 1936. I. 1605.) MAUR.

Kozi Suzuki, Synthese des Mono- und Dimethyläthers des Resorcylbutyrolactons. Vf. hat durch Red. der β-[2,4-Dimethoxybenzoyl]- u. β-[2-Oxy-4-methoxybenzoyl]-propionsäure (Perkin, J. chem. Soc. [London] 93. 506. 508) mit Na-Amalgam u. verd. Essigsäure γ-[2,4-Dimethoxyphenyl]-butyrolacton, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, F. 95—98°, u. γ-[2-Oxy-4-methoxyphenyl]-butyrolacton, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, F. 110—114°, dargestellt. Beide Verbb. kryst. schwer. Es bestehen Beziehungen zwischen ihrer Struktur u. anthelmint. Wirkung. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 30. Nr. 662/70. Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.] 15. 71. Dez. 1936. [Nach engl. Ausz. ref.])

T. C. Daniels und R. E. Lyons, Die Äthylester von Trijodphenoxyessigsäuren und Kaliumtrijodphenoxyacetat. Diese Substitutionsprodd. von Essigester wurden wegen ihrer möglichen Undurchlässigkeit für Röntgenstrahlen dargestellt. — Ein Gemisch von 0,05 Mol Trijodphenol gibt mit äquivalenten Mengen von Mono-, Di- oder Trichloressigsäureäthylester in absol. A. auf heißem W.-Bad (2, 3½ u. 7 Stdn.) das Mono-, Di- oder Triphenoxyderivat. — Monotrijodphenoxyderiv., C<sub>10</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>J<sub>3</sub>, Krystalle, aus A., F. 128.5°. — Ditrijodphenoxyderiv., C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>J<sub>6</sub>, Nadeln, aus Chlf., F. 160,0°. — Tritrijodphenoxyderiv., C<sub>22</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>J<sub>9</sub>, gelbe, amorphe M., F. 208—211° (Zers.). — Das Monotrijodphenoxyderiv. gibt bei der Hydrolyse mit heißem 30°/0 ig. wss. KOH das Kaliumtrijodphenoxyacetat, C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>J<sub>3</sub>K; die durch HCl gefällte freie Säure hat F. 211°. — Verseifung der di- u. trisubstituierten Ester erfolgt nicht unter denselben Bedingungen. (J. Amer. chem. Soc. 58. 2646. Dez. 1936. Bloomington, Indiana, Univ.) Busch.

W. M. Rodionow, W. N. Below und W. W. Lewtschenko, Untersuchung auf dem Gebiet der Elektrosynthese aromatischer Carbonsäuren. I. Die Elektrolyse der Opiansäure. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obsehtschei Chimii] 5 (67). 1817—29. 1935. Moskau, Chem. Labor. der Gewerbeakademie. — C. 1935. II. 3502.)

Léon Palfray, Sébastien Sabetay und Pierre Mastagli, Reduzierende Wirkung der benzylalkoholischen Kalilauge und des Natriumbenzylats au die Aldehyde. (Vgl. C. 1935. I. 2800 u. früher.) Um den Mechanismus der Einw. von benzylalkoh. KOH auf die Aldehyde aufzuklären, haben Vff. 3 Aldehyde von verschied. Typus, Cumin.

Önanth- u. α-Amylzimtaldehyd, gewählt u. versucht, die bei der Rk. gebildeten Prodd. zu isolieren. — Cuminaldehyd (nicht aldolisierungsfähig). 0,1 g-Mol. mit 100 ccm 0,5-n. benzylalkoh. KOH 2 Stdn. gekocht, Krystallbrei in W. gegossen u. ausgeäthert. Aus der wss. Lsg. nur Benzoesäure. Aus der äther. Lsg. Cuminalkohol, Kp<sub>·13</sub> 122,5°, D. 18,5°, 0,9818,  $n_D^{19,5}=1,5210$ ; Phenylcarbamat, F. 62,5°. Die Rk. ist also wie folgt verlaufen:

 $\begin{array}{l} {\rm C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CHO + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH = C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH + C_0H_5 \cdot CHO}; \\ {\rm 2\ C_6H_6 \cdot CHO + KOH = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH + C_0H_5 \cdot CO_2K}. \end{array}$ 

On anthaldehyd (äußerst aldolisierungsfähig). Nach 21/2-std. Kochen mit 0,5-n. benzylalkoh. KOH oder Na-Benzylat hatten sich 0,5 Mol. Säure auf 1 Mol. Aldehyd gebildet. Na-Benzylat ist bei weitem vorzuziehen, weil sich dann viel weniger sek., hochsd. Prodd. bilden. Demnach wurden 28 g Aldehyd mit 300 ccm 0,5-n. Na-Benzylat 2 Stdn. gekocht usw. Aus der wss. Lsg. nur Benzoesäure; aus der äther. Lsg. ein alkoh. Prod. von Kp.<sub>13</sub> 152—162° (43—62°/<sub>0</sub>) u. sehr hoch sd. Produkte. Genannte Fraktion lieferte ein Allophanat, F. (bloc) 120°, u. dieses durch alkal. Verseifung einen gesätt. prim. Alkohol  $C_{14}H_{30}O$ ,  $Kp_{13}$  154°,  $D_{14}^{21}$  0,8377,  $n_{D}^{21} = 1,4460$ ,  $M_{D} =$ 68,25 (ber. 68,37), ident. mit 2-Pentylnonanol-(1) oder  $\beta$ , $\beta$ -n-Heptyl-n-amyläthylalkohol, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>·CH(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)·CH<sub>2</sub>·OH (vgl. v. Braun u. Manz, C. 1934. II. 3920). Vff. haben seine Konst. dadurch bewiesen, daß sie *Onanthylidenonanthol* (I) (Kp. 146—148°, D. 154 0,8473,  $n_D^{20}=1,4600$ ; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 128°), dessen Konst. feststeht, mit Na u. A. red. haben; das erhaltene Prod. war ident. mit obigem Alkohol. Dieser entsteht auch durch Erhitzen des I mit Na-Benzylat u. ist verschieden vom 2-Pentylnonen-(2)-ol-(1),  $C_6H_{13}\cdot CH: C(C_5H_{11})\cdot CH_2\cdot OH$ , welches Vff. durch Red. des I nach dem Verf. des D. R. P. 384 351 (C. 1924. I. 2398) dargestellt haben;  $Kp_{-13}$  154°,  $D^{21}_{4}$  0,8491,  $n_{D}^{19} = 1,4572$ ,  $M_{D} = 67,91$  (ber. 68,02); Allophanat, F. 111,5°. — Rk. Mechanismus: Es bildet sich kein Heptylalkohol. Das Na-Benzylat aldolisiert u. crotonisiert das Önanthol zu I, welches sodann funktionellen Austausch erleidet. Es bildet sich 0,5 Mol. Benzoesäure auf 1 Mol. Önanthol, d. h. doppelt so viel, als aus der Umwandlung des I in den ungesätt. Alkohol C<sub>14</sub> hervorgehen sollte. Dieser Überschuß rührt von der Red. der Doppelbindung her, u. daraus ergibt sich, daß Na - Ben zylat die  $\alpha$ ,  $\beta$ -Doppelbindung zu hydrieren vermag. — Nun erklärt sich das anormale Verh. gewisser  $\alpha$ , $\beta$ -ungesätt. Aldehyde. Z. B. wurde durch Kochen von α-Amylzimtaldehyd mit benzylalkoh. KOH 1 Mol. Benzocsäure (statt 0,5 Mol.) gebildet. Die früher gegebene Erklärung (Spaltung an der Doppelbindung) ist unhaltbar, denn aus dem Rk.-Prod. mit Na-Benzylat wurde a-Amyldihydrozimtalkohol,  $C_0H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_5H_{11}) \cdot CH_2 \cdot OH$ , isoliert;  $Kp_{-13} \cdot 162^{\circ}$ ,  $D_{-19}^{-19} \cdot 0,9431$ ,  $n_D^{-18} = 1,5039$ ; Allophanat, F. 125°. (C. R. hebd. Seances Acad. Sci. 203. 1523—25. 28/12. 1936.) LINDENBAUM.

J. S. Salkind, Anlagerung von Wasserstoff an Acetylenderivate. XXII. Dioxycyclohexylacetylen und seine Hydrierung. (Mit Swertschkowa und Kostjutschenko.) (XXI. vgl. C. 1934. I. 2749.) Durch frühere Arbeiten (vgl. C. 1916. I. 921 u. Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 48 [1916]. 538. 50 [1918]. 36) über die Geschwindigkeit der H<sub>2</sub>-Anlagerung an γ-Acetylenglykole war festgestellt worden, daß die Rk.-Geschwindigkeit mit zunehmendem Mol.-Gew. der aliphat. Substituenten sinkt. In vorliegender Abhandlung wird am Beispiel des Dioxycyclohexylacetylens der Einfl. cycl., am gleichen C-Atom wie das OH haftender Radikale auf die Hydrierungsgeschwindigkeit untersucht. Es zeigte sieh, daß sieh das Dioxycyclohexylacetylen in den beobachteten Gang der Beziehungen zwischen Mol.-Gew. u. Hydrierungsgeschwindigkeit nicht einordnen läßt: es steht vielmehr hinsichtlich der Leichtigkeit der H<sub>2</sub>-Aufnahme zwischen Tetramethylu. Dimethyldiäthylbutindiol. Vf. hält eine stereochem. Erklärung dieses Befundes für möglich. — Di-1-oxycyclohexylacetylen (I), C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, aus Cyclohexanon u. Dibromdimagnesiumacetylen in üblicher Weise. Aus Lg. F. 109°; Kp.<sub>13</sub> 183°. Färbt H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kirschrot; beim Erhitzen mit KOH auf 170° entstehen Acetylen u. Adipinsäure. — Diessigester, C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>, durch 7-std. Erhitzen von 5 g des vorst. Glykols mit 14 g Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat auf 150°. Aus wss. A. F. 45,5—46,5°; gibt in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelbe Färbung. — Oxyd des Dibromdi-1-oxycyclohexylacetylens, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>Br<sub>2</sub>O, aus I mit Br<sub>2</sub> in Chlf. bei 60°; aus Methanol F. 106,5—107,5°. — Di-1-oxycyclohexyläthylen,  $C_{14}H_{24}^2O_2$ . 0,01 Mol. I gelöst in 50 ccm absol. A. wurde in Ggw. wechselnder Mengen von koll. Pd in W. bei 18—21° u. gewöhnlichem Druck mit  $H_2$  behandelt. Aus Lg. u. wss. Aceton F. 152°. Entfärbt  $Br_2$  u. KMnO<sub>4</sub>-Lösungen. — Das Prod.

war einheitlich, kein Gemisch der beiden möglichen Isomeren. Bei Zugabe steigender Mengen Pd wächst die Rk.-Geschwindigkeit anfangs rascher als die Konz. des Katalysators, allmählich aber läßt der Einfl. fortgesetzter Konz.-Steigerung nach. — Die KMnO<sub>4</sub>-Oxydation verlief sehr langsam u. ergab nur Adipinsäure. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5 (67). 1723—27. 1935.)

J. S. Salkind und W. I. Zereschko, Anlagerung von Wasserstoff an Acetylenderivate. XXIII. Dihexylbutindiol und seine Hydrierung. (XXII. vgl. vorst. Ref.) Dihexylbutindiol (dargestellt nach C. 1914. I. 755) wurde in Ggw. wechselnder Mengen von koll. Pd in absol. A. hydriert. Die Hydrierung verlief rascher als beim Diphenylbutindiol, das die gleiche Anzahl C-Atome, aber in cycl. Anordnung enthält, u. langsamer als beim Dimethylbutindiol. — Das nach l. c. dargestellte Dihexylbutindiol, F. 47—49°, bildete ein Gemisch zweier isomerer Acetylglykole; durch Überführung in das Dibromid, F. 97—98°, u. nachfolgende Abspaltung von Br mit Zn wurde das eine Isomere, aus PAe., F. 53—54°, isoliert, das andere, F. 68—70° (?), entstand rein in geringer Menge bei der Synthese. Das Acetylenglykol, F. 53—54°, gibt bei der Hydrierung ein festes Äthylenglykol, F. 44—45°, das Isomere ein fl. Äthylenglykol, Kp.<sub>14</sub> 195 bis 200°, D.<sup>25</sup><sub>4</sub> 0,840; Dibromid aus PAe., F. 140°. Beide Verbb. wurden bei der beschriebenen Hydrierung nebeneinander erhalten. Durch Aufnahme von 4 H bildeten sich aus den isomeren Acetylenglykolen 2 gesätt. Glykole vom F. 105—106° u. F. 85 bis 86° (durch Krystallisation aus PAc. getrennt); das erste entsteht auch aus dem fl., das zweite aus dem festen Äthylenglykol, F. 44—45°. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5 (67). 1768—71.

S. N. Danilow und S. M. Risow, Vinylcyclohexylcarbinol. Im Zusammenhang mit Problemen der Ligninforschung wurde das Vinylcyclohexylcarbinol (1-Cyclohexyl-

propen-2-ol-1) dargestellt.

Versuch e. Vinylcyclohexylcarbinol, C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>O, aus Hexyl-MgBr u. Acrolein in Ä. Farbloses Öl. Kp.<sub>12</sub> 89—91°; D.<sup>20</sup><sub>1</sub> 0,9290; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,477 03; MR = 42,62 (ber. 42,61). — Essigester, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, durch 3-std. Erhitzen von 8 g Carbinol, 40 g Essigsäureanhydrid u. 12 g Na-Acetat auf 150° (Badtemp.), Kp.<sub>14</sub> 101—102°; D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,9492; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,457 94; MR = 51,98 (ber. 52,31). — Durch Einw. von Br<sub>2</sub> auf vorst. Verb. in Chlf. u. nachfolgende Behandlung des Prod. mit Ag-Acetat in Eisessig bei 120° bildete sich unter HBr-Abspaltung ein ungesätt. Bromid des Essigesters, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>Br, Kp.<sub>2</sub> 143—145°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 1,3040; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,501 24; MR = 59,84 (ber. 59,75). Stellung des Br unbestimmt. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Secr. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5 (67). 1696—98. 1935. Leningrad, Chem.-technolog. Inst., Labor. f. chem. Verarbeitung d. Cellulose.)

Lydia Monti, Über die Nitrierung aromatischer polycyclischer Kohlenwasserstoffe mittels nitroser Gase. (Atti Congr. naz. Chim. pura appl. 5. I. 407—10. 1936. — C. 1936. I. 4719.)

Alexander Schönberg und Robert Michaelis, Wechselwirkung von Tetraphenylglykol und Pyridiniumchlorid. Tetraphenylglykol bildet mit Pyridin u. HCl eine krystalline Verb.  $C_{31}H_{28}O_2NCl$ , d. h. bestehend aus je 1 Mol. der Komponenten. Man löst das Glykol in Bzl., gibt trockenes Pyridin u. dann äther. HCl zu, bis der Nd. nicht mehr zunimmt, u. wäscht mit absol. Äther. Aus absol. A., F. 185—190° (Zers.). Wird durch Erwärmen mit wss. Lauge in die Komponenten gespalten. Die Verb. ist wahrscheinlich den Prodd. analog, welche Triphenylcarbinol u. Triphenylmethylhydroperoxyd mit Pyridiniumchlorid bilden (Helferich u. Siebert, C. 1926. I. 2689; Wieland u. Maier, C. 1931. II. 49), u. wird am besten als mol. Komplex,  $HO \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot (C_6H_5)_2 \cdot OH$ ,  $C_5H_5N$ , HCl, formuliert. (J. chem. Soc. [London] 1936. 1571. Okt. Edinburgh, Univ.)

N. D. Scott, J. F. Walker und V. L. Hansley, Naphthalinnatrium. I. Eine neue Methode zur Darstellung der Additionsverbindungen zwischen Alkalimetallen und polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Vff. fanden, daß die Rk. zwischen aromat. KW-stoffen u. Na wesentlich erleichtert wird, wenn an Stelle von Diäthyläther als Lösungsm. Dimethyläther oder Dimethylglykoläther verwendet werden. So konnte auch Naphthalin u. Diphenyl leicht in die Na-Verbb. übergeführt werden. (J. Amer. chem. Soc. 58. 2442—44. Dez. 1936. Niagara Falls, N. Y.) BEYER.

I. S. Ioffe, S. G. Kusnetzow und S. Litowski, Diaryle und ihre Derivate. VIII. Einfluß der Acidität des Mediums auf die Reaktion des β-Nuphthols mit Eisen-

chlorid. (VII. vgl. C. 1936. I. 3506.) Bei der Einw. von FeCl<sub>3</sub> auf β-Naphthol findet unter bestimmten Bedingungen außer der Oxydation desselben zu 2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthyl (I) eine Chlorierung statt, die zur Bldg. von 1-Chlor-2-naphthol (II) führt. Vff. stellen fest, daß mit zunehmender Acidität des Mittels die Ausbeute am I stetig sinkt, während die Menge an II entsprechend wächst, unter gleichzeitiger Erhöhung der zur völligen Umsetzung des β-Naphthols erforderlichen Rk.-Dauer. — Es wurden jeweils 5,8 gβ-Naphthol gelöst in 1100 cem W. bei Siedetemp. mit 30 cem n-FeCl<sub>3</sub>-Lsg. versetzt. In Ggw. von 12,5 Moll. HCl auf 1 Mol. β-Naphthol betrug die Ausbeute an I 72,4°/<sub>0</sub>, an II 0°/<sub>0</sub> u. die Rk.-Dauer 4 Stdn.; in Ggw. von 150 Moll. HCl waren die entsprechenden Werte 27,5°/<sub>0</sub>, 32,4°/<sub>0</sub> u. 33 Stdn. — Bei allen Verss. wurde neben I u. II noch ein in Alkali unlösl., mit W.-Dampf nichtflüchtiges Prod. in geringer Menge erhalten. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5 (67). 1685—86. 1935. Leningrad, Chem.-technolog. Inst., Farbstofflabor.)

I. S. Joffe, S. G. Kusnetzow und A. A. Panow, Diaryle und ihre Derivate. IX. Sulfierung von 2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthyl. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Bei der Sulfierung des 2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthyls bildete sich eine Monosulfosäure u. aus ihr eine Disulfosäure. Diese erwies sich als ident. mit der durch Oxydation der 2-Naphthol-6-sulfosäure erhältlichen Disulfosäure, denn beide Verbb. gehen in der Alkalischmelze in 2,6,2',6'-Tetraoxy-1,1'-dinaphthyl über. Demnach liegen in den Sulfierungsprodd. die 2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthyl-6,6'-disulfosäure u. die 2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthyl-6-sulfosäure vor. Die Sulfogruppen sind also in Amphistellung zu den OH-Gruppen eingetreten. Da das 2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthyl durch konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auch oberhalb 100° nur sulfiert u. nicht in das entsprechende Naphthylenoxyd verwandelt wird, ist anzunehmen, daß

in der Verb. die beiden Naphthalinkerne nicht symm. zueinander liegen.

Versuche. Die Sulfierungen wurden mit 96% i. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 100% ausgeführt. Mit gleichen Gewichtsmengen Dioxydinaphthyl u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurden in 10 Stdn. 85% Monosulfosäure u. keine Disulfosäure, mit der 4-fachen Menge H2SO4 in 60 Stdn. 83% Disulfosaure neben 13% Monosulfosaure erhalten. Zur Aufarbeitung wird die Sulfomasse in die 10-fache Menge W. gegossen, die  $H_2SO_4$  mit  $BaCO_3$  gefällt, die Lsg. nach dem Filtrieren mit Ba(OH)2 neutralisiert u. auf 100 cem eingeengt; beim Erkalten scheidet sich das Ba-Salz der Monosulfosäure aus, während das Ba-Salz der Disulfosäure gelöst bleibt. — 2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthyl-6-sulfosäure, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>S. Na· u. Ba-Salz leicht lösl. in kaltem W.. wenig lösl. in 90% ig. Alkohol. Kuppelt nicht mit Diazoniumverbindungen. — Das Na-Salz gibt in der Kalischmelze bei 325° 2.2',6-Trioxy-1,1'-dinaphthyl, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, aus A., F. 305—307°; lösl. in W., leicht lösl. in A. u. Äther. Wird durch FeCl<sub>3</sub> oxydiert. Gibt mit p-Nitrophenyldiazoniumsalz einen roten, in W. unlösl. Farbstoff, lösl. in Lauge; aus A., F. 138-140°. - 2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthyl-6,6'disulfosäure, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>, Na-Salz, leicht lösl. in W., wenig lösl. in 90% ig. A., Ba-Salz, sehr wenig lösl. in kaltem W., kuppelt nicht mit Diazoniumverbindungen. Gibt in der Alkalischmelze 2,6,2',6'-Tetraoxy-1,1'-dinaphthyl, F. 318—320°. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 999-1002. 1936.) MAURACH.

I. S. Joffe, Diaryle und ihre Derivate. X. Nitrierung des 2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthyls. Vorl. Mitt. (IX. vgl. vorst. Ref.) Bei der Nitrierung des 2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthyls in heißem Eisessig (die Rk. in kaltem Eisessig ist noch nicht aufgeklärt) entsteht 2,2'-Dioxy-6,6'-dinitro-1,1'-dinaphthyl, welches zu einer Diaminoverb. reduzierbar ist, die nach dem Diazotieren u. Verkochen 2,6,2',6'-Tetraoxy-1,1'-dinaphthyl liefert, womit

die Stellung der Nitrogruppen bestimmt ist.

Versuche. 2.2'-Dioxy-6,6'-dinitro-1,1'-dinaphthyl, C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, durch 1-std. Erhitzen von 10 g Dioxydinaphthyl in 200 ccm Eisessig mit 4,2 g HNO<sub>3</sub> 95°/<sub>0</sub>ig in 30 g Eisessig auf 100° u. Reinigung durch Umlösen in Alkali u. Extraktion mit Alkohol. Ausbeute 70°/<sub>0</sub> der Theorie. Gelbes krystallines Pulver. F. über 300° (Zers.). Sehr wenig lösl. in den meisten organ. Lösungsmitteln. Mittels F. über 300°. Sehr wenig lösl. in den meisten organ. Lösungsmitteln, eleht lösl. in verd. Säuren. Leicht diazotierbar. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 1002—05. 1936.)

MAURACH.

I. S. Joffe und M. I. Krylowa, Diaryle und ihre Derivate. XI. Über Bau und Reaktionen der Komplexverbindung des Eisens mit der 2-Naphthol-3-carbonsäure. (X. vgl. vorst. Ref.; vgl. auch Weinland u. Mitarbeiter, C. 1909. II. 1723. 1910. I. 1699 u.

spätere Arbeiten.) Zur Beantwortung der Frage, ob die gefärbten Komplexverbb., die bei der FeCl<sub>3</sub>-Oxydation von  $\beta$ -Naphtholderivv. zu Abkömmlingen des 2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthyls auftreten, notwendige Zwischenstufen oder bloße Begleiterscheinungen dieser Rk. bilden, wird die bei der Einw. von FeCl<sub>3</sub> auf 2-Naphthol-3-carbonsäure neben der 2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthyl-3,3'-dicarbonsäure entstehende blaugrüne Komplexverb. untersucht. — Dieselbe ist am besten darzustellen durch Zugabe von 1 Mol. FeCl<sub>3</sub> gelöst in W. zu einer Lsg. von 3 Mol 2-Naphthol-3-carbonsäure in 0,1-n. NaOH u. Auswaschen mit W., A. u. Äther. Die Verb. kann bei 110° getrocknet werden, wobei  $^{1}$ /<sub>3</sub> des Krystallwassers entweicht, u. ist beständig gegen sd. W.; sie wird durch Säuren u. Laugen unter Abscheidung der unveränderten Naphtholcarbonsäure zers., deren Übergang in Diarylderivv. folglich nicht an eine Komplexbldg. gebunden ist. Vf. erteilt der Verb. die Konst. I. Wird die Zugabe von FeCl<sub>3</sub> über das mol. Verhältnis 1: 3 hinaus fortgesetzt, so nimmt nach:

$$18 C_{10} H_{e} < \frac{OH}{COONa} + 9 FeCl_{s} \Rightarrow Komplex + 18 NaCl + 9 HCl$$

die Lsg. mineralsaure Rk. an, u. neben der Bldg. der Komplexverb. macht sich in mit der H'-Konz. steigendem Maße die Zerlegung derselben geltend, die zu ihrem völligen Verschwinden führen kann. Daneben u. unabhängig von diesen Vorgängen verläuft

der nicht umkehrbare Prozeß der Oxydation der Naphtholcarbonsäure zur 2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthyl-3,3'-dicarbonsäure. Diese Verb. wiederum bildet vermöge ihrer Eigg. als Phenolcarbonsäure mit überschüssigem FeCl<sub>3</sub> eine neue Komplexverb. II, die, wahrscheinlich infolge ihrer cycl.

Konst., beständiger gegenüber Säuren ist, u. sich daher in der Rk.-M. ansammelt, oder bei bedeutend erhöhter Acidität ebenfalls zerlegt wird. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 1006—13. 1936.)

MAURACH.

I. S. Joffe und M. A. Tschigrow, Diaryle und ihre Derivate. XII. Über das Aufziehvermögen von Azofarbstoffen aus Dioxynaphthalinen und Polyoxynaphthalinen gegenüber pflanzlichen Fasern. (XI. vgl. vorst. Ref.) Aus 2,7,2',7'-Tetraoxy-1,1'-dinaphthyl, 2,6,2',6'-Tetraoxy-1,1'-dinaphthyl u. 2,6,2'-Trioxy-1,1'-dinaphthyl wurden durch Kuppeln mit diazotierter Sulfanilsäure Monoazofarbstoffe u. aus dem Monoazofarbstoff des 2,6,2',6'-Tetraoxydinaphthyls mit p-Nitranilin ein Disazofarbstoff (mit der 2,7,2',7'-Verb. war die zweite Kupplung nicht ausführbar) hergestellt u. bzgl. ihrer Affinität zur Baumwolle verglichen mit den bereits bekannten Mono- u. Disazofarbstoffen aus 2,7- u. 2,6-Dioxynaphthalin u. den genannten Diazokomponenten durch Ausfärbungen aus 2% ig. Flotte (bezogen auf das Gewicht des Färbegutes). — Das Aufziehvermögen der Monoazofarbstoffe aus den Dioxynaphthalinderivv. ist sehr schwach (kaum 10%) bezogen auf das Gewicht des Farbstoffes), steigt etwas bei der Einführung der zweiten Azogruppe u. beim Ersatz des Naphthalinrestes durch das Dinaphthylsyst. (etwas über  $10^{\circ}/_{\circ}$ ) u. ist relativ am größten beim Diazofarbstoff aus 2,6,2',6'-Tetraoxydinaphthyl, aber seinem absol. Werte nach auch hier noch gering (ca. 20%). Die Farbtöne liegen zwischen orangebraun u. schwach rosa; die Waschechtheit ist ungenügend. Auf Wolle zogen die Farbstoffe mit roter Farbe.

Versuche. Na-Salz der 2,7,2',7'-Tetraoxy-1,1'-dinaphthyl-8-azophenyl-p-sulfosäure. 2 g 2,7,2',7'-Tetraoxy-1,1'-dinaphthyl gelöst in 5 ccm 10°/oig. NaOH werden mit 10 ccm W. u. 3 g Na-Bicarbonat versetzt u. bei 2° mit 1,2 g diazotierter Sulfanilsäure gekuppelt. Nach 12-std. Stehen in Eis wird auf 50° erwärmt u. der Farbstoff mit NaCl ausgesalzen. Aus A. rotes Pulver; leicht lösl. in Wasser. — Na-Salz der 2,6,2',6'-Tetraoxy-1,1'-dinaphthyl-5-azophenyl-p-sulfosäure (I) aus 2,6,2',6'-Tetraoxy-1,1'-dinaphthyl-5-azophenyl-p-sulfosäure analog vorst. Verb., aber zur Verhinderung von Oxydation unter Leuchtgas hergestellt. Leicht lösl. in W. mit roter Farbe. — Na-Salz der 2,6,2'-Trioxy-1,1'-dinaphthyl-5-azophenyl-p-sulfosäure analog vorst. Verb. aus 2,6,2'-Trioxy-1,1'-dinaphthyl. Rotes Pulver, in W. mit roter Farbe löslich. — Na-Salz der p-Nitrophenyl-5'-azo-2,6,2',6'-Tetraoxy-

1,1'-dinaphthyl-5-azophenyl-p-sulfosäure aus I mit diazotierter Sulfanilsäure. Dunkelbraunes Pulver, in W. mit rotbrauner Farbe löslich. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 1014 bis 1021. 1936.)

MAURACH.

C. Mannich, F. Borkowsky und Wan Ho Lin, Über Tetralinderivate mit basischer Seitenkette. (Vgl. C. 1928. I. 1293.) Durch Kondensation von 5-Tetralon ( $\alpha$ -Tetralon) mit HCHO u. salzsaurem Dimethylamin bzw. Piperidin wurden I u. II dargestellt, daraus durch Red. mit Na-Amalgam je zwei isomere Alkoholbasen, cis- u. trans-Form (III bzw. IV,  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Form). Das Auftreten dieser Isomerenpaare beweist, daß die Kondensation mit einem C-Atom des h y d r i e r t e n Ringes erfolgt ist. Bzgl. der Trennung der Isomeren vgl. den Vers.-Teil. Alle vier salzsauren Salze der Benzoesäureester dieser Alkoholbasen anästhesieren u. zwar die  $\beta$ -Formen wesentlich stärker als die  $\alpha$ -Formen (vgl. mit Cocain). Diese Wrkg. wird bei Ersatz des Dimethylaminrestes durch den Piperidinrest gesteigert. Wegen Reizwrkg. auf die Schleimhäute kommt eine therapeut. Anwendung dieser Substanzen nicht in Frage. Die durch die Substituenten am C-Atom 5 bedingte Isomerie verschwindet, wenn die OH-Gruppe durch Wasserabspaltung entfernt oder durch H ersetzt wird (vgl. die Verbb. V—VIII).

Versuche. 5-Oxo-6-(dimethylaminomethyl-)tetralin (I), Darst. aus je 0,5 Mol Tetralon, HCHO (35% oig. Lsg.) u. salzsaurem Dimethylamin unter N2 in 70% der theoret. Ausbeute als Hydrochlorid, C13H18ONCl, aus der doppelten Menge A. u. 4 Teilen Aceton Krystalle vom F. 144°. Die freie Base, ein hellgelbes Öl, erstarrt in einer Eis-NaCl-Mischung krystallin, um sich aber bei geringer Temp.-Erhöhung wieder zu verflüssigen. Perchlorat, aus einer Mischung von 10 Teilen Essigester u. 1 Teil Aceton Krystalle vom F. 121—123°. — Salzsaures Salz des Oxims, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>2</sub>Cl, Darst. in kongosaurer Lsg., aus einer Mischung von 4 Teilen Aceton u. 1 Teil A. Krystalle vom F. 188—189°. Aus seiner Lsg. scheidet K2CO3 das freie Oxim als ein sich bald dunkel färbendes Öl ab. — 5-Oxy-6-(dimethylaminomethyl-) tetralin (III). α- u. β-Form. Darst. aus salzsaurem I, gelöst in W., durch Red. mittels Na-Amalgam in schwach essigsaurer Lösung. Nach Filtrieren u. einmaligem Ausäthern werden die bas. Bestandteile mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> abgeschieden u. in Ä. aufgenommen: nach Waschen mit wenig W. u. Trocknen mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hinterbleiben nach Abdest. des Ä. Rohbasen, die zum größten Teil zwischen 168—170° bei 11 mm dest. u. mit 33% ig. HBr genau neutralisiert, nach mehrtägigem Stehen in offener Schale Krystallfraktionen liefern, die zwischen 187 u. 195° schmelzen. Bei zweimaligem Umkrystallisieren aus der fünffachen Menge A. erhält man aus ihnen die α-Form als bromwasserstoffsaures Salz, C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>ONBr, dünne, weiche Tafeln vom F. 197°. Die freie Base ist fl.; sie bildet mit Benzoylchlorid (in Chlf.) einen Benzoesäureester (salzsaures Salz), C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>NCl, aus A. Krystalle, die zwischen 199 u. 201° sintern u. bei 203° klar schm.; erzeugt auf der Zunge Anästhesie. Entsprechend entsteht der p-Nitrobenzoesäureester (salzsaures Salz), C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus 18 Teilen A. Krystalle vom F. 189—190°. — Die auf <sup>4</sup>/<sub>5</sub> ihres Volumens eingeengte Mutterlauge der  $\alpha$ -Form ergibt schließlich noch das reine bromwasserstoffsaure Salz der  $\beta$ -Form, aus 1,5 Teilen heißem A. harte, quadrat. Säulen vom F. 148°. Das salzsaure Salz des Benzoesäureesters, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>NCl, krystallisiert aus 1,5 Teilen heißem A., F. 171° u. erzeugt auf der Zunge ebenfalls Anästhesie. Das salzsaure Salz des p-Nitrobenzoesäureesters, C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl, ergibt aus 7-Teilen A. Krystalle vom F. 202°. — Aus den in wenig W. gelösten bromwasserstoffsauren Salzen der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Form von III entsteht unter dem Einfl. von 48% ig. HBr im Überschuß das bromwasserstoffsaure Salz des 1,2-Dihydro-3-(dimethylaminomethyl-) naphthalins (V), C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>NBr, dünne Tafeln vom F. 222°, aus 4 Teilen Aceton u. 1 Teil A. Prismen. Löst man dieses in A. u. schüttelt es, mit Pt-Oxyd als Katalysator, in einer H2-Atmosphäre, so entsteht das bromwasserstoffsaure Salz des 1,2,3,4-Tetrahydro-3-(dimethylaminomethyl-) naphthalins (VII), C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>NBr, aus Aceton Krystalle vom F. 1800. — 5-Oxo-6-(piperidinomethyl-) tetralin (II). Darst. analog durch Kondensation von Tetralon mit HCHO u. salzsaurem Piperidin (je 0,5 Mol). In einer Ausbeute von 75% der Theorie wird das Hydrochlorid, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>ONCl, erhalten, zuerst aus 4 Teilen Aceton + 1 Teil A., dann aus der zweifachen Menge A. Krystalle, die sich bei 160% gelb färben u. bei 180% zersetzen. Die freie Base, C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>ON, ist zunächet Sies anderet aber nach 10 std. Stehen in einer Ein NaCl. Mischung u. 158t ist zunächst ölig, erstarrt aber nach 10-std. Stehen in einer Eis-NaCl-Mischung u. läßt sich dann aus A. umkrystallisieren; F. 37—38°. Salzsaures Salz des Oxims, C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>2</sub>Cl, harte, durchsichtige Krystalle vom F. 1980. Das in Ä. lösliche freie Oxim, C16H22ON2, schm. nach Umlösen aus 1,3 Teilen A. bei 151°. — 5-Oxy-6-(piperidinomethyl-) tetralin (IV).  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Form. Darst. entsprechend III. Man crhalt  $81^{\circ}/_{0}$  der theoret. Ausbeute

an Rohbasen. Diese ergaben nach mehrtägigem Stehen die α-Form, C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>ON, aus PAe. Krystalle vom F. 99—100°; Ausbeute 35°/<sub>0</sub> der Theorie. Die Base bildet ein bromwasserstoffsaures Salz, C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>ONBr, aus der 5-fachen Menge A., F. 180°; einen Benzoesäureester (salzsaures Salz), C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>NCl, aus 3 Teilen A., F. 203°; das salzsaure Salz des p-Nitrobenzoesäureesters, C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus 4,5 Teilen A., F. 185°. — Das von der α-Form abgetrennte, diekfl., bas. Ol ergibt bei Neutralisation mit 48°/<sub>0</sub>ig. HBr unter Kühlung nach mehrtägigem Stehen das bromwasserstoffsaure Salz der β-Form, C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>ONBr, aus der zweifachen Menge A. Krystalle vom F. 193°; Ausbeute 30°/<sub>0</sub> der Theorie. Die aus dem Salz abgeschiedene freie Base ist ein Öl vom Kp<sub>-14</sub> 203—204°. Das salzsaure Salz des Benzoesäureesters, C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>NCl (aus 3 Tin. A.) hat F. 201°, das des p-Nitrobenzoesäureesters, C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl (aus der 15-fachen Menge A.), F. 191°. Katalyt. Red. des letzteren ergab das salzsaure Salz des p-Aminobenzoesäureesters, das jedoch nicht krystallisierte. Erst die mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> abgeschiedene Esterbase, C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> ließ sich aus Aceton durch PAe. fällen, Krystalle vom F. 142°. — Wie oben wurde aus den entsprechenden Alkoholen (IV) erhalten das bromwasserstoffsaure Salz des 1,2-Dihydro-3-(piperidinomethyl-) naphthalins (VIII), C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>NBr, aus der 20-fachen Menge A. lange Prismen vom F. 231—232°. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 275. 54—62. Jan. 1937. Berlin, Univ.)

Hans Waldmann, Über 5,6,7,8-Tetrachlorchinizarin mit einem Anhang über 5,6,7,8-Tetrachlor-1,2-benzanthrachinon. (Vgl. C. 1930. II. 1076.) Die Darst. von 5,6,7,8-Tetrachlorchinizarin (I) wird verbessert u. der F. (vgl. HÖVERMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 49 [1914]. 1210; F. >270°) richtiggestellt. I wird nach DIMROTH dehydriert (vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. 53 [1920]. 481) zu II. Die α-ständigen Cl-Atome in I u. dessen Dimethyläther sind gegen Anilin (III) u. Toluidin austauschbar. Im Hydro-I reagieren nicht die α-Cl-Atome; III tritt in 1- u. 4-Stellung, unter Bldg. von IV, ein. — Der für 5,8-Ditoluido-1,2-benzanthrachinon angegebene F. 310° (vgl. C. 1931. II. 2010)

ist zu streichen; er beträgt 205°.

Versuche. 2,5-Dioxy-3',4',5',6'-tetrachlorbenzophenon-2'-carbonsäure, C14H6O5Cl4, in eine Schmelze von AlCl<sub>3</sub> + NaCl ein Gemisch von Tetrachlorphthalsäureanhydrid u. Hydrochinon bei 130—135° eintragen; 1¹/<sub>2</sub> Stdn. auf 150—155° erhitzen; mit Eis u. HČl zers.; Nd. aus Xylol oder Nitrobenzol citronengelbe Krystalle, F. 231°. — 5,6,7,8-Tetrachlorchinizarin (I), C<sub>14</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>, wie voriges, jedoch weiterhin 1 Stde. auf 210—215° erhitzen; aus Xylol rote Krystalle, F. 247°. In verd. KOH intensiv blau, in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rot, mit Borsäure gelbstichig-rote Fluorescenz. — 1,4-Dimethoxy-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon (V), C<sub>18</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>, aus Chinizarin in o-Dichlorbenzol (VI) u. p-Toluolsulfon-säuremethylester unter Zusatz von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 7 Stdn. bei 170°. W.-Dampfdest., Rückstand aus VI intensiv gelbe Krystalle, F. 290°. Lösungsfarb in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rotviolett. — 5,6,7,8-Tetrachlor-1,4,9,10-anthradichinon (II), aus I in Eg. + Bleitetraacetat; aus Toluol glänzende bräunliche Krystalle, F. 250° (Zers.). Lösungsfarbe in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rot. — 5,6,7,8-Tetrachlorpurpurin, C<sub>14</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>4</sub>, II in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lösen; nach einigem Stehen in W. gießen; Nd. aus Bzl. rote Krystalle, F. 265°. Lösungsfarbe in h. KÖH blau, in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rot, wird mit Borsäure violettstichig. Triacetylverb.,  $C_{20}H_{10}O_8Cl_4$ , mit Essigsäure anhydrid u.  $H_2SO_4$ ; Nadeln, F. 208°. — 5,8-Dianilino-6,7-dichlorchinizarin,  $C_{26}H_{16}O_4N_2Cl_2$ . I mit III u.  $CH_3COONa$  6 Stdn. auf 170—180° erhitzen; mit A. verreiben u. mit HCl fällen; dunkelgrüne Krystalle, F. 270°. Alkoh. KOH löst blaugrün,  $H_2SO_4$  rot. — 5,8-Ditoluido-6,7-dichlorchinizarin,  $C_{28}H_{20}O_4N_2Cl_2$ , analog vorigem; aus Toluol dunkelgrüne. grüne Krystalle, F. 260°. — 1,4-Dimethoxy-5,8-dianilino-6,7-dichloranthrachinon, C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus V u. III + CH<sub>3</sub>·COONa; aus Bzl. fast schwarze, derbe Krystalle, F. 265°. Lösungsfarbe in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> schmutzig grün. — Hydro-5,6,7,8-tetrachlorchinizarin, C14H6O4Cl4, aus I in Eg. u. Sn + HCl (Gas) bei Siedchitze; orangefarbige Nadeln, F. 254°. In KOH eosinrot, beim Schütteln mit Luft blau. — 1,4-Dianilino-5,6,7,8-tetrachloranthrachinon (IV), C<sub>26</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, voriges 3 Stdn. mit III u. Borsäure erhitzen; mit HCl auskochen; aus Nitrobenzol tiefviolette Krystalle, F. 295° (vorhergehendes Sintern). Lösungsfarbe in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dunkelgrün. — 5,6,7,8-Tetrachlor-1,2-benzanthrachinon, α-Naphthoyltetrachlorbenzoesäure (vgl. GRAEBE u. PETER, Liebigs Ann. Chem-340 [1905]. 249) in Nitrobenzol bei 150-160° mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> versetzen; 2 Stdn. erhitzen; aus dem heißen Filtrat gelbe Nadeln, F. 254°. — 5,8-Diamino-6,7-dichlor-1,2-benzanthrachinon,  $C_{18}H_{10}O_2N_2Cl_2$ , Tetrachlornaphthanthrachinon mit p-Toluolsulfamid u.  $K_2CO_3$  + Kupferacetat in Nitrobenzol bei 210° in 4 Stdn. kondensieren zur Sulfamidoverb.,

 $C_{32}H_{22}O_6N_2Cl_4S_2$  (gelbe Nadeln, F. 245—246°, Zers.); diese in konz.  $H_2SO_4$  lösen; mit W. Nd.; aus Nitrobenzol violette Nadeln, F. 276°. In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rotbraun. — Dibenz-3,3'-dichlor-4,4'-diamino-1,2,1',2'-indanthren, C<sub>36</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, voriges, Naphthalin, Natriumacetat u. Cu auf 220° erhitzen; Rk.-Prod. mit heißem Xylol u. W. ausziehen; Rückstand aus Chinolin dunkelgrüne Krystalle. Aus olivbrauner Küpe wird die Faser grün gefärbt. (J. prakt. Chem. [N. F.] 147. 331—37. 11/1. 1937. Prag, Doutsche Univ.) HÄNEL.

Hans Waldmann, Über Aminoanthrachinonfarbstoffe, die sich vom Tetrachlorchinizarin ableiten. (Vgl. vorst. Ref.) Durch Umsetzung von 5,6,7,8-Tetrachlorchinizarindimethyläther (I) mit p-Toluolsulfamid (II) u. Verseifung des Sulfamidokörpers III zu IV mit anschließender Ätherspaltung wird das 5,8-Diaminodichlorchinizarin erhalten. N-substituierte Aminoanthrachinonfarbstoffe (vgl. Dreyfus, C. 1930. II. 2996; I. G. FARBENINDUSTRIE, C. 1935. II. 2451) werden gewonnen aus 1,4-Dimethoxy-5,8-di-p-toluolsulfamido-6,7-dichloranthrachinon (V) u. p-Toluolsulfosäure-

methylester (VI) u. Verseifung. Versuche. 1,4-Dimethoxy-5,8-di-p-toluolsulfamido-6,7-dichloranthrachinon (III), C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, I mit II, CH<sub>3</sub>·COOK, Nitrobenzol u. Kupferacetat 4 Stdn. auf 200 bis 210° erhitzen. Aus Dichlorbenzol braunrote Krystalle, F. 255° (Zers.). — 1,4-Dimethoxy-5,8-diamino-6,7-dichloranthrachinon (IV), C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, aus vorigem mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; aus Eisessig schwarzviolette Nadeln, mit rotbraunem Oberflächenglanz; Zers. 290°. Lösungsfarbe in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> blau. — 5,8-Diamino-6,7-dichlorchinizarin, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, voriges mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 Stdn. auf 120° erhitzen; aus Nitrobenzol braunviolette Krystalle, Zers. 285°. In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> violettstichig-blau, auf Zusatz von Borsäure grünblau. — 5,8-Bismethylaminochinizarindimethyläther, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, 5,8-Di-(N-methyl-p-toluolsulfamido)-chinizarindimethyläther mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysieren; mit W. verd. u. mit Chlf. ausschütteln; aus Eisessig rotviolette Krystalle, F. 300° (Zers.). Lösungsfarbe in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. HCl blau; letztere wird mit W. hellrot. — 5,8-Bismethylaminochinizarin, C18H14O4N2, voriges mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Borsaure 2 Stdn. auf 120° erhitzen. Aus Nitrobenzol, rotviolette, glänzende Krystalle, F. >310°. In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> blauviolett, mit Borsäure braune Fluorescenz. — 5,8-Di-(N-methyl-p-toluolsulfamido)-6,7-dichlorchinizarindimethyläther, C<sub>32</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, V u. VI mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Dichlorbenzol 3 Stdn. auf 170—180° erhitzen; aus Eisessig gelbe Krystalle, Zers. 245°. — 5,8-Bismethylamino-6,7-dichlorchinizarindimethyläther,  $C_{18}H_{16}O_4N_2Cl_2$ , voriges mit  $H_2SO_4$  spalten. Aus Eisessig dunkelgrünglänzende Nadeln; Zers. 186°. In  $H_2SO_4$  violett; in verd.  $H_2SO_4$  gelbrot. — 5,8-Bissalteller adel i Zers. 186°. methylamino-6,7-dichlorchinizarin, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, aus vorigem mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 120°. Aus Eisessig glänzende, beinahe schwarze Krystalle, Zers. 249°. In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cosinrot, in Alkalien blau. (J. prakt. Chem. [N. F.] **147**. 326—31. 11/1. 1937. Prag, Deutsche Univ.)

G. Charrier und Elisa Ghigi, Oxydative Aufspaltung von 4-Phenyl-1,9-benzanthron-(10) mit einer essigsauren Lösung von Chromsäureanhydrid und mit einer alkalischen Lösung von Kaliumpermanganat. Die beiden Arbeiten enthalten Theoret. zu der C. 1937. I. 345 referierten Abhandlung. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 24. 65-72. 72-77. 1936. Bologna, Univ.) FIEDLER.

Elisa Ghigi, Aufspaltung von Isodibenzanthron (Isoviolanthron) durch Oxydation mittels einer alkalischen Lösung von Kaliumpermanganat. Isodibenzanthron, das entweder aus den Bz-1-Halogenderivv. des 1,9-Benzanthrons-(10) durch Schmelzen mit alkoh. KOH oder aus Dibenzoylperylen mit AlCl3 gewonnen werden kann, verhält sich bei der oxydativen Aufspaltung mit einer alkal. Lsg. von KMnO4 wie ein wahres Benzanthronderivat. Es entstehen Anthrachinondicarbonsäure-(1,2), Diphenyldicarbonsäure-(2',3)glyoxylsäure-(2) u. Phthalsäure. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 24. 78—82. 1936. Bologna, Univ.) FIEDLER.

Sumio Umezawa, Synthetische Versuche in der Selenophengruppe. II. Nitrierung und Sulfonierung. (I. vgl. SUGINOME u. Vf., C. 1936. II. 1722.) HNO3 wirkt auf unverd. Selenophen (I) sehr heftig oxydierend; bei geeigneter Verdünnung u. tiefer Temp. gelingt die Darst. des 2-Nitro-I mit geringer Ausbeute. Dasselbe gibt mit CH<sub>3</sub>OH u. KOH keine Färbung. Es läßt sich weiter nitrieren zum 2,4-Dinitro-I, welches genannte Farbrk. gibt. 2-Brom- u. 2-Chlor-I lassen sich glatter nitrieren als I selbst; das erste NO2 geht nach 5, das zweite nach 3. Die Halogenierung des 2-Nitro-I gelang wegen dessen Unbeständigkeit nicht. — Unverd. I wird durch konz. H2SO4 zers., dagegen in Acetanhydrid glatt zur 2-Sulfonsäure u. 2,4-Disulfonsäure sulfoniert. — Die Beweise für die Orientierungen der NO2- u. SO3H-Gruppen werden später mitgeteilt.

V e r s u c h e. 2-Nitroselenophen, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>NSe. In mit Eiswasser gekühltes Gemisch von 3 ccm I u. 13 ccm Acetanhydrid Lsg. von 2 ccm rauchender HNO3 in 20 ccm Eisessig während 30 Min. eintropfen, nach 10 Min. in Eiswasser gießen, im Dunkeln stehen lassen, Öl mit sehr verd. Sodalsg. waschen u. mit Dampf destillieren. Nur 0,9 g. Aus PAe. gelbliche Säulen, F.  $45-46^{\circ}$ , unlösl. in kalten, lösl. in sd. Alkalien (braunrot). — 2,4-Dinitroselenophen, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Se. 0,2 g des vorigen in Gemisch von 2,5 ccm konz. HNO<sub>3</sub> u. 3 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei ca. —17° cintragen, nach 30 Min. (bei gleicher Temp.) in Eiswasser gießen. Aus PAe. gelbliche Nädelchen, F. 77-79°, viel beständiger als voriges, stark zum Niesen reizend. Gibt in CH<sub>3</sub>OH mit Tröpfehen KOH rosarote Färbung. — 2-Brom-5-nitroselenophen, C4H2O2NBrSc. Lsg. von 0,5 ccm konz. HNO3 in 2 ccm Acetanhydrid eintropfen in gekühlte Lsg. von 0,5 ccm 2-Brom-I in 2 ccm Acetanhydrid, nach 30 Min. in Eiswasser gießen. Aus PAe. gelbe Nädelchen, F. 57 bis 59°. — 2-Brom-3,5-dinitroselenophen, C<sub>4</sub>HO<sub>4</sub>N<sub>2</sub>BrSe. 5 ccm konz. HNO<sub>3</sub> in 1 g 2-Brom-I bei —15° tropfen, in Eiswasser gießen. Aus Lg. gelbe, federige Krystalle, F. 126—128°. — 2-Chlor-3,5-dinitroselenophen, C<sub>1</sub>HO<sub>4</sub>N<sub>2</sub>ClSe. Analog. Gelbliche, federige Krystalle, F. 119°. — 2,5-Dibrom-3-nitroselenophen, C<sub>4</sub>HO<sub>2</sub>NBr<sub>2</sub>Se. 2,5-Dibrom-I in konz. HNO3 bei —17° lösen usw. Aus Lg. hellgelbe Nädelchen, F. 83—85°. — Ba-Selenophen-2-sulfonat, (C4H3O3SSe)2Ba, H2O. 1,3 ccm konz. H2SO4 in gekühlte Lsg. von 3 g I in 8 ccm Acetanhydrid eintragen, nach ca. 2 Stdn. in Eiswasser gießen, Essigsäure durch Dampfdest. entfernen, mit BaCO<sub>3</sub> sättigen, Filtrat mit Kohle entfärben, etwas A. zugeben (Nd. von Disulfonat), Filtrat im H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Vakuum kryst. lassen. Warzen. — K-Selenophen-2-sulfonat, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>5</sub>SSeK, <sup>1</sup>/<sub>4</sub> H<sub>2</sub>O. Durch Umsetzen des vorigen mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung. 100 g A. lösen 2,33 g. — Selenophen-2-sulfochlorid. Voriges mit PCl<sub>5</sub> verreiben, POCl<sub>3</sub> verdampfen, in Eiswasser eintragen, ausäthern (Kohle) usw. Aus Lg., F. 31—32,5°, charakterist. riechend. — Selenophen-2-sulfamid, CH ONSSe Veriges mit (NH) CO bis new Eisternen. C4H5O2NSSe. Voriges mit (NH4)2CO3 bis zum Erstarren verreiben u. erwärmen, mit kaltem W. waschen. Aus W. (Kohle) Täfelchen, F. 157-159°. Gibt, mit Isatin u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhitzt, violette Färbung. — Ba-Selenophen-2,4-disulfonat, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>SeBa, 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O. Wie oben, aber mit 3 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; entfärbte Lsg. mit gleichem Vol. A. versetzen, Kryställchen aus W. + A. umfällen. — K-Selenophen-2,4-disulfonat, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>SeK<sub>2</sub>, <sup>1</sup>/<sub>4</sub> H<sub>2</sub>O. Voriges mit 3 ccm konz. Filtrat mit gleichen Vol. A. versetzen. Kryställchen. 100 g A. lösen 0,17 g. — Selenophen-2,4-disulfochlorid, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Se. Wie oben. Aus Lg. Täfelchen, F. 70—72°. — Selenophen-2,4-disulfamid, C4H6O4N2S2Se, aus W. (Kohle) Nädelchen, F. 237-2390 (Zers.). (Bull. chem. Soc. Japan 11. 775-80. Dez. 1936. Sapporo [Japan], Hokkaido-Univ. [Orig.: dtsch.]) LINDENBAUM.

Fritz Wrede, Über das α-Methyl-β'-n-amylpyrrol. Kalischmelze von Önanthylidenchlorid liefert Heptin-(I), dessen K-Verb. zwecks Weiterverarbeitung auf n-Capronylessigsäureäthylester, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CO·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (I), Kp.<sub>10</sub> 124—126° (Locquin, Bull. Soc. chim. France [3] 31 [1904]. 597, gibt Kp.<sub>20</sub> 116—117° an) dargestellt wurde. Nach dem Verf. von Blaise u. Luttringer (Bull. Soc. chim. France [3] 33 [1905]. 1101) ließ sich I nicht erhalten. — Methyl-n-amylpyrroldicarbonsäurediäthylester, C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>N (II), aus I mit NaNO<sub>2</sub> in Eisessig u. darauffolgende Red. mit Zn-Staub, Krystalle, F. 85°. — α-Methyl-β'-n-amylpyrrol, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>N (III), aus II durch Dest. über Natronkalk, hellgelbes Öl, Kp.<sub>10</sub> etwa 130°, n<sub>D</sub> = 1,4837, n<sub>F</sub> — n<sub>C</sub> = 0,011 71; ist nicht ident. mit dem von Wrede u. Rothhaas (C. 1934. II. 2984) aus Prodigiosin erhaltenen α-Methyl-β-(oder β')-n-amylpyrrol. — α-Methyl-β'-n-amylpyrrolidin, aus III mit H<sub>2</sub> (+ Pd-Kohle) in Eisessig; Chloroplatin at, (C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>N)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>PtCl<sub>8</sub>, Krystalle, F. 140°. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 184. 327—30. 1937. Kiel, Univ.)

P. P. Schorygin und W. N. Below, Über Versuche eines heterocyclischen Ringschlusses beim N-(β-Oxyāthyl)-anilin und über die Benzoate desselben. In der Absicht beim N-(β-Oxyāthyl)-anilin einen heterocycl. Ringschluß, der im einfachsten Falle Dihydroindol ergeben würde, herbeizuführen, wurden 2 Moll. Oxyāthylanilin mit 1 Atom Na auf 260—280° bis zum Festwerden der Rk.-M. erhitzt, wobei Anilin abdestillierte. Das Prod. zeigte Indolgeruch u. schied aus alkoh. Lsg. eine Verb. C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N, F. 66—67,5°, aus, leicht lösl. in Bzl., heißem A., wenig lösl. in PAe. u. W., welche Vf. unter Berücksichtigung des über dem Werte für das Monomere liegenden Mol.-Gew. für ein Assoziationsprod. von 2 Moll. N-Vinylanilin hālt. — Benzoylverb., C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>ON, aus A., F. 191 bis 192°. — Verss., auf katalyt. Wege (über Tonerde bei 450—520°) u. mit wasserfreier Oxalsäure oder AlCl<sub>3</sub> den Ringschluß zu erzwingen, führten gleichfalls nicht zum Ziel,

ebensowenig der Umweg über den zugehörigen Aldehyd (vgl. C. 1902. I. 383), der auch unter milden Bedingungen (Oxydation des Oxyäthylanilins mit einer ammoniakal. Lsg. von Ag<sub>2</sub>O) nicht erhalten werden konnte. — Bzgl. der Benzoate des N-(β-Oxyäthyl)anilins vgl. C. 1935. I. 3786. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5 (67). 1707—17. 1935. Moskau, MENDELEJEW-Inst.) MAURACH.

Victor Livovschi, Über 5,7-Dimethyloxindol. (Vgl. C. 1935. II. 3238.) Vf. hat weiter das 5,7-Dimethyloxindol (I), C10H11ON, vom m-4-Xylidin aus nach dem STOLLEschen Verf. synthetisiert. Dasselbe kann mit sd. W. oder einem organ. Lösungsm. extrahiert werden u. bildet weiße Krystalle, F. 153°, Kp.<sub>15</sub> 210°. — Erhitzt man I in A. + etwas Piperidin mit aromat. Aldehyden, so entstehen Isoindogenide. 3-Benzyliden-I,  $C_{17}H_{15}ON$ , aus Bzl. orangegelbe Krystalle, F. 195°. 3-[p-Chlorbenzyliden]-I,  $C_{17}H_{14}ONCl$ , aus A. orangene Krystalle, F. 167°. 3-Piperonyliden-I,  $C_{18}H_{15}O_3N$ , orangene Krystalle, F. 198°. 3-Furfuryliden-I,  $C_{15}H_{13}O_2N$ , orangene Nadeln, F. 246°. Mit Na-Benzaldehyd-o-sulfonat: Na-3-Benzyliden-I-o-sulfonat, C17H14O4NSNa, gelbe Krystalle, Zers. gegen 285°. — Neben den Isoindogeniden können Kondensationsprodd. im Verhâltnis 1 Aldehyd : 2 I entstehen, bes. wenn man mit überschüssigem I arbeitet, z. B. mit Benzaldehyd Verb.  $C_{27}H_{20}O_2N_2$ , goldgelbe Nadeln, F. 175°; ganz analoge Verb. vgl. l. c. -5,7-Dimethylisoindigotin,  $C_{18}H_{14}O_2N_2$ . Aus I u. Isatin in Eisessig + etwas HCl. Mkr. rotbraune Krystalle, Zers.  $> 360^\circ$ . Liefert mit  $100^\circ/_0$ ig.  $H_2SO_4$  eine Sulfonsäure, welche wegen zu starker Löslichkeit der Salze nicht isoliert werden konnte. Sie färbt Wolle aus saurem Bade dunkelrot. — 5,7-Dimethylisatan, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Aus I u. Isatin in A. + etwas Piperidin. Weiße Krystalle, welche sich bei 185—190° zum vorigen dehydratisieren. — Durch Kondensation von I mit Isatinchlorid in trockenem Bzl. entsteht das schon von MARTINET (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 169 [1919]. 184) beschriebene, tief violette 5,7-Dimethylindirubin,  $C_{18}H_{14}O_2N_2$ . — 5,7-Dimethylisatoxim,  $C_{10}H_{10}O_2N_2$ . Aus I u. Isoamylnitrit. Gelbe Krystalle, F. 223° (Zers.). (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 203. 1265—67. 7/12. 1936.)

Hans Waldmann, Über Isatincarbonsäuren. Nach dem Verf. von SANDMEYER (vgl. Helv. chim. Acta 2 [1919]. 234) werden Isatin-5- (I) u. Isatin-6-carbonsäure (II) synthetisiert. I ist gemischt mit ihrem Oxim, dessen Bldg. durch hydrolyt. Spaltung (vgl. WIBAUT u. GEERLING, C. 1931. I. 2057) der Isonitrosoverb. in Hydroxylaminsulfat u. das entsprechende Amin bedingt ist. Reinigung wird erzielt durch Red. zu Hydroisatincarbonsäure u. Aminooxindolsäure u. Aufoxydieren zu II. Durch Reinigung der Isatin-7-carbonsäure (III) über ihren Methylester können frühere Angaben (vgl. Rupe u. Guggenbühl, Helv. chim. Acta 10 [1927]. 926) berichtigt werden. I u. III kondensieren sich mit Acetophenon zu IV bzw. V.

Versuche. Isonitrosoacetalanthranilsäuremethylester,  $C_{10}H_{10}O_4N_2$ , Anthranilsäuremethylester, W., Chloralhydrat u. Hydroxylaminsulfat rasch zum Sieden erhitzen; Nd. F. 180°. — Isonitrosoacetat-p-aminobenzoesäure,  $C_9H_8O_4N_2$ , aus p-Aminobenzoesäure wie voriges; F. 310°. — Methylester (VI), F. 231°. — Isonitrosoacetat-m-aminobenzoesäure,  $C_9H_8O_4N_2$ , Nadeln, F. 228°. — Isatin-7-carbonsäuremethylester, C. H.O. Nadelskier, C. Statin-7-carbonsäuremethylester, C. H C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N, aus Isonitrosoacetat-o-aminobenzoesäuremethylester u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 70°. Aus Chlf. lange gelbe Nadeln, F. 192°. Säure (III), C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N, aus W. orangefarbige, derbe Krystalle, F. 276°; aus Pyridin breite Nadeln (vgl. SANDMEYER, l. c., F. 235°). Lösungsfarbe in Alkalien blutrot; versehwindet beim Stehen. — 2-Phenylchinolin-4,8-dicarbonsäure (Atophan-8-carbonsäure) (IV), C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N, III + Acetophenon in wss.alkoh. KOH 6 Stdn. erhitzen. Aus Nitrobenzol gelblich-weiße Krystalle, F. >310°. — Isatin-5-carbonsäure (I), C9H5O4N, VI bei 70—75° in H2SO4 eintragen, 95° erhitzen; kalt in W.; aus dem Filtrat fällt beim Stehen noch das Oxim aus. Säure + Oxim in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lösen, mit Essigsäure u. Zn reduzieren, Filtrat mit FeCl<sub>3</sub> + HCl oxydieren. Aus W. derbe Krystalle, F. 292—293° (Zers.). Ferner durch Verseifung des Esters. Methylester, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N, aus Pyridin lange gelbe Nadeln, F. 264°. Oxim, gelbe Krystalle, Zers. 282°. Esteroxim, Zers. 280°. — 2-Phenylchinolin-4,6-dicarbonsäure (V), C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N, aus Nitrobenzol, F. >310°. — Isatin-6-carbonsäure (II), C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N, analog I, aus W. orangefarbige Krystalle, F. 292° (Zers.). Methylester, C<sub>10</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>N, aus Pyridin orangegelbe Nadeln, F. 209°. (J. prakt. Chem. [N. F.] 147. 338—43. 11/1. 1937. Prag, Deutsche

A. M. Berkenheim und S. I. Lurje, Untersuchungen auf dem Gebiete der Chemie der Antimalariamittel. II. Die Synthese des 4-Methoxy-2-aminocarbazols und seines Diäthylaminotrimethylenabkönmlings. (I. vgl. C. 1937. I. 2571.) Nach vergeblichen Verss. zur Synth. des o-Amino-p-methoxycarbazols wurde das p'-Isomere wie folgt dargestellt.

Die durch Diazotieren u. Verkochen mit Cu-Salzen aus p-Aminobenzoesäure dargestellte p-Chlorbenzoesäure wurde zu m-Dinitro-p-chlorbenzoesäure (I) nitriert, diese in A. mit p-Anisidin zum o-Dinitro-p'-melh-

OH. CH. CH. N(C.H.) p-Anisidin zum o-Dinitro-p'-methoxy-p-carboxydiphenylamin kondensiert, letzteres mittels Sn + HCl zum o-Diamino-p'-methoxy-p-carboxydiphenylamin red. u. dieses nach Veresterung mit CH<sub>3</sub>OH + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> über das Azimin in o-Amino-p'-methoxycarbazol (II) verwandelt. In analoger Weise wurde ausgehend von I u. p-Phenetidin das o-Amino-p'-äthoxycarbazol dargestellt. Die Kondensation von II mit Diäthylaminotrimethylenchlorid lieferte das Carbazol-Analogon des Plamochins III, welches in Form seines Salzes mit Methylenbissalicylsäure an Vögeln zur Unters. kam. Das Präp. zeigte keine Antimalariawirkung.

Versuche. o-Nitro-p'-äthoxy-p-carboxydiphenylamin, F. 132—136°. Methylester, F. 132—136°. — o-Dinitro-p'-methoxy-p-carboxydiphenylamin, F. 232—234°. Das Athoxyderiv. zeigte F. 212—213°. — Methylester des o-Dinitro-p'-äthoxy-p-carboxydiphenylamins, F. 158—160°. — Methylester des o-Amino-p'-äthoxy-p-carboxydiphenylamins, F. 122—125°. — Methylester des o-Diamino-p'-äthoxy-p-carboxydiphenylamins, F. 111—113°. — o-Diamino-p'-methoxy-p-carboxydiphenylamins, F. 202—204°. Das Athoxyderiv. zeigte F. 212—214°. — Azimin des Methylesters des p'-Āthoxy-p-carboxydiphenylamins, F. 142—146°. — Azimin des Methylesters der m-Amino-p'-äthoxydiphenylamin-p-carbonsäure, F. 120—122°. — Azimin des o-Diamino-p'-methoxy-p-carboxydiphenylamins, F. 238—240° (Zers.). Daraus durch 15 Min. langes Erhitzen in Paraffindlei 360° unter gleichzeitiger Decarboxylierung p'-Methoxy-o-aminocarbazol (II), F. 222 bis 225° mit schlechter Ausbeute. — o-Diäthylaminotrimethylenamino-p'-methoxy-carbazol (III), faserartige M.; aus dem vorigen durch 25—30-std. Kondensation mit Diäthylaminotrimethylenchlorid bei 100—105°. — Methylester des p'-Āthoxy-p'-carboxycarbazols, F. 136° nach Verfärbung bei 100°. — Methylester des p'-Āthoxy-p'-carboxycarbazols, F. 110—115°. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 1043—56. 1936. Moskau, Inst. der feinchem. Technologie.)

R. Stollé und K. Heintz, Über Anilino-5-tetrazol. Bei der Behandlung von Monophenylthioharnstoff mit Bleiweiß u. NaN<sub>3</sub> in alkoh. Suspension ist neben Bldg. von Phenyl-1-amino-5-tetrazol (I) (vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. 55 [1922]. 1294) auch Anilino-5-tetrazol (vgl. C. 1930. I. 2890) möglich. Letzteres wird in geringer Ausbeute durch Einengen der alkoh. Mutterlaugen von I, Eingießen in verd. NaOH u. Ansäuern des Filtrats erhalten. Aus A. feine Nädelohen, F. 206°. (J. prakt. Chem. [N. F.] 147. 286. 11/1. 1937. Heidelberg.)

Dattatraya Balkrishna Limaye, Synthesen in der Furocumaringruppe. IV. Allgemeine Betrachtungen über die Synthese des dritten, vom Resorcin abgeleiteten Furocumarintypus. (III. vgl. C. 1936. II. 84.) Vom Resorcin leiten sich theoret. 3 Furocumarintypen (I, II u. III) ab. Bei I nimmt das C-Atom zwischen den OH-Gruppen

des Resorcins nicht an der Heteroringbldg, teil; bei II ist es ein Glied des Furanringes u. bei III ein solches des  $\alpha$ -Pyronringes. I u. II sind Derivv. des 7-Oxycumarins; III ist dagegen ein Deriv. des 5-Oxycumarins. Für die Darst. des noch unbekannten Typus III müßte man von einem 5-Oxycumarin oder von einem 6-Oxycumaron ausgehen. In den beiden nachst. Arbeiten werden Synthesen geeigneter Ausgangsmaterialien beschrieben. (Rasāyanam. 1. 43—44. Nov. 1936. Poona [Indien], Rasāyana-Nidhi.)

Dattatraya Balkrishna Limaye und Govind Ramachandra Kelkar, Synthesen in der 5-Oxybenzopyrongruppe. II. 5-Oxy-4-methylcumarin. (I. vgl. C. 1936. II. 85.) Wie früher (C. 1936. II. 84 unten) gezeigt, entstehen durch energ. Acetylierung des 2-Acetylresorcins 3 Verbb., von welchen 2 als Chromonderivv. erkannt wurden. Die 3. Verb. (F. 261—262°) besitzt, wie Vff. jetzt festgestellt haben, die Zus. C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>,

ist also isomer mit dem 2-Methyl-5-oxychromon (I. Mitt.). Sie gibt keine Färbung mit FeCl<sub>3</sub>, enthält aber ein OH, da sie ein Acetylderiv. u. einen Methyläther bildet, u. ist gegen Alkalien etwas stabiler als obige Chromone. Danach lag die Annahme nahe, daß es sich um 5-Oxy-4-methylcumarin handelt. Dies konnte wie folgt bewiesen werden: Der Methyläther wird durch Alkali hydrolyt. zu einer Säure aufgespalten u. aus der alkal. Lsg. durch Ansäuern regeneriert. Wenn man aber nach der alkal. Hydrolyse methyliert, so erhält man 2,6-Dimethoxy-β-methylzimtsäure, <sup>2,6</sup>(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·C(CH<sub>3</sub>): CH·CO<sub>2</sub>H. — Verss., die Ausbeute an dem Cumarin zu erhöhen, waren ohne Erfolg, so daß die Synth. des 3. Furocumarintypus (vorst. Ref.) in dieser Richtung nicht verwirklicht werden konnte.

Versuche. 5-Oxy-4-methylcumarin,  $C_{10}H_8O_3$ . Mutterlauge des 2-Methyl-3-acetyl-5-oxychromons (l. c.) mehrere Tage stehen gelassen, Nd. wiederholt aus A. oder  $20^{\circ}/_{0}$ ig. Essigsäure umkrystallisiert. F. 263°, leicht lösl. in verd. NaOH, durch Säure unverändert gefällt. — Acetylderiv.,  $C_{12}H_{10}O_4$ . Mit Acetanhydrid u. Na-Acetat 4 Stdn. auf  $160-170^{\circ}$  erhitzt, in W. gegossen. Aus W., F.  $114^{\circ}$ . — 5-Methoxy-4-methylcumarin,  $C_{11}H_{10}O_3$ . In kalter n. NaOH mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Aus  $60^{\circ}/_{0}$ ig. A., F.  $143^{\circ}$ . — 2,6-Dimethoxy-β-methylzimtsäure,  $C_{12}H_{14}O_4$ . Voriges mit n. NaOH 5 Min. gekocht, mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> geschüttelt, nochmals NaOH u. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugegeben u. erwärmt, Filtrat angesäuert, ausgeäthert, Ä.-Lsg. mit NaHCO<sub>3</sub> ausgezogen usw. Aus  $20^{\circ}/_{0}$ ig. Essigsäure, F.  $185^{\circ}$ . (Rasāyanam. 1. 45-48. Nov. 1936.)

Dattatraya Balkrishna Limaye und Narayana Ramachandra Sathe, Synthesen von 6-Oxy-7-acylcumaronen. I. 6-Oxy-7-acetyl-3-methylcumaron. Als Ausgangsmaterial diente das 8-Acetyl-4-methylumbelliferon (C. 1932. I. 2034. 1936. II. 83), welches sich leicht zu einem Monobromderiv. bromieren läßt. Dieses wurde, um die Stellung des Br zu bestimmen, mit Alkali hydrolysiert. Es konnten 3 Prodd. isoliert werden: 1. eine phenol. Verb.  $C_{11}H_{10}O_3$  von F.  $112^0$ ; 2. eine Säure  $C_{12}H_{10}O_5$  von F.  $252^0$ , welche sich zur vorst. Verb. decarboxylieren ließ; 3. eine isomere phenol. Verb.  $C_{11}H_{10}O_3$  von F.  $99^\circ$ . Da die Bldg. isomerer Prodd. bei der alkal. Aufspaltung von 3 Bromeumarinen bisher nicht beobachtet worden ist, haben Vff. den Methyläther des obigen Bromderiv. der gleichen Hydrolyse unterworfen. Dabei entstand nur eine Säure, offenbar eine Cumarilsäure, welche zum entsprechenden Cumaron decarboxyliert werden konnte. Diesen 3 Verbb. darf man demnach die Formeln IV, V u. VI zuschreiben. Durch Entmethylierung des VI wurde obiges  $C_{11}H_{10}O_3$  von F. 112° erhalten, welches also Formel III besitzen würde. Dann ergeben sich für die Säure C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> Formel II u. für das Brom-8-acetyl-4-methylumbelliferon Formel I. Unerklärt bleibt die Bldg. des C11H10O3 von F. 99°. — Die Hydrolyse des I unter etwas anderen Bedingungen führte zu einer mit II isomeren Säure von F. 143°, durch deren Decarboxylierung ebenfalls III erhalten wurde. Ferner wurde gefunden, daß die Verb. 99° nicht das direkte Hydrolysenprod. ist, sondern hervorgeht aus einer Verb. von F. 91°, deren Dehydratisierung zu einer Verb. von F. 120° führt; diese beiden Verbb. gehen unter der Wrkg. heißer Mineralsäuren in die Verb. 99° über. — Durch Erhitzen der Säure II mit Acetanhydrid u. Na-Acetat, alkal. Hydrolyse u. Decarboxylierung der anscheinend gebildeten Dicarbonsaure wurde das lange bekannte 6-Oxy-3-methylcumaron erhalten. Auf Grund dieses Abbaus, über dessen Verlauf später berichtet wird, erscheinen die Formeln I—VI wohlbegründet, denn die Stellung des Acetyls im Ausgangsmaterial ist bewiesen. Die Richtigkeit der Formel III konnte auch durch Synth. bestätigt werden: 6-Oxy-3-methylcumaron wurde acetyliert u. das Acetylderiv. der FRIEsschen Umlagerung unterworfen; es wurden 2 Prodd. von FF. 190 u. 112º erhalten, u. das letztere war ident. mit obiger Verb. C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. Die Stellung des Acetyls ist, wie schon oben gesagt, gesichert.

I mit R = H V mit R = H V mit R = H V if R = CH, V ers u che. 3-Brom-7-oxy-8-acetyl-4-methylcumarin (I),  $C_{12}H_9O_4Br$ . 8-Acetyl-4-methylumbelliferon in Eisessig mit Br 2 Stdn. stehen gelassen. Aus Eisessig, F. 218°, unverändert lösl. in kalter Lauge. Semicarbazon, F. >275°. — Acetylderiv.,  $C_{14}H_{11}O_5Br$ . Mit Acetanhydrid bei 150—160°. Aus Eisessig, F. 226°. — 3-Brom-7-methoxy-8-acetyl-4-methylcumarin (IV),  $C_{13}H_{11}O_4Br$ . I in 2-n. NaOH (gelbes Na-Salz) mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

XIX. 1. 167

geschüttelt, viscose M. mit A. durchgearbeitet, mit W. gewaschen. Rest durch Ansäuern des alkal. Filtrats u. längeres Stehen des Nd. mit starker Säure. Aus A. wollige Nadeln, F. 187°. Wird durch AlCl<sub>3</sub> bei 150—160° zu I entmethyliert. — 6-Methoxy-7-acetyl-3-methylcumarilsäure (V),  $C_{13}H_{12}O_{5}$ . IV mit 2-n. NaOH 1 Stde. gekocht, mit verd.  $H_2SO_4$  gefällt, aus Soda umgefällt. Aus A. oder Eisessig, F. 234° (Zers.). — 6-Methoxy-7-acetyl-3-methylcumaron (VI),  $C_{12}H_{12}O_{3}$ . V über den F. erhitzt, nach beendeter  $CO_2$ -Entw. mit NaHCO3 gewaschen. Aus verd. A., F. 75°. Reinigung auch durch Dampfdestillation. Wird durch AlCl<sub>3</sub> (150-160°, 30 Min.) zu III entmethyliert. Semicarbazon, F. 206°. — I mit n. NaOH gekocht, nach Erkalten mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefällt (Filtrat A), roten, gelatinösen Nd. mit NaHCO3 behandelt. Rückstand lieferte durch Dampfdest. III; durch Ansäuern der NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. II. Filtrat A wurde beim Erhitzen trübe u. lieferte durch Dest. eine gelbe, erstarrende Fl., welche durch fraktionierte Dampfdest. oder Krystallisation aus A. zerlegt wurde in Verb.  $C_{11}H_{10}O_3$ , F. 99°, u. III. — Isomere Säure  $C_{12}H_{10}O_5$ . I mit 3-n. NaOH  $^1/_2$  Stde. gekocht, mit HCl gefällt, aus NaHCO3 umgefällt. Aus W. oder 60°/0ig. A., F. 143°. Methylester, F. 88°. Methyläther, F. 150°. —  $\bar{6}$ -Oxy-7-acetyl-3-methylcumarilsäure (II),  $C_{12}H_{10}O_5$ , wird fast ausschließlich durch Hydrolyse des I mit 10-n. NaOH erhalten. Aus Eisessig, F. 252° (Zers.), nicht scharf titrierbar. In A. mit FeCl3 rotviolett. — Gemischtes Anhydrid von II u. Essigsäure, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. II mit Acetanhydrid 1 Stde. auf 150—160° erhitzt, in W. eingerührt, Nd. mit NaHCO<sub>3</sub> u. W. gewaschen. F. 87°, lösl. in NaOH, unlösl. in NaHCO<sub>3</sub>. Mit FeCl<sub>3</sub> grün. Wird durch sd. NaOH in II u. Essigsäure, durch sd. absol. A. in II u. Essigester gespalten. — II-Methylester,  $C_{13}H_{12}O_5$ . Durch Kochen mit  $CH_3OH$  u.  $H_2SO_4$ . Aus A., F. 156°, lösl. in n. NaOH. Mit FeCl<sub>3</sub> grün. — II-Athylester,  $C_{14}H_{14}O_5$ , aus  $60^\circ/_0$ ig. A. Prismen, F. 103°. — Methyläther-II-methylester,  $C_{14}H_{14}O_5$ . Aus II in 3-n. NaOH mit  $(CH_3)_2SO_4$ . Aus  $60^\circ/_0$ ig. A., F. 132°. Wird durch n. NaOH zu V verseift. — 6-Ozy-7-acetyl-3-methylcumaron (III), C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. 20 g I mit 260 ccm 7º/oig. Sodalsg. 2¹/2 Stdn. gekocht, Nd. mit W. gewaschen. Aus verd. A. oder durch Dampfdest., F. 1120, Kp. 290 bis 292°. 11,5 g. Unverändert lösl. in NaOH; durch warme H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verharzt. Mit alkoh. FeCl<sub>3</sub> grün. Entfärbt Br u. KMnO<sub>4</sub>. Semicarbazon, F. 227° (Zers.). III wird durch 5-n. NaOH u. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (W.-Bad) zu VI methyliert. — 6 [Benzoyloxy]-7-acetyl-3-methylcumaron, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. III mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·COCl ½ Stde. auf 180—190° erhitzt, in W. gegossen, mit n. NaOH u. W. gewaschen. Aus A. (Kohle), F. 1130. — Abbau der II zum 6-Oxy-3-methylcumaron: Mit Acetanhydrid u. Na-Acetat 4 Stdn. auf 160—1650 erhitzt, in W. gegossen, Filtrat mit Säure gefällt, Nd. mit n. NaOH 1 Stde. gekocht, mit HCl gefällt, aus NaHCO3 umgefällt u. aus W. umkryst.; diese Säure [F. 236° (Zers.); mit FeCl<sub>3</sub> tief blau] ½ Stde. über den F. erhitzt, Sublimat mit NaHCO<sub>3</sub> gewaschen. Aus W., F. 103°. — 6-Acetoxy-3-methylcumaron. Voriges mit Acetanhydrid 1 Stde. auf 150—160° erhitzt, in W. gegossen, ausgeäthert, mit Alkali gewaschen usw. Nach Waschen mit A. F. 58°. — Synthet. III. Voriges mit 3 Teilen AlCl<sub>3</sub> 45 Min. auf 120—130° erhitzt, mit verd. HCl behandelt, mit W. gewaschen u. mit kaltem A. extrahiert. Rückstand, aus A., F. 190°. Alkoh. Lsg. verdampft, in NaOH gelöst, mit HCl gefällt u. mit Dampf dest. F. 112°. (Rasāyanam. 1. 48—59. Nov. 1936.) LINDENBAUM.

Govind Ramchandra Kelkar und Dattatraya Balkrishna Limaye, Einfluß einer Acylgruppe in der 3-Stellung auf Reaktionen von Chromonen. I. Einwirkung von Aluminiumchlorid auf 7-Acetoxy-2-methyl-3-acetylchromon und eine kritische Prüfung der Arbeit von Wilson Baker. Vff. haben beobachtet, daß das früher (C. 1936. II. 84 unten) beschriebene 5-Acetoxy-2-methyl-3-acetylchromon unter der Wrkg. von AlCl<sub>3</sub> keine Friessche Wanderung erleidet, sondern einfach zum 5-Oxy-2-methyl-3-acetylchromon entacetyliert wird. Vermutend, daß dieses Verh. mit den bes. Eigg. der 5-Stellung im Chromonmol. zusammenhängt, haben Vff. die Einw. von AlCl<sub>3</sub> auf 7-Acetoxy-2-methyl-3-acetylchromon (I) untersucht u. gefunden, daß auch dieses nur zum 7-Oxy-2-methyl-3-acetylchromon (II) entacetyliert wird. — Nun behauptet BARER (C. 1934. I. 1972), I durch AlCl<sub>3</sub> in Nitrobenzol direkt in 7-Oxy-8-acetyl-2-methylchromon (III) übergeführt zu haben. Vff. haben dieses Verf. zunächst auf obige 5-Acetoxyverb. angewendet, aber auch jetzt erfolgte keine Wanderung. Auch bei I konnte weder mit AlCl<sub>3</sub> allein noch in Ggw. von Nitrobenzol eine Wanderung festgestellt werden. In jedem Falle wurde ein Prod. von F. 183—185° erhalten, welches jedoch mit nach WITTIG (C. 1926. I. 1410) dargestelltem III eine F.-Depression von ca. 40° zeigte. Ferner führte die Hydrolyse des Prod. nicht zum 2,4-Diacetylresorcin (F. 88—89°), sondern zum 7-Oxy-2-methylchromon, F. 249° (vgl. v. KOSTANECKI u. ROZYCKI, Ber. dtsch. chem. Ges. 34 [1901]. 102). Das Prod. war demnach II, wie durch Misch-F.

bestätigt wurde. Zur Sicherheit wurde noch festgestellt, daß die zu diesen Verss. benutzte AlCl<sub>3</sub>-Probe 7-Acetoxy-2-methylchromon glatt in III umwandelte. — Daß BAKER wahrscheinlich II u. nicht III in Händen gehabt hat, wird durch folgende weitere Feststellungen gestützt: BAKER u. Mitarbeiter (C. 1935. I. 889) behaupten, daß sie Resacetophenon durch alkal. Hydrolyse des III erhalten haben, u. sind der Ansicht, daß das 8-ständige Acetyl direkt aus dem Chromon abgespalten wird, weil 2,4-Diacetylresorcin unter denselben Bedingungen unverändert blieb. Als Vff. daraufhin das nach WITTIG dargestellte III der Hydrolyse unter den Bakerschen Bedingungen unterwarfen, erhielten sie 2,4-Diacetylresorcin, aber kein Resacetophenon. Wahrscheinlich hatten BAKER u. Mitarbeiter ihr vermeintliches III nach dem "vereinfachten" BAKERschen Verf. (vgl. oben) dargestellt u. also in Wirklichkeit II in Händen, dessen Hydrolyse zum Resacetophenon führen muß. Durch Hydrolyse des III könnte allenfalls 2-Acetylresorcin entstehen. Tatsächlich konnten Vff. eine Säure isolieren, welche durch Decarboxylierung 2-Acetylresorcin lieferte. — Nach vorst. Befunden ist es klar, daß das Ausbleiben der FRIESschen Wanderung beim 5-Acetoxy-2-methyl-3-acetylchromon nicht durch die 5-Stellung der Acetoxygruppe verursacht wird. Zweifellos ist vielmehr, daß das 3-ständige Acetyl einen erheblichen Einfl. auf den Verlauf der FRIESschen Wanderung ausübt. Man kann mittels dieser Rk. zwischen einem in 3 acetylierten oder nicht acetylierten Chromon unterscheiden. Tatsächlich erleidet das 5-Acetoxy-2-methylchromon leicht die Friessche Verschiebung. Über den Einfl. des 3-Acetyls

auf andere Rkk. vgl. Vff. (C. 1936. II. 85). (Rasāyanam. 1. 60—64. Nov. 1936.) Lb. Dattatraya Balkrishna Limaye und Digambar Damodar Gangal, Synthesen von 2-Acylresorcinen mittels des Nidhonprozesses. II. 2-Acetylresorcin und der Beweis seiner Konstitution. (I. vgl. C. 1934. I. 1484.) In einer früheren Unters. (C. 1936. II. 83) findet sich eine Notiz über die Bldg. des 2-Acetylresorcins auf dem Wege des sog. Nidhonprozesses. Vff. berichten ausführlich über diese Verss. — Das Acetyl-4-methylumbelliferon von F. 168° (I) (C. 1932. I. 2034) liefert mit sd. Lauge unter Abspaltung von CO<sub>2</sub>, Aceton u. Essigsäure eine Verb. C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> von F. 157° (II), welche auf Grund ihrer Derivv. 2 OH-Gruppen u. 1 CO-Gruppe enthält. II kondensiert sich, im Gegensatz zum Resacetophenon (F. 145°), mit Acetessigester unter Rückbldg. von I. 3,5-Dioxyacetophenon kann nicht vorliegen, weil das Acetyl in I Stellung 6 oder 8, d. h. o zum OH, einnehmen muß, wie die Synth. eines Furocumarins gezeigt hat (l. c.). II ist folglich das noch fehlende 2-Acetylresorcin, u. dies wurde durch Öxydation seines Dimethyläthers zur bekannten 2,6-Dimethoxybenzoesäure bowiesen. — I ist also 8-Acetyl-4-methylumbelliferon. Die Säure C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (F. 212°) (l. c.) ist 8-Acetyl-7-[carboxymethoxy]-4-methylumbelliferon. Die Säure C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (F. 212°) (l. c.) ist 8-Acetyl-7-[carboxymethoxy]-4-methylcumarin. Die Konst.-Formel des Furocumarins ist schon l. c. berichtigt worden.

Versuche. 2-Acetylresorcin (II), C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>. I mit n. Lauge 1 Stde. gekocht, mit HCl gefällt. Aus W., F. 157°. In A. mit FeCl<sub>3</sub> blauschwarz. — II-Dimethyläther, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. II in 30°/<sub>0</sub>ig. NaOH mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> geschüttelt u. erwärmt, Nd. abfiltriert. Aus W. oder CH<sub>3</sub>OH weiße Nadeln, F. 73°. Semicarbazon, F. 220°. Phenylhydrazon, F. 153°. — II-Monomethyläther, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. Alkal. Filtrat des vorigen gekocht, um vorigen zu entfernen, angesäuert u. destilliert. Aus CH<sub>3</sub>OH, F. 60°. Mit FeCl<sub>3</sub> rötlichviolett. — Über die Red. des II u. seines Dimethyläthers vgl. C. 1936. II. 86. — II-Dibenzoat, C<sub>2</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>. In 10°/<sub>0</sub>ig. NaOH mit C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>·COCl oder besser mit letzterem allein bei 180° (10 Min.). Aus A. dieke, weiße Nadeln, F. 106°. — 2,6-Dimethoxyphenyl-glyoxylsäure, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, H<sub>2</sub>O. 1 g II-Dimethyläther in wss. Suspension erwärmt, 44 ccm 4°/<sub>0</sub>ig. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. eingetragen, Filtrat eingeengt u. mit Säure gefällt. Aus W., F. 98°. Semicarbazon, F. 210° (Zers.). — 2,6-Dimethoxybenzoesäure, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Aus voriger in Eisessig mit 0,7°/<sub>0</sub>ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg.; bei Raumtemp. verdampft. Aus W., F. 187°. Methylester, F. 87°. (Rasäyanam. 1. 64—68. Nov. 1936.)

LINDENBAUM.

Govind Ramchandra Kelkar, Eine Kritik der zur Unterscheidung von Chromonen und Cumarinen verwendeten Methoden. Die hauptsächlichen Verff., welche gebraucht werden, um zwischen Chromonen u. Cumarinen zu unterscheiden, können in 2 Gruppen geteilt werden: 1. solche, welche auf der Hydrolyse durch alkal. Agenzien beruhen; 2. solche, welche in der Bldg. charakterist. Derivv. bestehen. — Vf. erörtert die Frage, ob die Resultate der alkal. Hydrolyse geeignet sind, in einem Gemisch eines Chromons u. eines Cumarins deren Anwesenheit zu bestimmen. Die Isolierung eines o-Oxydiketons würde positiv ein Chromon anzeigen, aber es ist schwer, ein solches zu isolieren, da es durch Alkali leicht gespalten wird. Ähnlich würde die Isolierung einer Cumarinsäure mit Sicherheit ein Cumarin anzeigen, aber sie gelingt solten, weil Mineralsäuren den Ring wieder schließen. Cumarsäuren bilden sich nur unter bes. Bedingungen. Iso-

lierung eines o-Oxyketons u. einer o-Oxybenzoesäure beweist die Ggw. eines Chromons. Isolierung eines Phenols erlaubt keinen definitiven Schluß, weil ein solches aus beiden Verb.-Typen resultieren kann. Die Deutung der Resultate der alkal. Hydrolyse ist demnach nicht einfach u. gestaltet sich noch schwieriger, wenn verschied. Substituenten zugegen sind. — Läßt man kalte C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa-Lsg. auf das Chromon-Cumaringemisch wirken, so wird der Pyronring bei beiden geöffnet. Beim Ansäuern wird das Cumarin zurückgebildet, während das vom Chromon herrührende Diketon mit wss. Alkali extrahiert u. mittels H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder heißer verd. Säure in das Chromon zurückverwandelt werden kann. — Ein Cumarin kann identifiziert werden, indem man es mit Alkali zur o-Oxyzimtsäure aufspaltet u. diese mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zur o-Methoxyzimtsäure methyliert. — 2-Methylchromone können durch Kondensation mit aromat. Aldehyden in absol. A. + C2H5ONa zu 2-Styrylchromonen identifiziert werden. Dies ist eine charakterist. Reaktion. 2-Äthylchromone reagieren ebenso, aber langsamer. Die Styrolbldg. kann jedoch durch gewisse Substituenten beeinflußt werden (vgl. LIMAYE u. Vf., C. 1936. II. 85). — Acylierung in Stellung 3 ist ein Anzeichen für Chromonbildung. Dieselbe tritt bei der Kondensation von o-Oxyketonen mit Säureanhydriden u. den Na-Salzen der Säuren gelegentlich ein. Cumarine werden in dieser Weise nicht acyliert. Positive Resultate k\u00f6nnen als beweisend f\u00fcr eine bestimmte Struktur angesehen werden, aber negative Resultate dürfen nicht als Zeichen der Abwesenheit einer Struktur gedeutet werden, weil die Rkk. von verschied. Faktoren abhängen. (Rasāyanam. 1. 68-76. Nov. 1936. Poona [Indien], Ranade Inst.) LINDENBAUM.

R. Seka und G. Prosche, Über eine neue Synthese des Chrysins und anderer Oxyflavone. Rosenmund u. Rosenmund (C. 1929. I. 397) u. Shinoda u. Mitarbeiter (C. 1929. I. 1942 u. früher) haben fast gleichzeitig eine sehr variierbare Synth. von Oxyflavanonen beschrieben, bestehend in der Kondensation von mehrwertigen Phenolen, bes. Phloroglucin, mit Zimtsäurechlorid u. dessen Derivv. nach dem von BEHN modifizierten Friedel-Crafts-Verfahren. Vff. haben die Synthesen des Hesperetins u. Homoeriodictyols nach Shinoda wiederholt u. festgestellt, daß die Reindarst. dieser Verbb. am leichtesten durch Hochvakuumsublimation gelingt. - Vff. haben sodann versucht, in ähnlicher Weise direkt Oxyflavone zu synthetisieren. Tatsächlich gelang es ihnen, aus dem AlCl<sub>3</sub>-Komplex des Phloroglucins u. Phenylpropiolsäurechlorid in Nitrobenzol das Chrysin (5,7-Dioxyflavon) zu erhalten, obwohl erst nach einem schwierigen Aufarbeitungsverfahren. Verss., das Verf. zu verallgemeinern, hatten bisher wenig Erfolg. Immerhin konnten durch Kondensation von Resorcin u. Pyrogallol mit obigem Chlorid 7-Oxy- u. 7,8-Dioxyflavon erhalten werden. Die Ausbeuten sind gering, u. die Reindarst. ist schwierig, weil sich neben den Flavonen zahlreiche andere Prodd. bilden. Diese Kondesationen könnten prinzipiell auch zu den isomeren 4-Phenylcumarinen führen, aber diese konnten in keinem Falle nachgewiesen werden.

Versuche. Chrysin (5,7-Dioxyflavon), C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. 2,4 g Phloroglucin u. 7,5 g AlCl<sub>3</sub> in 40 cem Nitrobenzol erwärmt u. erkalten gelassen, im Kältegemisch Lsg. von 3,12 g Phenylpropiolsäurechlorid in 30 cem Nitrobenzol tropfenweise eingerührt, noch 14 Tage bei Raumtemp. gerührt, auf Eis gegossen, mit HCl angesäuert, Nitrobenzol abgeblasen, harziges Prod. unter 0,01—0,03 mm fraktioniert sublimiert. Weitere Reinigung durch Aufkochen mit Bzl., Umlösen aus ganz verd. A. u. wieder Sublimation. Gelbe Krystalle, F. 274—275°. — 7-Oxyflavon, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. Analog mit Resorein; Rohprod. im Soxhlet mit Ä. extrahiert, lösl. Teil im Hochvakuum fraktioniert sublimiert, dann wie vorstehend. F. 240,8°. — 7,8-Dioxyflavon, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Mit Pyrogallol, aber in H-Atmosphäre; Sublimation unter 0,003—0,005 mm bei nicht über 215°. F. 240 bis 241°. — Hesperetin (4'-Methoxy-5,7,3'-trioxyflavanon), C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>. Durch Hydrolyse von Hesperidin gewonnenes natürliches oder nach Shinoda synthetisiertes Prod. unter 0,003—0,004 mm bei 200—205° sublimiert, Sublimat aus heißem A. + W. ungelöst. Sechsseitige, stark lichtbrechende Blättchen, F. 233°. — Homoeriodictyol (3'-Methoxy-5,7,4'-trioxyflavanon), C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>. Synthet. Prod. wie vorst. gereinigt (bei 190—195° sublimiert). Blättchen, oft in Rosetten angeordnet, F. 224°. (Mh. Chem. 69. 284—91. Nov. 1936. Graz-Leoben, Techn. Hochsch.)

M. P. Oparina, Pyridyl-2-essigsäure und Pyridyl-2,6-diessigsäure. Inhaltsgleich mit den C. 1935. I. 2536. II. 3240 referierten Arbeiten. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5 (67). 1699—1706. 1935. Moskau, Chem.-Pharmazeut. Forschungsinst.)

MAURACH.

R. Lukes und O. Grossmann, Einwirkung des Grignardreagenses auf die Amide. XI. Synthese der 1-Methyl-2-alkyl-(2-aryl-, 2-aralkyl-)-4,5,6,1-tetrahydropyridine. [Im

H<sub>2</sub>C

CH

C.R

Original irrtümlich -3,4,5,6-; d. Ref.] (X. vgl. C. 1937. I. 2161.) Diese Verbb. sind die Homologen des vor einiger Zeit (C. 1934. II. 1462) beschriebenen N-Methyl-γ-coniceins u. wurden nach demselben Verf. synthetisiert; sie besitzen die nebenst. allg. Formel.

Die Basen konnten in allen Fällen mittels ihrer Perchlorate isoliert werden; von den 2,2-disubstituierten 1-Methylpiperidinen wurden jedoch nur die untersten Glieder der Reihe erhalten. Von den Tetrahydropyridinen war bisher nur das Anfangsglied (1,2-Dimethyl-) behannt. (Lipp Liebirg Ann Chem 280 217)

N.CH. kannt (Lipp, Liebigs Ann. Chem. 289. 217). Versuche. Allg. Arbeitsweise: Lsg. von 1 Mol. N-Methyl-α-piperidon in 3 bis 4 Moll. RMgX (möglichst frei von RX) eintragen, nach 2 Tagen mit W. zers., nach Zusatz von überschüssigem Baryt mit Dampf dest., Destillat mit HCl neutralisieren. Wss. Schicht einengen, entfärben, mit konz. NaClO<sub>4</sub>-Lsg. (Menge entsprechend der zum Neutralisieren verbrauchten HCl) fällen, Perchlorate aus W. oder A. umlösen. Mutterlaugen der Perchlorate einengen, letzte, amorphe Anteile vom NaCl befreien u. mit Na-Pikrat die Piperidine fällen. — Bei den Tetrahydropyridinen mit R=Alkyl sind die Mol.-Refraktionen fast n., während die Dispersionen eine mäßige Exaltation aufweisen. Bei den Basen mit R = Aryl oder Aralkyl zeigen die Refraktionen u. Disaufweisen. Bei den Basen mit R = Aryl oder Aralkyl zeigen die Refraktionen u. Dispersionen beträchtliche Exaltationen. — 1,2-Dimethyl-4,5,6,1-tetrahydropyridin,  $C_7H_{13}N$ ,  $Kp_{-10}$  40,5°,  $Kp_{-740,5}$  145°;  $D.^{20}_4$  0,8765;  $n^{20}$  für  $\alpha$ , D,  $\beta$ ,  $\gamma=1,47860$ , 1,48248, 1,49220, 1,49958;  $M_D=36,170$  (ber. 35,798),  $E\mathcal{L}$  für D=+0,34, für  $\beta-\alpha=17,2^\circ/_0$ , für  $\gamma-\alpha=15,5^\circ/_0$ . Perchlorat,  $C_7H_{14}O_4NCl$ , F. 228,5°. Pikrat,  $C_{13}H_{16}O_7N_4$ , F. 156°. Chloroaurat, F. 169—170° (Zers.). Chloroplatinat, F. 200° (Zers.). — 1,2,2-Trimethylpiperidin. Pikrat,  $C_{14}H_{20}O_7N_4$ , F. 270° unter Verkohlung. — 1-Methyl-2-āthyl-4,5,6,1-tetrahydropyridin,  $C_8H_{15}N$ ,  $Kp_{-10}$  58°;  $D.^{20}_4$  0,8785;  $n^{20}$  für  $\alpha$ , D,  $\beta=1,47851$ , 1,48195, 1,49117;  $M_D=40,604$  (ber. 40,406),  $E\mathcal{L}$  für D=+0,16, für  $\beta-\alpha=12,0^\circ/_0$ . Perchlorat,  $C_8H_{16}O_4NCl$ , F. 237°. Pikrat ölig. Chloroaurat, F. 131°. Chloroplatinat, F. 213°. — 1-Methyl-2,2-diāthylpiperidin,  $C_{10}H_{21}N$ ,  $Kp_{-16}$  93°,  $D.^{20}_4$  0,8713. Pikrat,  $C_{16}H_{24}O_7N_4$ , aus W. Täfelchen, aus A. Nadeln, F. 224° (Zers.). Chloroplatinat,  $C_{20}H_{44}N_2Cl_6$ Pt, F. 233° (Zers.). — 1-Methyl-2-n-butyl-4,5,6,1-tetrahydropyridin,  $C_{10}H_{10}N$ ,  $Kp_{-12}$  85°;  $D.^{20}_4$  0,8680;  $D.^{20}_4$ n²0 für α, D, β, γ = 1,47386, 1,47711, 1,48549, 1,49246; M<sub>D</sub> = 54,571 (ber. 54,269), EΣ für D = + 0,181, für β-α = 11,10/0, für γ-α = 12,40/0. Perchlorat, C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>NCl, F. 1360. Chloroplatinat, C<sub>22</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>Pt, F. 1260 (Zers.). — 1-Methyl-2-phenyl-4,5,6,1-tetrahydropyridin, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N, Kp.<sub>20</sub> 1399; D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 1,0067; n²0 für α, D, β, γ = 1,56488, 1,57086, 1,58671, 1,60116; M<sub>D</sub> = 56,494 (ber. 55,287), EΣ für D = + 0,696, für β-α = 33,10/0, für γ-α = 39,00/0. Perchlorat, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>NCl, F. 146,50. Pikrat, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, F. 1330. — 1-Methyl-2-α-naphthyl-4,5,6,1-tetrahydropyridin. Ausbeute sehr gering. Perchlorat, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>NCl, F. 1350. Pikrat, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, F. 1400. — 1-Methyl-2-benzyl-4,5,6,1-tetrahydropyridin, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N, Kp.<sub>25</sub> 1690; D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 1,0058; n²0 für α, D, β, γ = 1,58554, 1,59316, 1,61506, 1,63303; M<sub>D</sub> = 63,649 (ber. 59,904), EΣ für D = + 1,729, für β-α = 82,40/0, für γ-α = 83,70/0. Perchlorat, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>NCl, F. 1350. Pikrat, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, F. 1510. — 1-Methyl-2-β-phenäthyl-4,5,6,1-tetrahydropyridin, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N, Kp.<sub>18</sub>1680; D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,9809; n²0 für α, D, β, γ = 1,54160, 1,54716, 1,56463, 1,57540; M<sub>D</sub> = 65,051 (ber. 64,522), EΣ für D = + 0,274, für β-α = 54,30/0, für γ-α = 42,00/0. Perchlorat, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>NCl, F. 105,20. Pikrat, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, F. 1050. (Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie 8. 533—42. Dez. 1936. Prag, Tschech. Techn. Hochsch.)

Hans Waldmann, Über einige Derivate des N-Methylcarbostyrils. Beim Kuppeln von 1-Methyl-4-oxycarbostyril (I) mit einem diazotierten Amin greift die Azogruppe in 3-Stellung ein; reduktive Spaltung des Azofarbstoffes führt zu II, der Ersatz der Aminogruppe durch OH zu III. Iläßt sich nach der Meth. von BAUMGARTEN u. KÄRGEL (vgl. C. 1927. I. 3004) synthetisieren. Red. von II u. Verkochen des vermutlichen Hydrazins mit CuSO<sub>4</sub> führt zu dem Chinolinhydrazon IV, das mit Natriumalkoholat

N<sub>2</sub> abspaltet u. I zurückbildet.

Versuche. 1-Methyl-4-oxycarbostyril (I), C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N, N-Methylanilin u. Malonester 2 Stdn. auf 300° erhitzen; Nd. mit HCl auskochen. Aus HCl-haltigem A. Nadeln, F. 264,5°. — 1-Methyl-3-m-nitrobenzolazo-4-oxycarbostyril, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus I u. diazotiertem m-Nitranilin; Nd. aus Eisessig, gelbe Krystalle, F. 210—211°. — 1-Methyl-

3,4-dioxycarbostyril (III),  $C_{10}H_9O_3N$ , voriges mit  $SnCl_2 + HCl$  in der Hitze reduzieren; Nd. aus HCl, A. u. W., F. 234—235° (Zers.). Diacetylderiv.,  $C_{14}H_{13}O_5N$ , aus A., F. 185 bis 186°. — 1-Methyl-3-amino-4-oxycarbostyril,  $C_{10}H_{10}O_2N_2$ , den Farbstoff in alkal. Suspension in der Hitze mit  $Na_2S_2O_4$  reduzieren; neutralisieren, Nd., F. 253°. Acetylverb.,  $C_{12}H_{12}O_3N_2$ , lange, feine Nadeln, F. 196°. — 1-Methyl-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolinhydrazon-(3) (IV),  $C_{10}H_9O_2N_3$ , voriges in  $H_2SO_4$  diazotieren u. mit  $SnCl_2$  reduzieren; Nd. mit NaOH neutralisieren; Rückstand in W. mit  $CuSO_4$  erhitzen; Nd. auskochen, aus dem Filtrat Krystalle, F. 166—167°. (J. prakt. Chem. [N. F.] 147. 321—25. 11/1. 1937. Prag, Deutsche Univ.)

N. S. Drosdow und O. M. Tschernzow, Über die Mesoderivate des Acridins. V. Derivate des 9-Aminoacridins. (IV. vgl. C. 1936. II. 1929.) Bei der Einw. prim. Amine u. ihrer Salze auf Derivv. des 9-Phenoxy- u. 9-Chloracridins in Phenol bilden sich die entsprechenden Verbb. des 9-Aminoacridins. Analog, jedoch schwerer reagiert Piperidin mit 9-Phenoxyacridin. Bei Verwendung der freien Amine vollziehen sich die Umsetzungen auch mit den Chlorhydraten der 9-Phenoxyacridinderivv., liegen dagegen

beide Komponenten in Salzform vor, so findet prakt. keine Rk. statt.

Versuche. 9-Aminoacridin, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>, durch 2-std. Erwärmen von 2,15 g 9-Phenoxyacridin in 10 g Phenol mit 0,7 g NH<sub>4</sub>Cl auf dem W.-Bade u. Eingießen der Rk.-M. in 250 ccm A. als Chlorhydrat; daraus mit wss. NH3 die freie Base. Aus wss. A., F. 236—237°. Leicht lösl. in verd. HCl, verd. u. konz. Essigsäure u. Alkohol. — 2-Methoxy-9-aminoacridin,  $C_{14}H_{12}N_2O$ , aus 2 g 2-Methoxy-9-phenoxyacridin u. 0,5 g NH<sub>4</sub>Cl in 10 g Phenol bei 2-std. Erwärmen auf dem W. Bade. Aus Chlf. + PAe. u. aus Bzl., F. 231°; leicht lösl. in Chlf., heißem Bzl. u. verd. Essigsäure; lösl. in Bzl. u. verd. HCl, wenig lösl. in PAc. u. Wasser. Die wss. Lsg. zeigt grüne Fluorescenz. — 2-Methoxy-9-methylaminoacridin, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>, durch 1-std. Erwärmen von 1,5 g 2-Methoxy-9-phenoxyacridin in 7 g Phenol mit 0,5 g Methylaminchlorhydrat auf dem W. Bade u. Eingießen der Rk.-M. in 100 ccm Ä. als Chlorhydrat,  $C_{15}H_{15}ON_2Cl$ , aus W. mit 2  $H_2O$ , F. 272—275°; daraus mit  $NH_3$  die freie Base, aus Bzl. u. wss. Methanol, F. 176°. 2-Chlor-7-methoxy-9-(γ-piperidino-β-oxypropyl)-aminoacridin, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl. Eine Lsg. von 0,7 g 2,9-Dichlor-7-methoxyacridin in 4 g Phenol wird 30—40 Min. auf dem W.-Bade mit 0,4 g 1-Piperidino-3-aminopropanol-2 erwärmt u. die Rk.-M. in 30 ccm 100/0ig. NaOH gegossen. Aus wss. A., F. 105-1100. Chlorhydrat leicht lösl. in W. u. Alkohol. — 2-Methoxy-9-phenylaminoacridin, C20H18ON2, durch 40—60 Min. langes Erwärmen von 1 g 2-Methoxy-9-phenoxyacridin in 6 g Phenol mit 0,5 g Anilinchlorhydrat u. Eingießen der Rk.-M. in Ä. oder aus dem Chlorhydrat des 2-Methoxy-9-phenoxyacridins u. Anilin als Chlorhydrat, C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>2</sub>Cl, aus A. u. A., F. 262—266°. Freic Base aus wss. A., F. 202-203°. — 2-Nitro-7-methoxy-9-phenylaminoacridin, Coo H15 O3 N3, bei 30—40 Min. währendem Erwärmen von 0,8 g 2-Nitro-7-methoxy-9-chloraeridin mit 6 g Phenol u. 0,3 g Anilin oder mit Anilinchlorhydrat auf dem W.-Bade. Die freie Base, F. 224°, erscheint aus Bzl. oder wss. A. in orangefarbenen oder roten Krystallen, jene gehen beim Erwärmen in diese über. — 2-Nitro-7-methoxy-9-(p-methoxyphenyl)-aminoacridin,  $C_{21}H_{14}O_4N_3$ , durch  $^1/_2$ -std. Erwärmen einer Lsg. von 0,7 g 2-Nitro-7-methoxy-9-chloracridin in 4 g Phenol mit 0,4 g p-Anisidin auf dem W.-Bade u. Behandlung der heißen Rk.-M. mit 10% ig. NaOH. Aus wss. A. dunkelrote Krystalle, F. 212—213°. — 2-Chlor-7-methoxy-9-(p-methoxyphenyl)-aminoacridin, C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl. bei 20-30 Min. langem Erwärmen von 2,9-Dichlor-7-methoxyacridin in 5 g Phenol mit 0,5 g p-Anisidin auf dem W.-Bade u. Eingießen der Rk.-M. in A. als Chlorhydrat; aus Chlf. u. Ä. oder A. u. Ä., F. 277—278° (Zers.). Freie Base aus wss. Pyridin, F. 203 bis 204°. — 2-Chlor-7-methoxy-9-(2',3'-dimethyl-1'-phenyl-5'-pyrazolonyl)-aminoacridin, C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Cl, durch 1-std. Erwärmen einer Lsg. von 2,9-Diehlor-7-methoxyacridin in 5 g Phenol mit 1 g Aminoantipyrin auf dem W.-Bade u. Eingießen der Rk.-M. in A. als Chlorhydrat oder Behandeln derselben mit 10% ig. NaOH als freie Base; aus wss. Pyridin, F. 250°. — 2-Methoxy-9-piperidino-acridin, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>. 1,5 g 2-Methoxy-9-phenoxyacridin (weder das Chlorhydrat desselben, noch das 2-Methoxymesochloracridin sind verwendbar), 7g Phenol u. 0,9g Piperidin werden 1—2 Stdn. auf dem W.-Bade erwärmt u. in 10% ig NaOH eingetragen. Das Prod. wird in Essigsäure gelöst, die Lsg. mit W. verd. u. mit Alkali gefällt. Aus PAe. 102—103°. Tartrat. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obsehtschei Chimii] 5 (67). 1736-43. 1935.) MAURACH. N. S. Drosdow, Über Mesoderivate des Acridins. VI. Derivate des 9-Aminoacridins

und des 9-(Dimethylaminophenyl)-acridins. (V. vgl. vorst. Ref.) Vf. beschreibt die

Umsetzung von 9-Phenoxyacridinen mit prim. u. sek. Aminen. Monoäthyl-o-toluidin

erwies sich dieser Rk. nicht zugänglich.

Versuch e (mit Bechli). 2-Methylacridon, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ON, beim Erhitzen von 6,8 g 4'-Methyldiphenylamin-2-carbonsäure mit 1,5 g POCl<sub>3</sub> in Xylol. Durch Extraktion mit A. wird das Prod. von wenig 2-Methylmesochloracridin befreit. F. über 300°; leicht lösl. in HCl konz., lösl. in sd. 10°/0 ig. HCl; Chlorhydrat leicht hydrolysierbar. — 2-Methyl-9-chloracridin,  $C_{14}H_{10}NCl$ , durch Erhitzen von 6,8 g 4' Methyldiphenylamin-2-carbonsäure mit 4,5 g POCl<sub>2</sub> in Xylol (C. 1935. II. 2583). Nach Entfernung des Xylols wird das Prod. in  $10^{9}/_{0}$ ig. HCl aufgenommen, mit NH<sub>2</sub> gefällt u. mit Ä. ausgezogen. Aus wss. A., F. 117—118°. Löslichkeiten. Geht beim Erhitzen mit verd. HCl in 2-Methylacridon über. — 2-Methyl-9-phenoxyacridin (I), C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>ON, aus vorst. Verb. durch Erhitzen mit Phenol auf dem W.-Bade u. Eingießen in Ä. als Chlorhydrat, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>ONCl. Daraus mit NH<sub>3</sub> die freie Base, aus wss. A., F. 133—134°. Geht beim Erhitzen mit verd. HCl in 2-Methylacridon über. — 2-Methyl-9-dimethylaminoacridin, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, durch 2-std. Verschmelzen von 1,4 g I mit 6 g Phenol u. 0,5 g HCl-saurem Dimethylamin bei 120° u. Eingießen in Aceton als *Chlorhydral*, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. über 300°. — Freie Base aus wss. A., F. 251—252°; dunkelgelbe Krystalle. — 2-Methyl-9-(p-arsinophenyl)-aminoacridin (II), C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>As, entsteht beim Verschmelzen von 1,9 g I, 1,5 g Arsanlisure u. 10 g Phenol auf dem W.-Bade. Nach 20 Min. wird in A. gegossen, F. 268—269°. — 2-Methylacridin-9-glycin, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, durch 2-std. Erhitzen von 1,4 g I, 5 g Phenol u. 0,4 g Glykokoll auf 120° u. Ausgießen in Äther. Aus Essigsäure, F. 226—228° (Zers.). — 2-Methyl-9-(dimethylaminophenyl)-acridin, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>, durch ca. 2-std. Erwärmen von 1 g 2-Methylacridon, 3 g Dimethylanilin u. 1 g POClauf dem W.-Bade, Aufnehmen der Rk.-M. in 10% HCl u. Fällen mit Na-Acetat. Aus wss. A., F. 231—232°. — 9-(p-Arsinophenyl)-aminoacridin, C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>As, analog II aus 9-Phenoxyacridin, F. 264—265°. — 2-Methoxy-9-dimethylaminoacridin, C16H16ON2, als Chlorhydrat durch 1-std. Erhitzen von 1,62 g 2-Methoxy-9-phenoxyacridin mit 7 g Phenol u. 0,55 g Dimethylanilinchlorhydrat auf 1200 u. Eingießen in Aceton. Freie Base (aus dem Chlorhydrat mit NH<sub>3</sub>) aus A., F. 275—276°. — 2-Methoxy-9-(p-arsinophenyl)-aminoacridin, C20H17O4N2As, durch 1-std. Erwärmen von 1,24 g 2-Methoxy-9-phenoxyacridin mit 0,9 g Arsanilsäure in 6 g Phenol auf dem W.-Bade. Reinigung durch Lösen in alkoh. NH<sub>3</sub> u. Fällen mit verd. HCl, F. 245—248°. — 2-Methoxyacridin-9-glycin, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, durch Erhitzen von 2-Methoxy-9-phenoxyacridin mit Olykokoll in Phenol auf 120°. Aus Essigsäure, F. 230—231° (Zers.). — 4'-Arsino-diphenylamin-2-carbonsäure, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>NAs. 7 g Arsanilsäure, 5 g o-Chlorbenzocsäure, 7 g K<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>, 15 cem Glycerin u. 0.01 g Cu werden 3 Stdn. auf 120—130° erhitzt: die 7 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 15 cem Glycerin u. 0,01 g Cu werden 3 Stdn. auf 120—130° erhitzt; die Rk.-M. wird in W. gegossen u. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefällt. Aus Essigsäure oder wss. Methanol, F. 278° (Zers.). — Acridon-2-arsinsäure, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>NAs, aus vorst. Verb. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 100°, F. über 300°. — 2-Arsino-9-(dimentylaminophenyl)-acridin, C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>A<sub>3</sub> bei 100°, F. über 300°. — 2-Arsino-9-(dimentylaminophenyl)-acridin, C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>A<sub>3</sub> bei 100°, F. über 300°. durch 2-std. Erwärmen von 1 g vorst. Verb. u. 2 g Dimethylanilin mit 1 g POCl<sub>3</sub> gelöst in 1 g Dimethylanilin auf dem W.-Bade, Lösen des Prod. in 10% ig. HCl u. Fällen mit Na-Acetat. Aus wss. A. gelbbraune Krystalle, F. bei 230—232°. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 1641—50. 1936. Moskau, Tropeninst.)

Massa Tomita, Über die Synthese von Diphenylendioxydderivaten. XI. Synthese des 2 6 Die Lecon des individual des des 2 des 2

Masao Tomita, Uber die Synthese von Diphenylendioxydderwaten. XI. Synthese des 2,6-Di-[α-oxy-β-piperidinoäthyl]-diphenylendioxyds. (X. vgl. C. 1937. I. 2174.) Über die Darst. des 2,6-Diacetyldiphenylendioxyds mittels der FRIEDEL-CRAFTS-Rk. vgl. V. Mitt. (C. 1935. I. 1053). — 2,6-Di-[chloracetyl]-diphenylendioxyd, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>. Aus Diphenylendioxyd u. 2 Moll. Chloracetylchlorid in Ggw. von AlCl<sub>3</sub>. Mkr. Krystalle, F. 282°. Oxydation mit HOCl ergab Diphenylendioxyd-2,6-dicarbonsäure, F. > 300°; Dimethylester, F. 221° (vgl. l. c. u. früher). — 2,6-Di-[piperidinoacetyl]-diphenylendioxyd (mit den Seitenketten—CO·CH<sub>2</sub>·NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>), C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Durch gelindes Erwärmen des vorigen mit überschüssigem Piperidin. Hellgelbe Prismen, F. 157°. Hydrochlorid, C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 2 H<sub>3</sub>O, Nadeln, F.> 300°. — 2,6-Di-[α-oxy-β-piperidinoäthyl]-diphenylendioxyd [mit den Seitenketten—CH(OH)·CH<sub>2</sub>·NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>], C<sub>36</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. Durch Red. des vorigen mit Na-Amalgam in alkoh. Lsg. Mkr. Prismen, F. 168—170°. Chloroplatinat, Krystalle, Zers. 198°. — Alle vorst. Verbb. geben mit HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tief blaue Färbung. — Darst. der folgenden Verbb. analog. — 4,4'-Di-[chloracetyl]-diphenyläther, Prismen, F. 102—104°. Vgl. v. Schickh (C. 1936. I. 3498). — 4,4'-Di-[piperidinoacetyl]-diphenyläther, C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Tafeln, F. 75°. Chloroplatinat, (C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)PtCl<sub>6</sub>, Krystalle, Zers. 229°. — 4,4'-Di-[α-oxy-β-piperidinoäthyl]-diphenyläther, C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>,

Nadeln, F. 87°. Chloroplatinat, Krystalle, Zers. 191°. — 3,6-Di-[chloracetyl]-diphenylenoxyd,  $C_{16}H_{10}O_3Cl_2$ . Aus Diphenylenoxyd. Prismen, F. 202—209°. Oxydation mit HOClergab Diphenylenoxyd-3,6-dicarbonsäure, F. > 300°; Dimethylester, F. 167° (vgl. Sugii u. Mitarbeiter, C. 1933. II. 1678. 1934. I. 47). — 3,6-Di-[piperidinoacetyl]-diphenylenoxyd,  $C_{26}H_{30}O_3N_2$ , Nadeln, F. 161°. Hydrochlorid, Nadeln, F. > 300°. — 3,6-Di-[a-oxy- $\beta$ -piperidinoäthyl]-diphenylenoxyd,  $C_{26}H_{31}O_3N_2$ , Prismen, F. 181°. Chloroplatinat, Krystalle, Zers. 206°. Vgl. hierzu Mosettig u. Robinson (C. 1936. I. 2350). — 2,2'-Dimethoxy-5,5'-di-[chloracetyl]-diphenyläther vgl. C. 1935. I. 1054. — 2,2'-Dimethoxy-5,5'-di-[piperidinoacetyl]-diphenyläther,  $C_{26}H_{30}O_5N_2$ , Prismen, F. 104°. Chloroplatinat,  $(C_{28}H_{36}O_5N_2)$ PtCl<sub>6</sub>, Krystalle, Zers. 232°. — 2,2'-Dimethoxy-5,5'-di-[a-oxy- $\beta$ -piperidinoäthyl]-diphenyläther, dicke Fl. Chloroplatinat,  $(C_{28}H_{42}O_5N_2)$ PtCl<sub>6</sub>, Krystalle, Zers. 186°. (J. pharmac. Soc. Japan 56. 168—71. Nov. 1936. Tokio, Chem. Lab., Itsuu''. [Nach dtsch. Ausz. ref.])

Joseph H. Paden und Homer Adkins, Die Synthese von Pyrrolidinen, Piperidinen und Hexahydroazepinen. Der 1 N-Atom u. 3 Doppelbindungen enthaltende 7-Ring wird Azepin benannt u. im Anschluß an AUSTIN M. PATTERSON die Bezeichnung Hexahydroazepin vor den synonymen Ausdrücken Hexamethylenimin oder Homopiperidin bevorzugt. — Die Synth. von eyel. Aminen durch katalyt. Hydrierung von Bernstein-, Glutar- u. Adipinsäurediamiden mit  $\rm H_2$  (+ Cu-CrO) unter 200—400 at bei 250—260° unter Verwendung von 700—800 ccm Dioxan als Lösungsm. per Mol Diamid wird beschrieben. Die Ergebnisse der Red. von Säureimiden zu cyel. Amiden mit  $\rm H_2$  (+ Ni) unter 200—400 at bei 200—220° u. 50—80 ccm Dioxan per  $\rm ^4/_{10}$  Mol Imid, u. zu cyel. Aminen mit  $\rm H_2$  (+ Cu-CrO) unter 200—400 at bei 250—260° u. 700—800 ccm Dioxan per Mol Imid werden mitgeteilt. Ein neues Verf. zur Darst. von cyel. Aminen durch 1-std. Erhitzen äquimol. Mengen eines Glykols u. eines Amins unter 200—400 at Wasserstoff auf 250° unter Verwendung von 600—800 ccm Dioxan u. 30—60 g Cu-CrO

per Mol wurde ausgearbeitet.

Glutarsäurediäthylester (1), in 75% Ausbeute durch 10-std. Kochen von Methylendimalonester mit 38% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Kp.<sub>8</sub> 105—106°. — β-Phenylglutarsäure, in 91% Ausbeute durch Hydrolyse von Benzylidendimalonester mit HCl, F. 139—140°, daraus mit alkoh. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> der Diäthylester, Kp.<sub>1.5</sub> 143—145°. — Die Darst. von β-Methylglutarsäure, F. 86,5—87,5°, wird verbessert; Diäthylester, Kp.<sub>13</sub> 117—118°. — Zur Darst. von Glutarsäureamiden u. ·imiden wurden 0,1—0,3 Mol des betreffenden Glutarsäurediäthylesters mit 0,4—1,2 Mol des betreffenden Amins unter 100—150 at Wasserstoffdruck in der Bombe auf Tempp. von 175—250° erhitzt. — Glutarsäurediamid, aus I mit NH<sub>3</sub> bei 175°. — Glutarsäurebis-[phenäthylamid], C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (II), aus I u. Phenäthylamin bei 250°, F. 158,5—159,5°. — Glutarsäurebis-[n-amylamid], C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (III), F. 147—148°. — Glutarsäuredipiperidid, C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (IV), F. 53—54°, Kp.<sub>1</sub> 193—197°. — β-Methylglutarsäurebis-[phenäthylamid], C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (V), F. 190—191,5°; -bis-[n-amylamid], C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (VI), F. 149—150°; -bis-[benzylamid], C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 194—195°; -dipiperidid, C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (VII), Kp.<sub>1</sub> 188—190°; np.<sup>25</sup> = 1,5122. — β-Phenylglutarsäurebis-[phenäthylamid], C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (VIII), F. 177,5—178°; -bis-[n-amylamid], C<sub>21</sub>H<sub>31</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (IX), F. 166—167°; -bis-[benzylamid], C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (X), F. 159,5—160,5°; -dipiperidid, C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Kp.<sub>1</sub> 240 bis 248°. — β,β-Dimethylglutarsäurebis-[n-amylamid], C<sub>17</sub>H<sub>31</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (XI), F. 39—41°. Kp.<sub>2</sub> 210—212°; -dipiperidid, C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (XII), Kp.<sub>1</sub> 188—187°, np.<sup>25</sup> = 1,5083. — β,β-Dimethylglutarsäure-[phenäthylimid], C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N (XIII), F. 80,5—81,5°; -[n-amylimid]), C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N (XIV, Kp.<sub>2</sub> 115—116°, np.<sup>25</sup> = 1,4638; -[benzylimid], C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N (XV), F. 63—64°, Kp.<sub>2</sub> 148—151°. — β-Phenylglutarsäure-[benzylimid], C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N (XVI), F. 98—99°. — β-Methylglutarsäure-[phenäthylimid], C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N (XVII), F. 98—99°. — β-Methylglutarsäure-[phenäthylimid], C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N (

R c d . v o n Å m i d e n über Ču-CrŌ bei 250—260° unter 200—400 at Wasserstoff in 700—800 ccm Dioxan per Mol Diamid: Es ist im Ref. nur das bei der Hydrierung entstehende Hauptprod. angeführt, woneben meistens auch die Prozentzahlen der Nebenprodd. ermittelt wurden. Aus I entstanden so  $70^{\circ}/_{0}$  Piperidin; aus II  $77^{\circ}/_{0}$  1-Phenäthylpiperidin,  $C_{13}H_{19}N$ ,  $Kp_{\cdot 10}$  127—128°; Hydrochlorid 232—233°; aus V  $70^{\circ}/_{0}$  1-Phenäthyl-4-methylpiperidin,  $C_{14}H_{21}N$ ,  $Kp_{\cdot 12}$  141—142°,  $n_{\rm D}^{25}=1,5114$ ; Hydrochlorid, F. 254—256°; aus VIII  $70^{\circ}/_{0}$  1-Phenäthyl-4-phenylpiperidin,  $C_{19}H_{23}N$ , F. 74—75°,  $Kp_{\cdot 2}$  170—174°; Hydrochlorid, F. 270—271°, aus III  $74^{\circ}/_{0}$  1-n-Amyl-iperidin,  $C_{10}H_{21}N$ ,  $Kp_{\cdot 13}$  76—76,5°; Hydrochlorid, F. 223—224°; aus VI 62°/<sub>0</sub> 1-n-Amyl-4-methylpiperidin,  $C_{11}H_{23}N$ ,  $Kp_{\cdot 19}$  83—84°,  $n_{\rm D}^{25}=1,4443$ ; Hydrochlorid, F. 239—241°; aus IX  $72^{\circ}/_{0}$  1-n-Amyl-4-phenylpiperidin,  $C_{16}H_{25}N$ ,  $Kp_{\cdot 1}$  129—130°,  $n_{\rm D}^{25}=1,5113$ ; Hydrochlorid,

F. 245-246°; aus XI 69°/0 1-n-Amyl-4,4-dimethylpiperidin, C12H25N, Kp-12 96-97°, 1. 249—240°; aus XI 65°/<sub>0</sub> I-n-Amyl-4,4-amelusypiperturu,  $C_{12}H_{22}N$ ,  $Kp_{\cdot 1}$  300°  $C_{13}H_{21}N$ ,  $Kp_{\cdot 1}$  30°  $C_{14}H_{21}N$ ,  $C_{12}H_{22}N$ ,  $C_{14}H_{21}N$ ,  $C_{15}H_{21}N$ , diamid (vgl. WOJCIK u. ADKINS, Č. 1935. I. 546) 41% Di-n-amylamin u. 34% I-n-Amylhexahydroazepin, C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>N, Kp.<sub>13</sub> 94—95°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4551, Hydrochlorid, F. 217—218°, Pikrat, F. 109—110°; aus I-[ $\beta$ -Cyclohexyläthyl]-pyrrolidon-2,  $C_{12}H_{21}ON$ ,  $Kp_{-2,5}$  136 bis 138°,  $n_{\rm D}^{25}=1,4907,\,96^{\circ}/_{0}I$ -[ $\beta$ -Cyclohexyläthyl]-pyrrolidin,  $C_{12}H_{23}N$ ,  $Kp_{-1,2}$  116—117°,  $n_{\rm D}^{25}=1,4748$ ; Hydrochlorid, F. 224—225°; aus I-n-Amylpyrrolidon-2,  $C_{\rm D}H_{17}ON$ ,  $Kp_{-1}$  87—88,5°,  $n_{\rm D}^{25}=1,4619,\,87^{\circ}/_{0}I$ -n-Amylpyrrolidin; aus I-[ $\beta$ -Cyclohexyläthyl]-4-methylpiperidon-2,  $C_{\rm L}H_{25}ON$  (XVIII),  $Kp_{-2}$  146—149°,  $n_{\rm D}^{25}=1,4872,\,89^{\circ}/_{0}I$ -[ $\beta$ -Cyclohexyläthyl]-4-methylpiperidon-2,  $C_{\rm L}H_{25}ON$  (XVIII),  $Kp_{-2}$  146—149°,  $n_{\rm D}^{25}=1,4872,\,89^{\circ}/_{0}I$ -[ $\beta$ -Cyclohexyläthyl]-4-methylpiperidon-2,  $C_{\rm L}H_{25}ON$  (XVIII),  $Kp_{-2}$  146—149°,  $n_{\rm D}^{25}=1,4735$ , H-valuexylorid hexyläthyl]-4-methylpiperidin, C<sub>14</sub>H<sub>27</sub>N, Kp.<sub>12</sub>, 135,5—137<sup>0</sup>, np<sup>25</sup> = 1,4735; Hydrochlorid, F. 277-278°.

m R~c~d.~v~o~n~I~m~i~d~e~n~über~Raney-Ni~bei~200—220°~unter~200—400~at~Wasserstoffin 50-80 ccm Dioxan per 1/10 Mol an İmid: N-Phenäthylsuccinimid lieferte bei 20 Min. langer Einw. des Katalysators 93% 1-[β-Cyclohexyläthyl]-succinimid, C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, F. 53 bis 54%, Kp.<sub>2</sub> 145—148%, das bei weiterer Einw. überging in 1-[β-Cyclohexyläthyl]pyrrolidon-2, welches bei 5 Stdn. Gesamtrk.-Dauer in 79% Ausbeute erhalten wurde. N-n-Amylsuccinimid ergab in 9 Stdn. 46% 1-n-Amylpyrrolidon-2. — Bei XVII wurde kein Vers. gemacht, das intermediär entstehende N-Cyclohexyläthylimid zu isolieren,

es lieferte nach 10 Stdn. 74% an XVIII.

Piperidine aus Glutarsäureimiden über Cu-CrO bei 250-260° unter 200—400 at Wasserstoff in 700—800 ccm Dioxan per Mol Imid: Aus β-Methyl-glutarimid entstanden so 46% 4-Methylpiperidin, C<sub>0</sub>H<sub>13</sub>N; Hydrochlorid, F. 186—189,5%; aus β-Phenylglutarimid 55% 4-Phenylpiperidin; aus XVI bei 3 Stdn. Dauer 42% 1-Benzyl-4-phenylpiperidin (s. o.) u. 4-Phenylpiperidin; aus XIV bei 3,5 Stdn. Dauer 67% 1-n-Amyl-4,4-dimethylpiperidin (s. o.) u. 7% 4,4-Dimethylpiperidin (XIX); aus XIII bei 1,5 Stdn. Dauer 55% 1-Phenäthyl-4,4-dimethylpiperidin, C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>N, Kp.<sub>12</sub> 149 bis 150%, np.<sup>25</sup> = 1,5074; Hydrochlorid, F. 252%, u. 16% XIX; aus XV bei 7 Stdn. Dauer 32% 1-Benzyl-4,4-dimethylpiperidin, C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>N, Kp.<sub>5</sub> 114—115%, np.<sup>25</sup> = 1,4822; Hydrochlorid, F. 335% 336% u. 31% XIX

chlorid, F. 335-336°; u. 31°/0 XIX.

Rk. von Glykolen mit Aminen in aquimol. Mengen bei 2500 meist 1 Stde. lang unter 200-400 at Wasserstoff in 600-800 cem Dioxan unter Verwendung von 30-60 g Cu-CrO per Mol: Aus Phenäthylamin u. Pentandiol-1,5 (XX) entstehen 76% 1-Phenäthylpiperidin; aus Benzylamin u. XX 71% 1-Benzylpiperidin; aus Benzylamin u. 3-Methylpentandiol-1,5 (XXI) 68% 1-Benzyl-4-methylpiperidin, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N, Kp.<sub>14</sub> 128 bis 129%, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5126; Hydrochlorid, F. 166,5—168%; u. 5,5% 4-Methylpiperidin; aus n-Amylamin u. XXI 73% 1-n-Amyl-4-phenylpiperidin, 3% 4-Phenylpiperidin u. 14% Di-n-amylamin; aus Benzylamin u. Butandiol-1,4 (XXII) 76% 1-Benzylpyrrolidin, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N, Kp.<sub>10</sub> 98—100%; Hydrochlorid, F. 153,5—154,5%; aus Phenäthylamin u. XXII bei 3% Stdn. Dauer 71% 1-Phenäthylamin villamin u. XXII bei  $3^{1/2}$  Stdn. Dauer  $71^{0}/_{0}$  *I-Phenāthylpyrrolidin* (XXIII), bei  $^{1/2}$  Stde. u. 200°  $35^{0}/_{0}$  *4-[Phenāthylamino]-butanol-I*,  $C_{12}H_{10}ON=C_{6}H_{5}\cdot CH_{2}\cdot CH_{2}\cdot NH\cdot CH_{2}\cdot CH_$ dessen Hydrochlorid, F. 153—155°; u. 19°/0 XXIII; aus Benzylamin u. Hexandiol-1,6 bei 11/2 Stdn. Dauer 230/0 1-Benzylhexahydroazepin, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>N, Kp.<sub>12</sub> 130—1320, np<sup>25</sup> = 1,5243; Hydrochlorid, F. 158,5—159,5°; lieferte mit  $H_2$  (+ Cu-CrO) bei 275° (6 $^{1}$ /<sub>2</sub> Stdn.) in Dioxan Hexahydroazepin, (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>NH, Krystalle, F. 229—231°, korr.; p-Toluolsulfonamid, F. 75°; Chloroplatinat, F. 199° (korr.) (MÜLLER u. SAUERWALD, Mh. Chem. 48 [1927]. 526. 730 geben 197° [korr.] an). Alkylierung von 2-Mcthylpiperidin mit n-Amylalkohol ergab 1-n-Amyl-2-methylpiperidin,  $C_{11}H_{23}N$ ,  $Kp_{.16}$  92—93°,  $n_D^{25}=1,4500$ ; Hydrochlorid, F. 166,5—167,5°. — 4-Phenylpiperidinbenzolsulfonamid,  $C_{17}H_{18}O_2NS$ , F. 108-109°. - Die Ergebnisse der Hydrogenolyse von 1-Phenäthyl- u. 1-Benzylpiperidin über Cu-CrO bzw. Ni werden mitgeteilt. (J. Amer. chem. Soc. 58. 2487—99. Dez. 1936. Madison, Univ. of Wis.)

A. Franke und A. Kroupa, Studien über cyclische Ather aus Glykolen. Die bisherigen Unterss. (Mh. Chem. 35 [1914]. 1431; C. 1923. I. 815. 1152; 1929. II. 2993; 1931. I. 760. 761; 1932. II. 196; 1933. I. 2802; 1936. I. 2551) hatten zusammengefaßt

folgendes ergeben: Diole  $C_0H_{2n+2}O_2$  werden durch ca.  $57^{\circ}/_{\circ}$ ig.  $H_2SO_4$  bei ca.  $130^{\circ}$  in cycl. Äther C<sub>n</sub>H<sub>2 n</sub>O übergeführt. Die Ausbeuten nehmen in der Reihe der diprim. Glykole von 70% für Oxidohexan bis ca. 30% für Oxidotetradecan stetig ab. Höhere Glykole mit einem sek. OH geben etwa dieselben Ausbeuten wie die diprim. Glykole mit gleich weit entfernten OH-Gruppen. 1,4-Diole liefern 1,4-Oxyde. Bei 1,5-Diolen können neben den vorwiegend gebildeten 1,5-Oxyden bereits 1,4-Oxyde auftreten. Beim Hexandiol-(1,6) entsteht nur sehr wenig 1,6-Oxyd, u. vom Heptandiol-(1,7) ab konnte die Bldg. von  $\omega,\omega'$ -Oxyden nicht mehr nachgewiesen werden. — Mittels der bisher verwendeten oxydativen Spaltung war es nicht möglich, die Konst. der Oxyde eindeutig festzustellen. Vff. haben daher versucht, die Oxydation nur bis zur Stufe der Ketonsäure zu führen, u. dies ist ihnen auch in mehreren Fällen gelungen. Als Oxydationsmittel wurde CrO3 verwendet; die Ausbeuten an Ketonsäuren waren gering; KMnO<sub>4</sub> erwies sich als noch weniger brauchbar. — Ein besserer Weg zur Konst.-Ermittelung besteht in der Überführung der Oxyde über Dibromide u. Dinitrile in Dicarbonsäuren u. Vgl. dieser mit synthet. Material. Die Trennung evtl. gebildeter isomerer Säuren erfolgte über die Di- u. Monoamide. Die Ausbeute an Säure aus 1,4u. 1,5-Oxyd ist annähernd gleich, während  $\omega,\omega'$ -Oxyd bedeutend bessere Ausbeute gibt; es ist daher eine Korrektur anzubringen. Auf diese Weise wurde die Zus. einiger aus diprim. Glykolen dargestellten Oxyde ermittelt. Oxidohexan [aus Hexandiol-(1,6)]: ca.  $60^{\circ}/_{0}$  1,4-Verb.,  $38,5^{\circ}/_{0}$  1,5-Verb., 1,5°/<sub>0</sub> 1,6-Verb. Oxidoheptan [aus Heptandiol-(1,7)]: ca.  $33^{\circ}/_{0}$  1,4-Verb. Oxidooctan [aus Octandiol-(1,8)]: ca.  $70^{\circ}/_{0}$  1,4-Verb. u.  $30^{\circ}/_{0}$  1,5-Verb. Oxidodecan [aus Decandiol-(1,10)]: vorwiegend 1,4-Verb. Oxidododecan [aus Dodecandiol-(1,12)]: vorwiegend 1,4-Verb. — Die früher (C. 1931. I. 760) entwickelte Hypothese für den Rk.-Mechanismus der Oxydbldg, gewinnt sehr an Wahrscheinlichkeit dadurch, daß es möglich ist, unter denselben Bedingungen wie aus Undecandiol-(1,11) auch aus Undecen-(1)-ol-(11) u. Undecandiol-(1,10) Oxyd zu erhalten. Die 3 Oxyde zeigen gleiche Eigg. u. liefern mit CrO<sub>3</sub> dieselbe Ketonsäure. Bei der Einw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf höhere diprim. Glykole finden somit 2 Rkk. nebeneinander statt:

Glykol $\rightarrow$  Glykolschwefelsäure  $<\frac{1}{2}$ .  $\omega,\omega'$ -Oxyd $=\frac{1}{2}$ . W.-Abspaltung zum ungesatt. Alkohol.

Die stark abnehmende Bldg. Tendenz vom 6- zum 7-gliedrigen Ring kommt in dem Verhältnis der beiden Rkk. deutlich zum Ausdruck. Dieser Befund stimmt mit den Unterss. von Stoll u. Rouvé (C. 1935. II. 3224) bestens überein. — Während 1,5-Ketole glatt zu ungesätt. Oxyden dehydratisiert werden können, lieferte Heplanol-(1)-on-(6) fast nur hochmol. Prodd. Während sich ferner δ-Bromketone mit NH<sub>3</sub> leicht zu Tetrahydropyridinen kondensieren, reagierte 1-Bromheptanon-(6) mit NH<sub>3</sub> erst bei erhöhter Temp. u. lieferte hochmol. Basen. — Vff. haben vom Decanol-(1)-on-(5) aus das α-Amylpiperidin synthetisiert, denn die früher (C. 1931. I. 2624) dargestellte Base erscheint zweifelhaft, weil das Oxidodecan ein vorwiegend aus der 1,4-Verb. bestehendes

Gemisch ist. Trotzdem stimmen die Konstanten überein.

Versuche. (Mit F. Schweitzer, W. Winischhofer, H. Klein-Lohr, M. Just, M. Hackl, J. v. Reyher u. R. Bader.) Oxidohexan, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O. 1 Teil Hexandiol·(1,6) (Darst. nach Müller u. Sauerwald, C. 1927. II. 2664) mit 10 Teilen 50% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Einleiten von W. Dampf erhitzt; bei 133° (57% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) lebhafte Oxydbldg.; Destillat mit NaCl gesätt. u. wieder dest., mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gesätt., über CaCl<sub>2</sub> getrocknet. 70% int Na gekocht u. mit Aufsatz wiederholt fraktioniert. Unter 749 mm die Fraktionen 104—107° (Hauptmenge), 107—108,6° u. 108,6—113°. — Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> ergab Essig., Oxal., Bernstein., wenig Adipin. u. δ-Ketocapronsäure. Oxydation der Fraktion 104—107° mit CrO<sub>3</sub> in Eisessig (erst bei 50°, dann gekocht) ergab γ-Ketocapronsäure (Semicarbazon, F. 164°) u. δ-Ketocapronsäure (Semicarbazon, F. 177°). — Fraktion 104—107° wurde in der früher (C. 1936. I. 2551) beschriebenen Weise in Dibromid (Kp.<sub>9</sub> 91—99°), Dinitril (Kp.<sub>10</sub> 150—156°), Dicarbonsäure u. deren Diamid übergeführt, letzteres aus Butylalkohol fraktioniert. Erhalten: 1. α-Ātyladipinsäure-diamid, F. 178°; freie Säure, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, F. 53°. 2. α-Methylpimelinsäurediamid, F. 148°; freie Säure, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, F. 54,8°. Synth. dieser Verbb. vgl. unten. — Fraktion 108,6—113° lieferte über das Dibromid (Kp.<sub>9</sub> 94,5—103°) u. Dinitril (Kp.<sub>9</sub> 150—164°) ein teilweisc krystallisierendes Säuregemisch. Die mit Ä. isolierten Krystalle waren Korksäure, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, aus W., F. 140,8—142,2°. Das in Ä. leicht lösl. Öl wurde mittels der Amide in α-Äthyladipinsäure u-α-Methylpimelinsäure zerlegt. — Oxidoheptan, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O. Aus Heptandiol-(1,7) (Darst. nach Müller u. Rölz, C. 1928. I. 1279) wie oben. Kp. 128—131,5°. Oxydation mit CrO<sub>3</sub> bei Raumtemp. ergab γ-Ketoönanthsäure, F. 49,8°; Semicarbazon, F. 139°.

— Das Oxyd lieferte über das Dibromid (Kp.<sub>11</sub> 107—111°) u. Dinitril (Kp.<sub>10</sub> 155—166°) ein Säuregemisch. Fraktionierung der Amide aus Butylalkohol ergab α-Propyladipinsäurediamid,  $C_9H_{18}O_2N_2$ , aus W., F. 180,5°; durch Kochen desselben mit alkoh. KOH das Monoamid, aus W., F. 146,2°. Ein weiteres Amid konnte nicht rein isoliert werden. — Oxidooctan. Aus Octandiol-(1,8). Kp. 155—161°. — Dibromoctan,  $C_8H_{16}Br_2$ , Kp.<sub>9,5</sub> 120,5 bis 125°. Dinitril, Kp<sub>10</sub> 165—185°. Daraus wie üblich: α-Butyladipinsäurediamid,  $C_{10}H_{20}O_2N_2$ , F. 181°, u. α-Propylpinelinsäurediamid,  $C_{10}H_{20}O_2N_2$ , F. 180°. — Darst. von Undecandiol-(1,11), Undecandiol-(1,10) u. Undecen-(1)-ol-(11) nach bekannten Verff. — Oxidoundecan,  $C_{11}H_{22}O$ . Aus vorst. 3 Verbb. wie üblich. Ausbeute 40—45°/<sub>0</sub>. Kp. 220—223°. Oxydation mit CrO<sub>3</sub> ergab eine Ketonsäure  $C_{11}H_{20}O_3$ , aus viel W., F. 80,5°, vermutlich die γ-Ketonsäure. — Oxydation des Oxidodecans [aus Decandiol-(1,10)] mit CrO<sub>3</sub> ergab γ-Ketocaprinsäure, F. 71°.

Synth. derselben erfolgte genau nach dem früher (C. 1933. I. 2802) an 2 Beispielen beschriebenen Verf. — I-Brom-n-hexan-4,4-dicarbonsäurediäthylester. Aus Na-Åthylmalonester u. Trimethylenbromid. Kp. $_{0}$  152—156 $^{0}$ . — I-Cyan-n-hexan-4,4-dicarbonsäurediäthylester. Aus vorigem mit KCN. Kp. $_{0}$  171—174 $^{0}$ . — n-Hexan-I,4,4-tricarbonsäurediäthylester. Aus vorigem mit KCN. Kp. $_{10}$  171—174 $^{0}$ . — n-Hexan-I,4,4-tricarbonsäure. Durch 10-std. Kochen des vorigem mit alkoh.-wss. KOH. F. 150 $^{0}$  (Zers.). — n-Hexan-I,4-dicarbonsäure oder  $\alpha$ -Åthyladipinsäure,  $C_{8}H_{14}O_{4}$ . Aus voriger bei 180 $^{0}$ . Kp. $_{1}$  166—167 $^{0}$ , aus Ä.-PAc., F. 53,2 $^{0}$ . Mit SOCl $_{2}$ , dann NH $_{4}$ OH das Diamid,  $C_{8}H_{16}O_{2}N_{2}$ , aus Butylalkohol, F. 180 $^{0}$ . Durch Kochen desselben mit KOH in W.-A. (1:1 Vol.) das Monoamid,  $C_{8}H_{15}O_{3}N$ , aus Ä., F. 135,4 $^{0}$ . — I-Brom-n-heptan-4,4-dicarbonsäure-diäthylester. Aus Na-Propylmalonester u. Trimethylenbromid. Kp. $_{11.5}$  162—166 $^{0}$ . — I-Cyan-n-heptan-I,4-dicarbonsäurediäthylester, Kp. $_{10.5}$  179—182 $^{0}$ . — n-Heptan-I,4-tricarbonsäure oder  $\alpha$ -Propyladipinsäure,  $C_{9}H_{16}O_{4}$ . Aus voriger bei 170 $^{0}$ . Kp. $_{1}$  182—183 $^{0}$ , aus Ä.-PAc., F. 56 $^{0}$ . Diamid,  $C_{9}H_{18}O_{2}N_{2}$ , aus Butylalkohol, F. 181,2 $^{0}$ . Monoamid,  $C_{9}H_{17}O_{3}N$ , aus Ä., F. 146,8 $^{0}$ . — I-Brom-n-octan-I,4-dicarbonsäurediäthylester,  $C_{14}H_{26}O_{4}$ Br. Aus Na-Butylmalonester u. Trimethylenbromid. Kp. $_{10.5}$  171 $^{0}$ . — I-Cyan-n-octan-I,4-dicarbonsäurediäthylester,  $C_{11}H_{18}O_{0}$ , derbe Krystalle, F. 171 $^{0}$  (Zers.). — n-Octan-I,4-dicarbonsäure oder  $\alpha$ -Butyladipinsäure,  $C_{10}H_{18}O_{4}$ . Aus voriger bei 180—190 $^{0}$ . Kp. $_{10.5}$  176 $^{0}$ , aus Ä.-PAc., F. 63 $^{0}$ . Diamid,  $C_{10}H_{10}O_{2}N_{2}$ , F. 180,9 $^{0}$ . Monoamid, aus W., F. 142,2 $^{0}$ . —  $\alpha$ -Alkylpi melinsäure, Cp. $_{11}H_{10}O_{2}$ . Aus voriger bei 180—190 $^{0}$ . Kp. $_{12}O_{11}O_{12}O_{12}O_{13}O_{13}O_{14}O_{15}O_{15}O_{1$ 

 $\begin{array}{c} R \cdot C(CO_2C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br + NaCH(CO_2C_2H_5)_2 \rightarrow \\ R \cdot C(CO_2C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2 \rightarrow Tetracarbonsāure \rightarrow \\ R \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H. \end{array}$ 

n-Heptan-1,1,5,5-tetracarbonsäuretetraäthylester. Aus obigem 1-Brom-n-hexan-4,4-dicarbonsäureester u. Na-Malonester. Kp.<sub>13</sub> 220—222°. — Freie Säure, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>. Mit sd. alkoh. KOH. — n-Heptan-1,5-dicarbonsäure oder α-Āthylpimelinsāure, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Aus voriger bei 180°. Kp.<sub>9</sub> 210—211°. aus Ä.-PAc., F. 42,3°. Diamid, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus W., F. 161—162°. Monoamid, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N, aus Ä., F. 108—109°. — n-Octan-1,1,5,5-tetracarbonsäuretetraäthylester. Aus obigem 1-Brom-n-heptan-4,4-dicarbonsäureester (W.-Bad, 10 Stdn.). Kp.<sub>9,75</sub> 195,5—197°. — n-Octan-1,5-dicarbonsäure oder α-Propylpimelinsäure, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>3</sub> 212°, aus Ä.-PAe., F. 61,5°. Diamid, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus W., F. 150,2°. — n-Amylmalonester, Kp.<sub>9</sub> 124—125°. Vgl. Dox u. Jones (C. 1928. II. 895). — 1-Brom-n-nonan-4,4-dicarbonsäurediäthylester, C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>Br. Aus dem Na-Deriv. des vorigen u. Trimethylenbromid. Kp.<sub>8</sub> 175—178°. — n-Decan-1,1,5,5-tetracarbonsäuretetraäthylester, C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>O<sub>8</sub>. Aus vorigem u. Na-Malonester. Kp.<sub>8</sub> 225—228°. — n-Decan-1,5-dicarbonsäure oder α-Amylpimelinsäure. Aus der Tetracarbonsäure bei 200°. Kp.<sub>11</sub> 232—234°, nicht krystallisierend. Diamid, C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus W., F. 164,2°. Monoamid, C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N, aus W., F. 109,4°. — n-Heptylmalonester. Önanthol mit Al-Amalgam in 70°/oig. A. unter gelindem Erwärmen (12 Stdn.) zum n-Heptylaklohol (Kp.<sub>13</sub> 77—78°) reduziert; Kp.<sub>9</sub> 146—149°. — 1-Brom-n-undecan-4,4-dicarbonsäurediäthylester, C<sub>17</sub>H<sub>31</sub>O<sub>4</sub>Br. Aus dem Na-Deriv. des vorigen u. Trimethylenbromid. Kp.<sub>1</sub> 161—165°. — n-Dodecan-1,1,5,5-tetracarbonsäuretetraäthylester. Aus vorigem. Kp.<sub>1</sub> 174—175°. — n-Dodecan-1,1,5,5-tetracarbonsäuretetraäthylester. Aus vorigem. Kp.<sub>1</sub> 175—175°. — n-Dodecan-1,1,5,5-tetracarbonsäuretetraäthylester. Aus vorigem. Kp.<sub>1</sub> 174—175°. — n-Dodecan-1,1,5,5-tetracarbonsäuretetraäthylester.

1,5-dicarbonsäure oder α-Heptylpimelinsäure, C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>, Kp., 190—193°, aus Ä.-PAe., F. 60°. Diamid, F. 166,4°. Monoamid, C<sub>14</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N, F. 110°.

 $\gamma$ -K e t o n s ä u r e n.  $\gamma$ -Keto-n-capronsäure oder  $\beta$ -Propionylpropionsäure,  $C_{\theta}H_{10}O_{3}$ . Nach Clutterbuck u. Raper (C. 1925. II. 1516). F. 41—42°. Semicarbazon, F. 170°. γ-Ketoönanthsäure oder β-Butyrylpropionsäure. Butyrylessigester mit Bromessigester u.  $C_2H_5$ ONa zum Butyrylbernsteinsäurediäthylester (Kp. $_8$  144—147 $^\circ$ ) kondensiert, diesen mit HCl (1:2) 4 Stdn. gekocht. Kp. $_8$  143—147 $^\circ$ , aus PAe., F. 50 $^\circ$ . — $\gamma$ -Ketocaprinsäure oder  $\beta$ -Önanthoylpropionsäure. Aus Na-Önanthoylessigester u. Bromessigester (W.-Bad): Önanthoylbernsteinsäureester (Kp.0,5 130—1340); diesen mit konz. HCl-Eisessig (1:2) gekocht, in W. gegossen usw. Aus W. oder PAc. perlmutterglänzende Blättchen, F. 70°. — δ - Ketonsäuren. α-Propionylglutarsäurediäthylester, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Aus Propionylessigester, β-Jodpropionsäurcester u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa (W.-Bad). Kp.<sub>9</sub> 150—152°. — δ-Ketoönanthsäure oder γ-Propionylbuttersäure, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Vorigen mit HCl (1: 2) 5 Stdn. gekocht, mit Na SO<sub>4</sub> gesätt. u. ausgeäthert. Kp.<sub>9</sub> 152—153°, aus Ä.-PAe., F. 50°. Mit Ag<sub>2</sub>O in sd. W. das Ag-Salz, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Ag, Blättchen. Semicarbazon, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus A. Nädelchen, F. 193° (Zers.). — α-Butyrylglutarsäurediäthyltersäurediathyltersäuren. ester, C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>. Aus Butyrylessigester wie oben. Kp.<sub>10,5</sub> 161—163°. — δ-Ketocaprylsäure oder  $\gamma$ -Butyrylbuttersäure,  $C_8H_{14}O_3$ . Aus vorigem wie oben.  $Kp._{10}$  156—162°, aus PAe. perlmutterglänzende Blätter, F. 35°. Ag-Salz,  $C_8H_{13}O_3Ag$ , aus W. Semicarbazon,  $C_0H_{17}O_3N_3$ , aus absol. A. derbe Prismen, F. 195° (Zers.). —  $\alpha$ -Valerylglutar-säureester. Aus Valerylessigester. Kp.<sub>0,5</sub> 115—125°. —  $\delta$ -Ketopelargonsäure oder  $\gamma$ -Valerylbuttersäure,  $C_9H_{18}O_3$ , nach Dest. unter 0,5 mm aus PAe., F. 43,5°. Ag-Salz,  $C_9H_{15}O_3Ag$ , Blättchen. Semicarbazon,  $C_{10}H_{19}O_3N_3$ , aus absol. A., F. 142°. —  $\alpha$ -Caproylglutarsäureester. Aus Caproylessigester (diesen vgl. C. 1936. I. 2551). Kp.<sub>0.5</sub> 140 bis 142°. —  $\delta$ -Ketocaprinsäure oder  $\gamma$ -Caproylbuttersäure, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>2</sub> 155—161°. aus PAe., dann W., F. 56,5°. Ag-Salz, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>Ag, aus W. Ba-Salz, (C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ba. Semicarbazon,  $C_{11}H_{21}O_3N_3$ , aus absol. A., F. 126°. — α-Önanthoylglutarsäureester. Aus Önanthoylessigester (Kp., 120—124°). Kp., 130—136°. — δ-Ketoundecansäure oder γ-Önanthoylbuttersäure,  $C_{11}H_{20}O_2$ , aus PAe., dann W. perlmutterglänzende Blätter, F. 60°. Ag-Salz,  $C_{11}H_{19}O_3Ag$ . Ba-Salz,  $(C_{11}H_{19}O_3)_2$ Ba, aus W. Blättchen. Semicarbazon,  $C_{12}H_{23}O_3N_3$ , aus absol. A., F. 132,5°.

1-Bromdecanon-(5),  $C_{10}H_{19}OBr$ . Decanol-(1)-on-(5) (C. 1936. I. 2551) mit dem 3-fachen Vol. HBr (bei  $0^0$  gesätt.) im Rohr  $^1/_2$  Stde. auf  $70^0$  erwärmt, in Eiswasser gegossen, ausgeäthert usw. Kp- $_{10}$  140—148°. —  $\alpha$ -Amyltetrahydropyridin,  $C_{10}H_{19}N$ . 10 g des vorigen mit 14,5 g  $13^9/_{019}$ . absol. alkoh. NH<sub>3</sub> versetzt, nach 48 Stdn. mit verd. HCl angesäuert, A. abdest., KOH-Überschuß zugefügt u. mit Dampf dest., Destillat nach Zusatz von Lauge ausgeäthert usw. Kp., 94,5—95°, bewegliche, sehr unangenehm pyridinartig riechende Fl., an der Luft bald dunkel. Wss. Lsg. deutlich alkalisch. Aus der neutralen Lsg. in n. HCl wurden folgende Salze dargestellt: Chloroplatinat, (C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>N)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, aus A. orangegelbe Nadeln, F. 165,5—166°. Pikrat, gelbe Prismen, F. 67°. Chlorostannit, weiße Nadeln, F. 127°. Pikrolonat, grüne Blättehen, Zers. ca. 170°. Perchlorat, weiße Nadeln, F. 88,5°. — α-Amylpiperidin, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>N. Voriges in HCl (1:1) mit Sn auf W.-Bad erhitzt, allmählich konz. HCl zugegeben, nach längerem Erhitzen stark alkalisiert, mit Dampf dest., Destillat nach Zusatz von KOH ausgeäthert usw. Kp.<sub>10</sub> 86,5—87°, bewegliches, unangenehm riechendes Öl, an der Luft dunkel. Chloroplatinat,  $(C_{10}H_{22}N)_2$ PtCl<sub>6</sub>, gelbe Nadeln, F. 117°. Pikrolonat, gelb, F. 154°. — Heptanoi-(1)-on-(6),  $C_7H_{11}O_2$ . Analog dem Nonanol-(1)-on-(8) (C. 1936. I. 2551) durch Kondensation von  $\delta$ -Brombutylbenzoat mit Na-Acetessigester u. analog dem Nonanol-(1)-on-(8) (C. 1936. I. 2551) durch Kondensation von  $\delta$ -Brombutylbenzoat mit Na-Acetessigester u. analog dem Nonanol-(1)-on-(8) (C. 1936. I. 2551) durch Kondensation von  $\delta$ -Brombutylbenzoat mit Na-Acetessigester u. analog dem Nonanol-(1)-on-(8) (C. 1936. I. 2551) durch Kondensation von  $\delta$ -Brombutylbenzoat mit Na-Acetessigester u. analog dem Nonanol-(1)-on-(8) (C. 1936. I. 2551) durch Kondensation von  $\delta$ -Brombutylbenzoat mit Na-Acetessigester u. analog dem Nonanol-(1)-on-(8) (C. 1936. I. 2551) durch Kondensation von  $\delta$ -Brombutylbenzoat mit Na-Acetessigester u. analog dem Nonanol-(1)-on-(8) (C. 1936. I. 2551) durch Kondensation von  $\delta$ -Brombutylbenzoat mit Na-Acetessigester u. analog dem Nonanol-(1)-on-(8) (C. 1936. I. 2551) durch Kondensation von  $\delta$ -Brombutylbenzoat mit Na-Acetessigester u. analog dem Nonanol-(1)-on-(8) (C. 1936. I. 2551) durch Kondensation von  $\delta$ -Brombutylbenzoat mit Na-Acetessigester u. analog dem Nonanol-(1)-on-(8) (C. 1936. I. 2551) durch Kondensation von  $\delta$ -Brombutylbenzoat mit Na-Acetessigester u. analog dem Nonanol-(1)-on-(8) (C. 1936. I. 2551) durch kondensation von  $\delta$ -Brombutylbenzoat mit Na-Acetessigester u. analog dem Nonanol-(1)-on-(8) (C. 1936. I. 2551) durch kondensation von  $\delta$ -Brombutylbenzoat mit Na-Acetessigester u. analog dem Nonanol-(1)-on-(8) (C. 1936. I. 2551) durch kondensation von  $\delta$ -Brombutylbenzoat mit Na-Acetessigester u. analog dem Nonanol-(1)-on-(8) (C. 1936. I. 2551) durch kondensation von  $\delta$ -Brombutylbenzoat mit Na-Acetessigester u. analog dem Nonanol-(1)-on-(8) (C. 1936. I. 2551) durch kondensation von  $\delta$ -Brombutylbenzoat mit Na-Acetessigester u. analog dem Nonanol-(1)-on-(8) (C. 1936. I. 2551) durch kondensation von  $\delta$ -Brombutylbenzoat mit Na-Acetessigester u. analog schließende Verseifung. Kp., 119—122°, bewegliche, angenehm riechende Fl. Oxydation mit CrO<sub>3</sub> ergab δ-Acetovaleriansäure (F. 36,5°; Semicarbazon, F. 144°). — I-Bromheptanon-(6), C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>OBr. Aus vorigem analog dem 1-Bromdecanon-(5) (vgl. oben). Kp.<sub>8</sub> 107—108°. (Mh. Chem. **69**. 167—203. Nov. 1936. Wien, Univ.) LINDENBAUM.

N. I. Nikitin und I. M. Orlowa, Über die Entlignierung von Holzstoff mittels Dioxan in Verbindung mit der Frage über den Bau des natürlichen Lignins. (Vgl. D. R. P. 581 806; C. 1933. II. 2481.) Verss. der Entlignierung mit dem Lignin von WILL-STÄTTER (I) u. Sägespänen (II). I wurde nach 3-std. Erhitzen auf 130—140° mit Dioxan ohne HCl nicht verändert. Bei Ggw. von 0,1°/<sub>6</sub> HCl ging I etwa zur Hälfte in Lsg., während II entligniert wurde. Nach Erhitzen von II mit Dioxan u. 2% HCl konnte nach Trennung der Cellulose das Lignin aus der Lsg. mit A. ausgeschieden werden. Bei 95° u. einer HCl-Konz. von 0,75—0,12°/0 werden mit Dioxan aus II 23,7 bis 16%, "Rohlignin" gelöst; die gelöste Menge hängt ab von der HCl-Konz. u. der



Dauer der Erhitzung. Das "Rohlignin" enthält 12,1—13,8% OCH3 an Stelle von 14,8% in I. Das mit Ä. ausgefällte Rohlignin enthält 58,7—60,7% C. Nach Behandeln des "Rohlignins" mit W. u. nach Hydrolyse mit 5% is H2SO4 steigt sein C-Geh. auf 64 bis 65,3% der OCH3-Geh. auf 15,9—16,37%. Der Geh. an reduzierenden Zuckern betrug vor der Hydrolyse nur 2—3%. Im wss. Hydrolysat wurden an Zucker 1—2% vom Gewicht der Cellulose gefunden, oder 6—8% ovm Rohlignin. Das in Ggw. von 0,12% HCl mit Dioxan gelöste u. mit Ä. gefällte Lignin war leicht lösl. nicht nur in Pyridin, sondern auch in Eisessig, Benzaldehyd, verd. NaOH u. zu 75—80% in Schweitzers Reagens; bei einem Vers., bei dem 77,3% des Lignins in Lsg. gingen, wurden nach Ansäuern der Cu-NH3-Lsg. 47,48% ausgeschieden; das gefällte Lignin enthielt 14,91% OCH3. Der in Dioxan in Ggw. von 0,12% HCl nicht gelöste Teil von II enthielt 12,2% Lignin u. 5,3% Pentosane. Bei der Extraktion des Lignins mit Dioxan unter milden Bedingungen (0,12% HCl) erhält man zunächst ein Rohlignin, darstellend ein Gemisch von Verbb., deren Teil dem WILLSTÄTTERschen Lignin nahesteht; ein anderer Teil, lösl. in heißem W. (37%) besteht aus anderen, teilweise methylierten Stoffen. Von reiner Cellulose gehen mit Dioxan in Ggw. von 0,12% HCl bei 90% nach 22 Stdn. etwa 10% in Lösung. Der ungelöst gebliebene Teil der Cellulose reagiert nach Erhitzen mit HJ nicht mit AgNO3. (Holzchem. Ind. [russ.: Lessochimitscheskaja Promyschlennost] 5. Nr. 8. 15—19. Aug. 1936.)

mit HJ nicht mit AgNO<sub>3</sub>. (Holzchem. Ind. [russ.: Lessochimitscheskaja Promyschlennost]
5. Nr. 8. 15—19. Aug. 1936.)

F. Komarow und G. Filimonowa, Acetylierung von Lignin und die Methodik
zur Isolierung des Lignins aus Holz. II. (I. vgl. C. 1935. II. 3179.)

Aus Tannensägemehl wurde das Lignin mit 72% ig. H2SO4 nach der von den Vff. modifizierten Meth. von König (I) (2,5 Stdn., 250), mit 42% ig. HCl nach Willstätter u. Kalb (II) u. nach Freudenberg (III) mit H2SO4 u. Schweitzers Reagens isoliert. Die Elementarzus. des nach den 3 Methoden isolierten Lignins ist nicht ident; III enthielt 62% C, II 63,38% C, I 65,90% C. Der OCH3-Geh. war in den 3 Ligninen annähernd gleich (15,75—16,14%). Untersucht wurden noch die Verharzungsprodd. von Xylose u. Fructose mit 72%, ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Vff. haben bei der Ligninbest. nach König 2,5-std. Behandlung mit 72% jeig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei etwas höherer Temp. vorgeschlagen. Auf die Ligninausbeute hatte diese Modifikation keinen Einfluß. Bei der Ligninherst. nach Freudenberg empfehlen Vff. eine dreimalige Behandlung mit Schweitzers Reagens von insgesamt 19 Stdn. vorzunehmen u. nicht von 36 Stdn. Der Acetylierungsgrad der Lignine (mit Acetanhydrid + Pyridin oder Acetanhydrid + Eisessig + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) war von den Rk.-Bedingungen abhängig. Höchste Acetylierungsstufe von II (131%) Ligninacetat) wird in 24 Stdn. bei 25° oder im sd. W.-Bad in ½—1½ Stdn. creicht; für III wird eine Ligninacetatausbeute von 129,3% nur im sd. W.-Bade erzielt; I läßt sich bei 25° in 24 Stdn. auf die Höchststufe (123,7% Ligninacetat) acetylieren. Die Menge des zur Acetylierung verwendeten Acetanhydrids beeinflußt die Acetylierungsstufe der Lignine; Optimum bei 400% Acetanhydrid u. 400% Pyridin. Mit Eisessig + Acetanhydrid ist bei Raumtemp. die Acetylierung des Lignins nur in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> möglich, es wird aber keine hohe Acetylierung erzielt. In der Wärme verläuft die Acetylierung mit Acetanhydrid + Eisessig ohne H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, unter Bldg. hochacetylierter Prodd. Höchste Acetylierungsstufe zeigt das Lignii II (33% Essigsäure), etwas niedrigere III (31% Essigsäure) u. noch niedrigere I (26,68% Essigsäure); demnach enthält II 9,35%, III 8,78%, I 7,55% OH. Bei der Acetylierung mit Acetanhydrid + Eisessig in der Siedehitze erhält man Ligninacetat mit 26,05% (I) u. 29,77% Essigsäure). säure (II). Die Zus. der Ligninacetate hängt ab von der Zus. des Lignins u. den Acetylierungsmethoden. Der OCH3-Geh. vermindert sich kaum bei der Acetylierung. Es wurden noch die mit 72% ig. H-SO<sub>4</sub> (48 Stdn.) u. 42% ig. HCl erhaltenen Verharzungsprodd. von Fructose acetyliert (mit Acetanhydrid + Pyridin während 1½ Stdn. in sd. W.-Bade). Es wurden Acetate mit 112—112,7% (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) u. 110,5—111,2% (HCl) Ausbeute erhalten; sie enthielten 62,85% C u. 4,13% H (HCl). Der Essigsäuregeh. betrug in beiden Fällen 15,1—15,3%, ent-prechand 4.2% CM. Fine Ausgebend 4.2% CM. Fine sprechend 4,2% OH. Eine Analogie zwischen diesen Prodd. u. Lignin besteht also nicht (vgl. Hilpert u. Wagner, C. 1935. I. 2011). (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. Iruss.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 9. 1096—1105. 1936.) SCHÖNFELD.

Kunisaburo Tamura, Untersuchungen über die Struktur des Asebotins, eines Bestandteils von Andromeda japonica Thumb. Vgl. hierzu Bridel u. Kramer (C. 1933. II. 3289 u. früher). Eykman (1883) hat die Hydrolyse des Glykosids Asebotin wie folgt formuliert:  $C_{24}H_{28}O_{12}$  (Asebotin)  $+ H_2O = C_{18}H_{18}O_7$  (Asebogenin)  $+ C_6H_{12}O_6$  (Glykose).

Nach den Unterss. des Vf. muß die Gleichung geändert werden:

C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>10</sub> (Asebotin) + H<sub>2</sub>O = C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> (Asebogenin) + C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (Glykose). Asebotin gibt FeCl<sub>3</sub>·Rk., aber keine Färbung mit Mg u. HCl. Asebogenin enthält 1 OCH<sub>3</sub> u. 3 OH (*Triacetylderiv.*) u. lieferte in der Kalischmelze *Phloroglucinmonomethyläther* u. *Phloretinsäure*. Es besitzt daher Formel I oder II; I ist, wegen Analogie mit anderen Naturstoffen, wahrscheinlicher. Dieser Schluß wurde durch folgende Synth. bestätigt: Kondensation von Phloroglucinmonomethyläther mit Phloretinsäurenitril ergab ein *Isoasebogenin*, welchem Formel II zuzuschreiben ist, weil bei der Hoesch-Synthese die Seitenkette allg. in die o-Stellung zu OCH<sub>3</sub>·Gruppen eintritt. — Die Stellung des Zuckerrestes wurde durch Methylierung des Asebotins u. Hydrolyse des sirupösen Prod. ermittelt. Die so erhaltene Verb. war ident. mit dem von Johnson u. Robertson (C. 1930. I. 2102) in gleicher Weise aus dem Phloridzin dargestellten u. auch synthetisierten III. Der Zuckerrest befindet sich folglich am 2- oder 6-ständigen OH in I. Asebotin ist also ein Phloridzinmonomethyläther; die von Bridel u. Kramer (l. c.) vertretene Ansicht, daß Asebotin u. Phloridzin ident. seien, ist unrichtig.

Versuche. Asebotin, C22H26O10. Frische Blätter von Andromeda japonica mit

$$I \xrightarrow{OH} OH \xrightarrow{0} OH \xrightarrow{(V - V)} OH \qquad II \xrightarrow{OCH^2 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot C^4H^4 \cdot OH} OCH^2$$

warmem W. erschöpfend extrahiert, Lsg. im Vakuum eingeengt, Krystalle aus W. oder verd. A. (Kohle) umgelöst. Farblose Platten, F.147,5°,  $[\alpha]p^{23,5} = -46,7°$  in absol. A. Mit FeCl<sub>3</sub> rötlichbraun. Mit Boressigsäureanhydrid gelbliche

Färbung u. amorpher Nd. — Asebogenin (I), C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>. Aus vorigem mit 5% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (W.-Bad); erst Lsg., dann Abscheidung von Krystallen; im Filtrat wurde Glykose nachgewiesen. Aus verd. A. (Kohle) Platten, F. 168°. Mit FeCl<sub>3</sub> purpurrötlich. — *Triacetylderiv.*, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>. In Pyridin mit Acetanhydrid (über Nacht). Aus A. Prismen, F. 76 bis 77°. — I in KOH-W. (2:1) bei 170-180° in H-at eingetragen, in W. gelöst, mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert, mit Soda alkalisiert u. ausgeäthert. Aus der äther. Lsg. Phloroglucinmonomethyläther, C,H,O,, Kp., 175—178°, Krystalle, F. 74—77°. Aus der Sodalsg. Phloretinsäure, C9H10O3, aus Bzl. Krystalle, F. 128°; mit (CH3)2SO4 u. NaOH der Methyläther,  $C_{10}H_{12}O_3$ , aus A. Nadeln, F. 102—103°. — Isoasebogenin (II),  $C_{18}H_{16}O_5$ . In gekühltes Gemisch von Phloroglucinmonomethyläther, Phloretinsäurenitril, ZnCl. u. absol. Ä. einige Stdn. HCl-Gas geleitet, nach Stehen über Nacht Ä. abgegossen, halbfeste M. mit W. behandelt, erstarrtes Prod. [Prismen, F. 198-2040 (Zers.), wahrscheinlich Chlorozinkat des Ketimids] in W. gelöst u. erwärmt. Aus CH<sub>3</sub>OH Prismen, F. 201 bis 202°. Mit FeCl<sub>3</sub> purpurrötlich. — 6-Oxy-2,4,4'-trimethoxyhydrochalkon (III), C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>. Asebotin, CH3J u. K2ĈO3-Pulver in trockenem Aceton 20 Stdn. gekocht, Filtrat verdampft, viscoses Prod. mit 50% ig. CH<sub>3</sub>OH u. 15% ig. H<sub>2</sub>SO, 30 Min. erhitzt. Aus A. derbe Prismen, F. 109—110°. (Bull. chem. Soc. Japan 11. 781—85. Dez. 1936. Tokyo, Techn. Hochsch., u. Osaka, Univ. [Orig.: engl.]) LINDENBAUM.

Walter A. Jacobs und Lyman C. Craig, Die Mutterkornalkaloide. X. Über Ergotamin und Ergoclavin. (IX. vgl. C. 1936. II. 797; XI. vgl. C. 1936. II. 3913; vgl. auch vorl. Mitt. C. 1935. II. 229. 1027.) Durch alkal. Hydrolyse von Ergotamin (aus dem Tartrat, SANDOZ) mit wss. CH<sub>3</sub>OH-KOH in H<sub>2</sub>-Strom am Rückfluß wird nachgewiesen, daß es, u. deshalb auch sein Isomeres, das Ergotaminin, zusammengesetzt ist aus Lyserginsäure,  $NH_3$ , Prolin, Phenylalanin u. Brenztraubensäure, in Amidbindung. Um den opt. Charakter der Aminosäuren festzustellen, wurde Ergotamin dirckt mit HCl (D. 1,19) hydrolysiert u. dabei l-Phenylalanin erhalten, das allerdings zum Teil racemisiert war ( $[\alpha]_D^{25} = -23^0$ ); die Menge des erhaltenen Prolins war für eine Analyse zu gering, doch zeigte seine Drehung ( $[\alpha]_D^{25} = +20^0$ ) an, daß es d-Prolin war. — Die Brenztraubensäure wurde als Phenylhydrazon,  $C_3H_{10}O_2N$ , nachgewiesen; aus Eisessig, F. 191°. — Das zuerst von KÜSSNER (C. 1934. I. 3221) dargestellte Ergoclavin ist schwer in homogener Form zu erhalten; das Rohalkaloid wird aus  $90^0/_{0}$ ig. A. umkryst. u. bildet dann mkr. Plättchen, beginnt bei 175° zu erweichen u. schm. langsam bei 176—177° zu einem Harz, das einige Grad höher klar wird;  $[\alpha]_D^{25} = +104^0$  (c = 0,54 in Chlf. für die lufttrockene Substanz). Während KÜSSNER für das Alkaloid die Formel  $C_{31}H_{37}N_5O_5$  H<sub>2</sub>O angibt, oder  $C_{31}H_{37}N_5O_5$  für die wasserfreic

Substanz, nach dem Trocknen bei 80º/1-2 mm, u. die analyt. Daten für die wasserfreie Substanz der Vff. auch damit gut übereinstimmen, zeigen die Resultate der hydrolyt. Unterss., daß die Formel  $C_{25}H_{30}N_4O_4$  richtiger ist. — Bei der alkal. Hydrolyse von Ergoclavin mit wss. CH3OH-KOH im H2-Strom am Rückfluß wurde Lyserginsäure u. NH<sub>3</sub> erhalten, dagegen nicht *Isobutyrylameisensäure*, wie im Falle des Ergotinins; danach enthält das Ergoclavin nicht diese Komponente im Gegensatz zu der in der vorläufigen Mitt. (l. c.) gemachten Angabe. Wird Ergoclavin kurze Zeit mit Alkali hydrolysiert, kann man eine positive rote Farbrk. für *Brenztraubensäure* mit Nitroprussid erhalten, die mit NH<sub>4</sub>Cl über purpur blau wird; ein Phenylhydrazon konnte hier aber nicht isoliert werden. — Bei der sauren Hydrolyse von Ergoclavin mit konz. HCl (D. 1,19) auf dem Dampfbad wurde l-Leucin erhalten, das teilweise racemisiert war,  $[\alpha]_D^{25} = -7^0$  (c = 1,0 in W.), beim Ansäuern mit HCl  $[\alpha]_D^{25} = +10^0$ ; diese Änderung der Drehung schließt Isoleucin aus. — Wenn angenommen wird, daß Ergoclavin aus Lyserginsäure,  $NH_3$ , l-Leucin u. Brenztraubensäure in Amidbindung zusammengesetzt ist, muß seine Formel  $C_{25}H_{30}N_4O_4$  sein. — Bei wiederholter Umkrystallisation aus A. bleiben nicht nur die analyt. Daten, sondern auch die opt. Aktivität anscheinend konstant. Trotzdem ist es nicht ausgeschlossen, daß es ein Gemisch von Isomeren ist. Nach KREITMAIR (C. 1934. II. 978) besitzt Ergoclavin eine spezif. biol. Wrkg., die von der des Ergotoxins quantitativ nicht zu unterscheiden ist. Während aber die anderen akt. Mutterkornalkaloide alle in Chlf.-Lsg. links drehen, ist Ergoclavin stark rechtsdrehend;  $+104^\circ$  (c = 0,5 in Chlf.) für das lufttrockene Alkaloid (Vff.);  $+115^\circ$  (KÜSSNER). Danach könnte man ein Gemisch von isomeren Ergoclavinen des Ergotinin- u. Ergotoxintyps annehmen; auch könnte Ergoclavin einer dritten isomeren Gruppe ( $\psi$ -Ergotinin, Smith u. Timmis, C. 1931. II. 3489) angehören. (J. org. Chemistry 1. 245—53. 1936. Rockefeller Inst. for Med. Res.) Busch.

Raymond Hamet, Uber ein neues Alkaloid, das Formosanin, aus Ourouparia formosana Matsumara und Hayata. Aus O. formosan a wurde ein kryst. Alkaloid, das Formosanin, erhalten, das sich deutlich vom Rhynchophyllin aus O. r h y n e hophylla, vom Hanadamin aus O. K a w a k a m i u. vom Gambirin aus O. G a m b i r unterscheidet. — Das bei 100° im Hochvakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknete Prod. hat die Zus. C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> oder C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>; es enthält 1 OCH<sub>3</sub> (Zeisel); weiße Nadeln, F., je nach Schnelligkeit des Erhitzens, 202—218°; Drehung +91,3° (in Chlf.), +80° (in A.). Keine Farbrk. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HNO<sub>3</sub>, auch nicht in 10 Min. mit dem Reagens von Fröhde; färbt aber das Mandelin-Reagens orangerot, dann orange, orangegelb, gelbgrün, schließlich grün. — Das Rhynchophyllin, Hanadamin u. das Formosanin, die Alkaloide von Ourouparia, bilden mit dem Mitraversin, Mitraphyllin u. Mitrinermin, den Alkaloiden von Mitra gyna eine äußerst homogene Gruppe. Im Gegensatz zu Kondo u. Scholz (Diss. Zürich 1934) glauben Vff., daß Rhynchophyllin u. Hanadamin, sowie die oben angeführten Verwandten, sehr verschied. vom Yohimbin sind u. nicht, wie dieses, als Derivv. des Tryptophans betrachtet werden können. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 203. 1383—84. 14/12. 1936.)

Busch.

Fritz Wrede, Über Narkotolin, ein neues Alkaloid aus Mohn (Papaver somniferum). Aus reifen, trockenen samenlosen Mohnkapseln gelang es nach Abtrennung von Morphin aus der in KOH lösl. Basenfraktion das Narkotolin, C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>7</sub>N (I),

Stäbehen (aus verd. Methylalkohol), F. 202° unter Braunfärbung;  $[\alpha]_{\rm D}^{20} = -189^{\circ}$  (Chlf.);  $+5,8^{\circ}$  ( $^{1}/_{10}$ -n. HCl), wenig lösl. in W., ziemlich wenig lösl. in warmem A. u. Ä., leicht lösl. in Chlf., über das Bitartrat,  $C_{21}H_{21}O_{7}N\cdot C_{4}H_{6}O_{6} + ^{1}/_{2}H_{2}O$ , Nadeln, Zers. bei etwa 200°, Drehungsvermögen in W. 0°, zu isolieren. Acetylnarkotolin, aus I durch Kochen mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat, abgeschieden als Hydrochlorid,  $C_{21}H_{20}O_{7}N(CH_{3}CO)\cdot HCl + H_{2}O$ , Krystalle, Zers. bei etwa 230—233°;  $[\alpha]_{D}^{20} = +94,8^{\circ}$  (W.). — Behandlung von I mit Diazomethan liefert Narkotin,  $C_{22}H_{23}O_{7}N$ ,

F. 173°;  $[\alpha]_D^{20} = +47,6°$  ( $^1$ /<sub>10</sub>-n. HCl); 3-tägiges Erhitzen mit 20°/<sub>0</sub>ig. Essigsäure im Rohr auf 105—110° *Mekonin*,  $C_{10}H_{10}O_4$ , F. 102—103°. — Das Narkotin in der Mohnpflanze dürfte sich von I ableiten. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 184. 331—35. 1937. Kiel, Univ.)

E. Léger, Nichin und Nichidin. İm Hinblick auf seine frühere Arbeit (Bull. Soc. chim. France [4] 27 [1920]. 58) u. unter Diskussion der neuesten Veröffentlichungen

wird die Auffassung vertreten, daß das  $\delta$ -Cinchonin ein Dihydrocinehonin ist u. Nichin u. Nichidin opt. isomere Dihydrochinine sind. Die chem. Natur von Isonichin ist noch ungeklärt. (Bull. Soc. chim. France [5] 4. 180—83. Jan. 1937.)

BEHRLE.

J. J. Blackie, Die Alkaloide des Genus Senecio. (Vorl. Mitt.) Von den 1200 Species des Genus Senecio wurden 3 südafrikan. u. 12 brit. Arten untersucht. Es sind 2 Gruppen von Senecioalkaloiden nach der bisherigen Literatur zu unterscheiden: 1. in Chlf. sehr leicht lösl., 18 C-Atome enthaltende Alkaloide; 2. teilweise in W. lösl., in Chlf. schr leicht lösl., 12 C-Atome enthaltende Alkaloide. — Gruppe 1. Südafrikan. Arten, die bei weitem am alkaloidreichsten sind. Senecio isatideus enthält 1,29% Alkaloide, wovon 1,140/0 eines neuen Alkaloids, das Isatidin, C18H25O7N, Krystalle, F. 1450, leicht lösl. in heißem A. u. heißem W., fast unlösl. in Chlf. u. A., das bei der Hydrolyse Isatinecin (vielleicht Oxyretronecin), C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N, u. Isatinecsäure, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>, liefert, u.  $0.15^{0}/_{0}$  Retrorsin,  $C_{18}H_{25}O_{6}N$  (I). In Senecio glaberrimus u. S. venosus fand sich I. Von den brit. Arten enthielt Senecio vulgaris vorwiegend Senecionin,  $C_{18}H_{25}O_{5}N$  (II) (Barger u. Blackie, C. **1936**. II. 1938); ebenso S. viscosus u. S. squalidus. In letzt-genannter Art fand sich zu 0,005%, Squalidin, C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>N. S. Jacobaea, Jakobskreuzkraut, enthielt Jacobin, C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>N (III), F. 220% (vgl. Manske, C. **1936**. I. 4734; Hosking u. Brandt, C. 1936. I. 4735), dessen Hydrolyse zu Jaconecsäure, C10H16O6, u. Retronecin, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, führte. Daneben wurde ein mit II isomeres Alkaloid C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>N gefunden. Letzteres ist wahrscheinlich auch in S. aquaticus enthalten. S. cineraria enthielt  $0.0520/_0$  an III; S. erucifolius ein Alkaloid  $C_{18}H_{27}O_5N$ , F. 222°; S. paludosus wahrscheinlich ein Alkaloidgemisch u. S. palustris ein mit Squalidin nicht ident. Alkaloid  $C_{18}H_{27}O_5N$ , F. 169°. — Gruppe II. Senecio sylvaticus lieferte ein krystallines Au-Salz, dessen Base der Zus.  $C_{12}H_{21}O_3N$  entsprach u. nicht  $C_{12}H_{21}O_4N$ , wie sie MÜLLER (Heil- u. Gewürzpflanzen [1924/1925], Bd. 7) für sein Silvasenecin angibt. In S. saracenicus fand sich eine sehr leicht flüchtige Base der Zus. C5H9ON sowie 2 Basen C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>ON u. C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N. S. campestris var. maritimus ergab ein Alkaloid vom F. 215° u. das neue Alkaloid Campestrin, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N, Krystalle (aus Bzl.), F. 93°. — Die Konst. der Senecioalkaloide, die alle einen heterocycl. 5-Ring enthalten, der bei der Destmit Zn-Staub die Pyrrolrk. ergibt, wird diskutiert. (Pharmac. J. 138 ([4] 84). 102—04. 30/1. 1937. Edinburgh, Laborr. von DUNCAN, FLOCKHART U. Co. u. Dep. of Medical Chem. d. Univ.) BEHRLE.

Kozi Suzuki, Pinenperoxyd. (Vgl. C. 1935. II. 526.) Vf. hat das l. c. beschriebene  $\alpha$ -Pinenperoxyd, D.<sup>21</sup><sub>4</sub> 0,9810, np<sup>21</sup> = 1,4885,  $[\alpha]p^{21} = +21,22^{\circ}$ , katalyt. (mit PtO<sub>2</sub>) red. u. außer schwarzer, polymerisierter Substanz einen fl. Alkohol erhalten, welcher sich als Dihydroverbenol erwies. Oxydation desselben mit CrO<sub>3</sub> ergab Dihydroverbenon; Semicarbazon, F. 222—223°. Das Keton wurde zum Vgl. durch Red. von Verbenon

Semicarbazon, F. 222—223°. Das Keton wurde zum Vgl. durch Red. von Verbenon mit H u. Pd-Kohle dargestellt (Semicarbazon, F. 220°). Durch Oxydation des Peroxyds mit 2°/₀ig. KMnO₄-Lsg. wurde Pinononsäure, F. 127—128°, erhalten; Semicarbazon, F. 203—204°. Vf. schreibt danach dem Peroxyd nebenst. Strukturformel zu. Bei der Autoxydation des α-Pinens wird der O nicht an der Doppelbindung addiert, sondern er reagiert mit der benachbarten akt. CH₂-Gruppe. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 30. Nr. 662/70. Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.] 15. 70—71. Dez. 1936. [Nach engl. Ausz. ref.])

Gustave Vavon und Israël Chilouet, Struktur der Menthylamine. Dem gewöhnlichen Menthon entsprechen bekanntlich 2 prim. Amine, das Menthyl- u. Neomenthylamin (M u. N). Da man dem Menthon nach seinen physikal. Konstanten die trans-Struktur zuschreiben muß, so ergeben sich für die beiden Amine die schemat. Formeln

CH<sub>3</sub>— CH<sub>4</sub>— I u. II. Es fragt sich nun, wie diese Formeln zu verteilen sind. Zur Lsg. dieser Frage haben Vff. die Rk.Geschwindigkeiten der beiden Amine verglichen. Überträgt man die Ergebnisse früherer Unterss. (C. 1936.

II. 3410) auf vorliegenden Fall, so sollte II, bei welchem die Aminfunktion dem Isopropyl benachbart ist, langsamer reagieren als I, bei welchem die Funktion von 2 H-Atomen flankiert ist. Als Reagenzien dienten wie l. c.: Benzylbromid (a); 2,4.6-Trimethylbenzylbromid (b); Oxalsäuredibenzylester (c); Piperonal (d); alkal. Verseifung der Formylderivv. (e). — Darst. des M durch Red. des Menthonoxims mit Na u. A.; Reinigung durch Krystallisation des Hydrochlorids aus Wasser. Darst. des N:

1. durch Einw. von NH<sub>4</sub>-Formiat auf Menthon; 2. durch Hydrierung des Oxims in Eisessig mit Pt. Drehwerte für  $\lambda = 578$  (Amine fl.; sonst in Chif., c = 0,05): M —48,7°; Hydrochlorid —46,4°; Formylderiv. (F. 102°) —88,3°. N +16,2°; Hydrochlorid +23°; Formylderiv. (F. 118°) +58,3°. — Die folgenden Zahlen (die erste für M, die zweite für N) bedeuten die Zeiten in Min., nach welchen die obigen Rkk. zu 50°/0 beendet waren: 740 u. 870 (a); 300 u. 450 (b); 175 u. 230 (c); 66 u. 510 (d); 520 u. 1170 (e). Danach ist N immer das weniger reaktionsfähige, u. man wird ihm daher Formel II zuschreiben müssen, abweichend von der allg. Annahme, jedoch übereinstimmend mit Read u. Grubb (C. 1935. I. 1246). Diese Wahl wird durch folgende Tatsachen gestützt: 1. Hydrierung des Menthons mit Pt führt zum Neomenthol. 2. Durch HNO<sub>2</sub> wird M in Menthol, N hauptsächlich in Menthen umgewandelt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 203. 1526—28. 28/12. 1936.)

Walter Metzger und Hans Fischer, Über Autoxydation in der Pyrrolreihe, sowie eine neue Synthese der Diimidoporphyrine. III. Über den Curtiusschen Abbau in der Pyrrolreihe. (II. vgl. C. 1934. II. 3948.) Durch Umsetzung von 4-Methyl-2-dichlormethyl-3-äthylpyrrol-5-carbonsäureazid (I) mit Benzylalkohol wurde in einer Operation das 4-Methyl-3-äthyl-2-formylpyrrol-5-benzylurethan (II) dargestellt. Dieselbe Umsetzung wurde am 3-Brom-4-methyl-2-dichlormethylpyrrol-5-carbonsäureazid (III) vollzogen. Bei dem Vers. der Umsetzung von III mit 2,4-Dimethylpyrrol wurden zwei Pyrromethene erhalten: 3,3',5,5'-Tetramethylpyrromethenhydrobromid u. 3,3'-Dibrom-4.4'-dimethyl-5,5'-dibenzylurethanpyrromethen. Durch Verkochen von I mit A. wurde das 4,4'-Dimethyl-3,3'-diäthylpyrromethen. 5,5'-diurethan (IV) erhalten. Aus IV entsteht durch oxydative Selbstkondensation in alkal. wie in saurem Medium  $\beta,\delta$ -Dimidoätioporphyrin II (V). — Aus dem 2,3,5-Trimethyl-4-carbäthoxypyrrol wurden Hydrazid u. Azid dargestellt. Weiter wurde festgestellt, daß die in der Pyrrolreihe in wenigen Fällen beobachtete Bldg. sauerstoffreicherer Verbb. an Stelle der Urethaue beim Curtiusschen Abbau auf Autoxydation zurückzuführen ist. Bei der katalyt. Red. des Umsetzungsprod. von 2,4-Dimethyl-3-äthylpyrrol-5-carbonsäureazid mit Benzylalkohol wurde eine Verb. der Zus.  $C_8H_{14}O_2N_2$  (Aminokryptopyrrol + 20) erhalten. Auch die n. Urethane autoxydieren sich nach kurzer Zeit. — Für das Umsetzungsprod. von Kryptopyrrol-5-urethan mit Hydrazin konnte die Formel VI wahrscheinlich gemacht werden (an Stelle der beiden O-Atome ist der Hydrazinrest getreten). Die Behandlung des Kryptopyrrol-5-äthylurethans mit Phenylhydrazin führte direkt zum  $\beta, \delta$ -Diimidoätioporphyrin II (V). — Hinsichtlich der Autoxydation  $\alpha$ -freier homologer Pyrrole konnten Vff. feststellen, daß z. B. beim Stehen reinsten Kryptopyrrols in organ. Lösungsm. an der Luft in diffusem Licht nach 10 Tagen 70% zum Dikryptopyrrolperoxyd autoxydieren. Entsprechende Dipyrrylperoxyde wurden bei Hämopyrrol u. 2,3,4-Trimethylpyrrol isoliert. Bei Bromierung des Dikryptopyrrylperoxyds wurde das monobromierte Ketokryptopyrrol (VII) erhalten. Auch bei den Estern der Kryptopyrrolu. Hämopyrrolcarbonsäure wurde die Fähigkeit zur Autoxydation beobachtet. Bei der ersteren wurde das Diperoxyd erhalten, bei der letzteren entsteht wahrscheinlich das Hydrat des Ketohämopyrrolcarbonsäuremethylesters (VIII). Das gleiche Verh. zeigt 2.4-Dimethylpyrrol, dessen Autoxydationsprod. mit CH2COOK u. Essigsäureanhydrid sich in einen Dipyrryläther umwandelt. Auch Opsopyrrol u. Opsopyrrolcarbonsäuremethylester erwiesen sich als fähig zur Autoxydation. — Weiter wird der Einfl. des Lösungsm. auf die Autoxydation der Pyrrole untersucht. A. erwies sich am geeignetsten; Licht beschleunigt die Autoxydation; nötig ist ein geringer W.-Geh. des Lösungsmittels. O.-Einleiten beschleunigt nicht, Essigsäureanhydrid verhindert die Autoxydation völlig. — Durch Umsetzung von 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol mit Perhydrol in A.-Ä. wurde das 5-Oxy-2,4-dimethyl-3-carbäthoxypyrrol dargestellt, analog das entsprechende 3-Carbonsäurepyrrol. Sowohl diese Oxy-, wie die Peroxypyrrole erleiden mit Alkali Ringspaltung. Aus 2,4-Dimethylpyrrol wurde mit Perhydrol eine Dioxyverb., wahrscheinlich 3,5-Dioxy-2,4-dimethylpyrrol crhalten.

Versuche. 2-Dichlormethyl-4-methyl-3-äthyl-5-carbonsäureazid, verbesserte Dar-

stellung. — 4-Methyl-3-athyl-2-formylpyrrol-5-carbonsäureazid, C, H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, aus PAe. sechseckige Plättchen, F. 67°. — 4-Methyl-3-äthyl-2-formylpyrrol-5-benzylurethan (II),  $C_{16}H_{18}O_3N_2$ , aus A. Plättchen, F. 209°. Aldazin von II,  $C_{32}H_{36}O_4N_6$ , aus Pyridin-W. gelbe Nädelchen, F. 220°. — 3-Brom-4-methyl-2-formylpyrrol-5-benzylurethan,  $C_{14}H_{13}$ .  $O_3N_2Br$ , aus A. Stäbchen, F. 187°; Aldazin,  $C_{28}H_{26}O_4N_0Br_2$ , gelbe Krystalle, F. 254°. — 3,3′,5,5′-Tetramethylpyrromethenhydrobromid,  $C_{13}H_{17}O_2Br$ , F. 251°. — 3,3′-Dibrom-4,4'-dimethyl-5,5'-dibenzylurethanpyrromethen, C27H24O4N4Br2, aus A. rotbraune Nadeln, F. 195°. — 3-Brom-4,3',5'-trimethylpyrromethen-5-benzylurethan, C20H20O2N3Br, aus Methanol umkrystallisiert, F. 158°. — Pikrat, C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>O<sub>9</sub>N<sub>6</sub>Br. 4,4'-Dimethyl-3,3'-diathyl-pyrromethen-5,5'-diurethanhydrochlorid (IV), C<sub>21</sub>H<sub>31</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Cl, aus Eisessig-Ä. rotviolette Prismen, F. 179°; freie Base C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus A. orange Nadeln, F. 147°; Dibenzoylverb., C<sub>35</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, aus Methanol gelbe Nadeln, F. 125°; Diacetylverb. C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, aus A. gelbe Nadeln, F. 174°; Pikrat der Acetylverb.,  $C_{31}H_{37}O_{13}N_{7}$ , aus A. orange Stäbchen, F. 181°. —  $\beta$ ,  $\delta$ -Diimidoätioporphyrin II (V),  $C_{30}H_{36}N_{6}$ , aus Pyridin violette Nadeln, F. > 300°; Spektren in Pyridin-Ä.: I. 628,0—617; II. 550,6—538; schwer lösl. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. — 2,4-Dimethylpyrrol-3-propionsäurehydrazid-5-carbonsäureazid,  $C_{10}H_{17}O_2N_5$ , aus absol. A. Nädelchen, F. 248°; Dihydrochlorid,  $C_{10}H_{19}O_2N_5Cl_2$ , aus A.-W. Nädelchen, F. 258°; Umsetzungsprod. mit p-Dimethylaminobenzaldehyd,  $C_{28}H_{35}O_2N_7$ , aus Pyridin-W. Nädelchen, F. 242°. — 2,3,5-Trimethylpyrrol-4-carbonsäurehydrazid,  $C_8H_{13}ON_3$ , aus Methanol Prismen, F. 196°; Benzalverb.,  $C_{17}H_{22}ON_4$ , aus A. farblose Prismen, F. 230°; Kondensationsprod. mit Isatin,  $C_{10}H_{16}$ :  $O_2N_4$ , F. 283°. — 2,3,5-Trimethylpyrrol-4-carbonsäureazid,  $C_8H_{10}ON_4$ , F. 108°. — Umsetzungsprod. von Kryptopyrrolazid, mit Benzylalkohol, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Nadeln, F. 121°; Red.-Prod. (katalyt. in Methanol-Eisessig mit Pt-Mohr), aus Chlf.-Ä. umkryst., F. 180°. — Di-(2,4-dimethyl-3-äthylpyrryl)-5-peroxyd, C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N
2, aus Methanol Rhomben oder Oktaeder, F. 219—220°; — durch Bromierung daraus, 2-Brommethyl-4-methyl-3-äthyl-5-pyrrolenon (VII), C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>ONBr, aus A.-W. oder PAc. rhomb. Blättchen, F. 140°. — Di-(2,3-dimethyl-4-athylpyrryl)-5-peroxyd, C16H24O2N2, aus Aceton-Methanol Prismen, F.  $228^{\circ}$ . — Di-(2,3,4-trimethylpyrryl)-5-peroxyd,  $C_{14}H_{20}O_2N_2$ , F.  $245^{\circ}$ . — Di-(2,4-dimethyl-3-propionsäuremethylesterpyrryl)-5-peroxyd,  $C_{20}H_{28}O_0N_2$ , aus A. rhomb. Blättchen, F. 202°. — 2,3-Dimethyl-4-propionsäuremethylester-5-pyrrolenonhydrat (VIII), C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N, aus Methanol-Ä. farblose Plättchen, F. 137°. — 3-Methyl-2-dibrommethyl-4-propionsäuremethylester-5-pyrrolenon, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NBr<sub>2</sub>, aus Methanol Prismen, F. 142<sup>6</sup>.

— 2,4-Dimethyl-5-pyrrolenonhydrat, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N, aus Ä. sechseckige Blättchen, F. 145<sup>6</sup>; daraus mit Essigsäureanhydrid u. CH<sub>3</sub>COOK, Substanz C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>, F. 160<sup>6</sup>. — Discourse of the control of the cont (3-methyl-4-athylpyrryl)-2-peroxyd, C14H20O2N2, aus A. farblose Nadeln, F. 281°. -Di-(3-methyl-4-propions auremethylesterpyrryl)-2-peroxyd,  $C_{18}H_{24}O_6N_2$ , aus A. Nadeln. F. 193°. — 5-Oxy-2,4-dimethylpyrrol-3-carbons aure athylester,  $C_9H_{13}O_3N$ , aus A. Blättchen, F. 127°. — 5-Oxy-2,4-dimethylpyrrol.3-carbonsäure,  $C_7H_9O_3N$ , F. 196°. — Einw. Prodd. von Perhydrol auf: 2,4-Dimethylpyrrol,  $C_6H_9O_3N$ , aus Ä. Stäbchen, F. 130° u.  $C_6H_9O_2N$ , F. 175°;  $\alpha$ -Methylpyrrol,  $C_5H_9O_3N$ , aus absol. A. Plättchen, F. 154°;  $\beta$ -Methylpyrrol,  $C_6H_1O_3N$ , F. 143°. (Liebigs Ann. Chem. **527**. 1—37. 23/12. 1936. München, Techn. Hochsch.) Hans Fischer und Ludwig Beer, Über Formylpyrroporphyrin und Formyldeutero-porphyrin. 39. Mitt. zur Kenntnis der Porphyrine. (38. vgl. C. 1937. I. 1695.) Durch katalyt. Hydrierung von 1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthylporphin-6-acrylsäure-7-propionsäure (I) wurde Mesoporphyrin IX erhalten u. damit ein neuer Beweis für die gleiche

Halls Fischer und Ludwig Beer, Coer Formylpyrroporphyrin und Formyleuterborphyrin. 39. Mitt. zur Kenntnis der Porphyrine. (38. vgl. C. 1937. I. 1695.) Durch katalyt. Hydrierung von I,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthylporphin-6-acrylsäure-7-propionsäure (I) wurde Mesoporphyrin IX erhalten u. damit ein neuer Beweis für die gleiche Anordnung der Seitenketten im Chlorophyll u. Blutfarbstoff erbracht. Durch Anlagerung von HBr an obige -6-acrylsäure-, Umsetzung mit NaOH u. Veresterung mit Diazomethan wurde II erhalten. Mit CrO<sub>3</sub> ergab die Oxypropionsäure die -6-β-ketopropionsäure. Anlagerung von Diazoessigester an I führte zu Pyrazolinderiv. III. welches spektroskop. dem Mesoporphyrin sehr ähnlich ist. Durch Brenzrk. entstand aus I Ātioporphyrin. Weiter wurde an Formylpyrroporphyrinester HCN angelagert; CH<sub>3</sub>MgJ führte zum Oxäthylpyrroporphyrin, aus dem durch H<sub>2</sub>O-Abspaltung im Hochvakuum 1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthyl-6-vinylporphyrin-7-propionsäure entstand. — Durch HJ (farblos) gelang es, die Formylgruppe im Fe-Salz des Porphyrins zur Carbonsäure zu oxydieren u. somit auf neuem Wege Rhodoporphyrin zu synthetisieren. — Dieses wurde auch aus dem entsprechenden Nitril, erhalten aus dem Oxim des Formylpyrroporphyrinesters mit Essigsäureanhydrid, durch Verseifung mit 30% ig. KOH-CH<sub>2</sub>OH bei 145° dargestellt. Nitromethan ergab mit dem Formylpyrroporphyrin 6-Nitrovinyl-

pyrroporphyrin. — In Deuterohämin konnte mit Dichloräther ein Formylrest eingeführt werden. Er zeigte die gleichen Umsetzungen wie der des Formylpyrroporphyrins. Durch Überführung der Formyl- in die Carboxygruppe mittels HJ u. Vgl. mit synthet. Porphyrin wurde der Eintritt der Formylgruppe in 4-Stellung bewiesen (IV). Mit CH<sub>3</sub>· MgJ ergab III 1,3,5,8-Tetramethyl-4-oxäthylporphin-6,7-dipropionsäure, die unter H<sub>2</sub>O-Abspaltung in das entsprechende Vinylderiv. übergeführt werden konnte.

Versuche. Pyrroporphyrin-6- $\beta$ -oxypropionsäuredimethylester (II),  $C_{36}$ :  $H_{42}O_5N_4$ , aus Aceton rhomb. Prismen, F. 224°. — Anlagerungsprod. von Diazoessigester an Pyrroporphyrinacrylsäureester (III),  $C_{39}H_{44}O_6N_6$ , Nadeln, F. 265°. Spektr. in Pyridin-Å.: I. 628,7—623,7; II. 572,3—569,2; III. 549,5—524,3; IV. 511,7—485; E.-A. 437. — Anlagerungsprod. von HCN an Formylpyrro-

porphyrinester, C<sub>34</sub>H<sub>37</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, aus Aceton Nadeln, F. 232°. — Unsetzungsprod. von Formyl-pyrroporphyrin mit CH<sub>3</sub>MgJ, C<sub>34</sub>H<sub>40</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, aus Aceton-CH<sub>3</sub>OH Stäbchen, F. 285°, Spektr. in Pyridin-Ä.: I. 625—620,5; II. 570,7—567; III. 532,9—532,2; IV. 507,8 bis 482.7. F. A. 441 482,7; E.-A. 441. — Vinylpyrroporphyrin,  $C_{34}H_{38}O_{2}N_{4}$ , aus Aceton Prismen, F. 221°, Spektr. in Pyridin-Ä.: I. 630—622,7; II. 583,9—568,5; III. 541,9—528,7; IV. 513 bis 490,5; E.-A. 445. — Anlagerungsprod. von Diazoessigester an 6-Vinylpyrroporphyrinmethylester, aus Ä. Nadeln, F. 230°. — Umsetzungsprod. von Formylpyrroporphyrin mit Allylmagnesiumjodid, aus Å. in büschligen Nadeln, F.  $> 290^\circ$ , Spektr. in Pyridin-Ä.: I. 626,4—622,2; II. 570,4—567,7; III. 533,4—525,2; IV. 506,3—485,7; E.-A. 440. — 6-Cyanpyrroporphyrinmethylester,  $C_{33}H_{35}O_2N_5$ , aus dem Oxim des Formylpyrroporphyrinmethylesters, aus Aceton Prismen, F. 239°; Spektr. in Pyridin-Ä.: I. 626,8—622,7; II. 571,4—567,6; III. 540,4—526,5; IV. 509,4—483,0; E.-A. 436. — Fe-Komplexsalz,  $C_{32}H_{31}O_2N_5$ FeCl, aus Eisessig rhomb. Prismen, F. 312°. — 6-( $\omega$ -Nitrovinyl)-pyrroporphyrinmethylester,  $C_{34}H_{37}O_4N_5$ , aus Chlf.-CH<sub>3</sub>OH umkryst., F. 228°; Spektr. in Pyridin-Ä.: I. 627,1—623,3; II. 571,7—567,7; III. 539,7—527,6; IV. 506,9—488,3; E.-A. 536. — Formyldeuteroporphyrin (IV),  $C_{33}H_{34}O_{5}N_{4}$  (Dimethylester), aus Aceton Stäbchen, F. 232°; Spektr. in Pyridin-Ä.: I. 645,3—639,5; II. 579,2—575,9; III. 558,7 bis 544,7; IV. 522,7—505,0; E.-A. 444; Cu-Salz,  $C_{33}H_{32}O_{5}N_{4}Cu$ , aus Eisessig Nadeln, F. 212°; Oxim von IV;  $C_{33}H_{35}O_{5}N_{5}$ , aus Chlf-CH<sub>3</sub>OH Nädelchen, F. 226°; Kondensationsprod. von IV mit *Malonsäure*, C<sub>36</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (*Trimethylester*), aus Ä. Nadeln, F. 195°, HCl-Zahl 4; Spektr. in Pyridin-Ä.: I. 638,8—633,5; II. 576,6—582,8; III. 549,6 bis 531,5; IV. 515,6-490,3; E.-A. 440. — Fe-Salz des Deuteroporphyrin-4-acrylsäuretrimethylesters, F. 238°; Cu-Salz, C35H36O6N4Cu, aus Aceton Nadeln, F. 216°. densationsprod. von IV mit Malonsäuredimethylester, aus Aceton Prismen, F. 2060. Anlagerungsprod. von Diazoessigester an Deuteroporphyrinacrylsäuretrimethylester, C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>O<sub>8</sub>N<sub>6</sub>, aus Aceton-CH<sub>3</sub>OH Nädelchen, F. 220°. — 4-Cyandeuteroporphyrindimethylester, C<sub>33</sub>H<sub>33</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub>, aus Aceton-CH<sub>3</sub>OH rhomb. Prismen, F. 207°; Spektr. in Pyridin-Ä.: I. 633,4; II. 573—569,2; III. 550—541,4; IV. 517,8—501; E.-A. 434. — Fe-Salz,  $C_{33}H_{31}O_4N_5$ FeCl; F.  $> 320^{\circ}$ . — 1,3,5,8-Tetramethylporphin-4-carbmethoxy-6,7-dipropionsäuredimethylester, C<sub>34</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, durch Oxydation von IV mit HJ, aus Pyridin-Eisessig Nadeln, F. 206°; Spektr. in Pyridin-Ä.: I. 637,1—631,8; II. 577,4 bis 572,6; III. 550,2—532,4; IV. 518,2—491,4; E.-A. 435; Fe-Salz, C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>FeCl, Prismen, F. > 300°. — Umsetzungsprod. von IV mit CH<sub>3</sub>MgJ, C<sub>34</sub>H<sub>39</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>, aus Aceton Nädelchen, F. 206°. Darst. u. Umsetzung von Diformyldeuteroporphyrin vgl. Original. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 244. 31-55. 24/10. 1936. München, Techn. Hochsch.) SIEDEL.

Mladen Paić, UV-Absorptionsspektren des Koproporphyrins und einiger seiner Metallkomplexe. Es werden folgende Maxima festgestellt: Koproporphyrin I in 0,1-n. NaOH etwa 3890 Å; in NaHCO<sub>3</sub> 0,001% (p<sub>H</sub> = 6,9) 3935 Å; in 5% ig. HCl 4035 Å; in Ä.-Eisessiglsg. 3985 Å; bei Fe<sup>III</sup>-Koproporphyrinkomplex in 0,1-n. NaOH 3935 Å; bei Fe<sup>III</sup>-Koproporphyrinkomplex in 0,1-n. NaOH 4045 Å; bei Fe<sup>III</sup>-Koproporphyrinkomplex in 0,1-n. NaOH 4075 Å (schwaches Maximum bei 3410 Å); Cu<sup>III</sup>-Koproporphyrinkomplex in 0,1-n. NaOH 3820 Å; in Ä. 3980 Å (u. schwächer bei 3160 Å). Alle Metallkomplexe zeigen in 0,1-n. NaOH bei 3400 Å einen Knick in der Absorptionskurve. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 203. 933—35. 9/11. 1936.)

Christoph Grundmann und Yoshiharu Takeda, Ein neues Bakteriencarotinoid, Leprotin. Aus einem Stamm säurefester Bakterien, von Otawara aus infektiösem Material eines Leprakranken rein gezüchtet, isolierten Vff. einen KW-stoff, Leprotin. Dieses Bakteriencarotinoid bildet verfilzte kupferrote Nadeln (Abb. s. Original, F. 198 bis 200°) u. besitzt ähnliche Absorptionsbanden wie β-Carotin, von welchem es sich aber chromatograph. leicht trennen läßt; Blaufärbung mit SbCl<sub>3</sub> in Chloroform. (Naturwiss. 25. 27. 8/1. 1937. Heidelberg, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. medizin. Forsch.) Vetter.

K. Fujii und T. Matsukawa, Untersuchungen über Saponine und Sterine. XI. Über das Cholestan-3,6-dion. (X. vgl. C. 1936. II. 3305.) Analog wie URUSHIHARA u. ANDO erhielten Vff. aus Cholestenondibromid (III) in sd. Bzl.-A. das Cholestandion (IV) von

red. wird. (J. pharmac. Soc. Japan 56. 150—52. Okt. 1936. Kyoto, Pharmazeut. Hochschule. [Nach dtsch. Ausz ref.])

Elizabeth M. Koch und F. C. Koch, Provitamin-D-Wirksamkeit einiger Sterinderivate. Reines Rückenmarkcholesterin (über das Dibromid gereinigt), das über seinen F. erhitzt wurde, ist biol. etwa gleichwertig mit Lebertran oder dem ursprünglichen Rückenmarkcholesterin. Nach Unterss. von Hogness u. Zscheile besitzt erhitztes Cholesterin eine breite Absorptionsbande zwischen 2250 u. 2600 Å, deren Höhe ungefähr dem Provitamin D-Geh. parallel geht. Vff. sind daher überzeugt, daß das Provitamin D von erhitztem u. gereinigtem Cholesterin mit dem Provitamin D des Rückenmarkcholesterins, dessen 4 Absorptionsbanden nach Beobachtungen von WINDAUS u. HESS (C. 1927. I. 2921) u. ROSENHEIM u. WEBSTER (C. 1927. II. 1165) mit denen des Ergosterins übereinstimmen, nicht ident. ist. Da nach Unterss. von Vff. u. WADELL (C. 1935. I. 3441) Rückenmarkcholesterin größere Wirksamkeit besitzt gegen Beinschwäche als Ergosterin oder gereinigtes Cholesterin + Ergosterin, nehmen Vff. an, daß der Begleitstoff des Rückenmarkeholesterins ein Deriv. des Cholesterins ist, das im Ring B eine 🗕 besitzt u. daher auch die 4 typ. Absorptionsbanden aufweist. – Das von Vff. nach der Meth. von WINDAUS, LETTRE u. SCHENK (C. 1936. I. 355) synthetisierte 7-Dehydrocholesterin (I) ist im Hühnchenvers. wirksamer als die gleiche (in Ratteneinheiten) Menge Lebertran. Dieses I besitzt keinen definierten F.; er variiert zwischen 115-140°, daneben tritt eine noch niedriger (F. 92-95°) schm. Fraktion auf. — Aus 3,7-Dihydroxycholesterindibenzoat, das als Zwischenprod. zur Darst. von I dient, konnten Vff. durch fraktionierte Krystallisation aus Aceton 2 Prodd. (F. 151 u. 1810) fassen; die beim Erhitzen hieraus entstehenden Monobenzoate schm. bei 137 u. 175°. Verseifung des ersten führt zu einem biol. schwach wirksamen Prod. (II) (F. 92—95° s. oben), während aus dem höher schm. Monobenzoat 2 ätherlösl. Verbb. entstehen: III, F. 171°, biol. unwirksam, u. IV, F. 141,5—142,0° (ähnlich wie es von WINDAUS für I beschrieben ist). Im Rattentest besitzen die zwischen 115—120° sehm. Anteile nach der Bestrahlung in äther. Lsg. eine gleich hohe Wirksamkeit wie I, wogegen die Bruttoformeln dieser Verbb. auf C<sub>27</sub>H<sub>44(42)</sub>O<sub>2</sub> stimmen. Ebenso zeigen die Bruttoformeln von II u. III O-reichere Verbb. als I an. Sowohl antirachit. Wirksamkeit, spezif. Drehung, Analyse u. Absorptionsspektrum (Tabelle u. Abb. s. Original) machen es wahrscheinlich, daß IV aus einem Gemisch von I u. unverändertem Cholesterin besteht. (J. biol. Chemistry 116. 757—68. Dez. 1936. Chicago, Univ.) VETTER.

Fritz Lipmann, Hydrierung von Vitamin  $B_1$ . Kryst. Vitamin  $B_1$  in Phosphatlsg. (pH = 7,5) nimmt 0,94 Mol. H<sub>2</sub> (bei Anwesenheit von Pt-Schwarz) auf. Mit Hyposulfit in Bicarbonat werden nach der Meth. von Warburg, Christian u. Griese (C. 1936. I. 1893) 2,76 Mol Säure frei; 2 Mol dieser Säure rühren von der Oxydation des Hyposulfits her, die zusätzliche Säure wird beim Rcd.-Prozeß selbst gebildet. Wahrscheinlich wird die dem quaternären Stickstoffatom benachbarte hydriert. Die Reduzierbarkeit des Vitamins B<sub>1</sub> durch Hyposulfit macht eine Beteiligung in der Zelle als Redoxkatalysator wahrscheinlich:

$$\begin{array}{c} N = C \cdot NH_{2} & CH_{3} \\ H_{1}C \cdot C & C - CH_{2} - N \\ N - CH & CI^{-} & CI^{-} \\ \end{array} \underbrace{\begin{array}{c} CH_{3} \\ C - C \cdot C_{2}H_{4}OH \\ CH_{2} - S \\ \end{array}}_{H_{3}C \cdot C \cdot C_{2}H_{4}OH + 2H_{3}} + 2H_{3}C \cdot C \cdot C_{2}H_{4}OH \\ N - CH_{2} - S \\ N - CH_{2} - S \\ N - CH_{2} - S \\ N - CH_{3} -$$

(Nature [London] 138. 1097—98. 26/12. 1936. Copenhagen, Carlsberg Foundation, Biol. Inst.)

Nobutoshi Ichikawa, Untersuchungen über die Konstitution der Shonansäure, einer der beiden charakterietischen flüchtigen Säuren aus dem Holz von Libocedrus formosana, Florin. I. Isolierung der Shonansäure und ihre allgemeinen Eigenschaften. Aus dem Kernholz der genannten, in Formosa heim. Konifere, welches sich durch seine Widerstandsfähigkeit gegen den Angriff der weißen Ameise auszeichnet, hat Kafuku durch Dampfdest. ein flüchtiges Öl von D. 18 15 1,0318, np 18 = 1,4956, αp = +3,20°, SZ. 295,8, EZ. 5,4 isoliert. Dasselbe bestand aus 89°/0 sauren, 6°/0 phenol. u. 5°/0 neutralen Substanzen u. enthielt eine neue Säure C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, F. 103°. Vf. hat das Holz mit NaOH extrahiert. Ausbeute an flüchtigen Stoffen im Mittel 0,45°/0, bestehend aus 95°/0 sauren u. 5°/0 phenol. Substanzen. Es wurden 3 krystalline Säuren von FF. 40—41, 78—81 u. 103° isoliert. Letztere war ident. mit der Kafukuschen Säure, aber ihre Menge war sehr gering. Die reichlich erhaltene erste Säure wird Shonansäure (I) genannt. Sie hat ebenfalls die Zus. C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> u. wird katalyt. zu einer Tetrahydro-I, dagegen durch Na u. A. zu einer Dihydro-I hydriert; sie enthält demnach 2 konjugierte Doppelbindungen. Die Ggw. dieser wird dadurch bestätigt, daß I nur 2 Atome Brabsorbiert, u. daß ihre Mol.-Refr. eine starke Exaltation aufweist. Da das Tetrahydro-I amid in Zus. u. F. mit dem Dihydro-α-campholensäureamid übereinstimmte, hat Vf. letzteres nach bekannten Verff. dargestellt, aber die Mischprobe ergab, daß die beiden Amide verschied. sind. — I wird durch Erhitzen mit starker NaOH zu einer Iso-I isomerisiert, welche durch Na u. A. bzw. katalyt. ebenfalls zur Dihydro-I bzw. Tetrahydro-I hydriert wird. Die Isomerisierung scheint daher in der Verschiebung einer Doppelbindung, u. zwar einer semicycl. Doppelbindung in den 6-gliedrigen Ring hinein, zu bestehen, weil Iso-I 13° höher sd. als I. Die Beziehung zwischen I, Iso-I u. Dihydro-I kann wie folgt schematisiert werden:

u. Dihydro-I kann wie folgt schematisiert werden:

R-CH=CH-C-CH<sub>2</sub>-R' R-CH=C-CH<sub>3</sub>-R' R-CH=CH-C=CH-R'

I CH— Dihydro-I CH<sub>2</sub>— Iso-I CH<sub>2</sub>—

Versuche Holzspäne mit 5% ig. NacH 3 Tage extrahiert, Lsg. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Versuche. Holzspäne mit  $5^{\circ}/_{0}$ ig. NaOH 3 Tage extrahiert, Lsg. mit  $H_{2}SO_{4}$  augesäuert, ausgeäthert, teerigen Ä.-Rückstand mit Dampf dest.; Destillat mit Soda neutralisiert, eingeengt, angesäuert, ausgeäthert, Ä.-Lsg. mit NaHCO<sub>3</sub> ausgezogen, wobei die Phenole im Ä. blieben. Die Säuren wurden unter 6 mm mit Kolonne in zahlreiche Fraktionen zwischen 133 u. 154° zerlegt; aus den ersten Fraktionen wurde I kryst. isoliert, aus den höheren Fraktionen die anderen Säuren. — Shonansäure (I),  $C_{10}H_{14}O_{2}$ ,  $Kp._{6}$  134—134,5°,  $Kp._{754}$  264°, aus PAc., F. 40—41°,  $D.^{46}$  41,016,  $n_{D}^{46}$  = 1,4842,  $M_{D}$  = 47,82 (ber. 46,78 für  $\overline{}$ ),  $[\alpha]_{D}^{18}$  = —0,75° in A., SZ. 336,8 (ber. 337,3). Best.

<sup>\*)</sup> Siehe nur S. 2620 ff.

<sup>\*\*)</sup> Siehe auch S. 2623 ff., 2637, 2692, 2699, 2700.

der elektrolyt. Leitfähigkeit u. Analyse des Ag-Salzes, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Ag, ergaben, daß I einbas. ist. — Chlorid. Durch Erhitzen mit PCl3. Bewegliche, charakterist. riechende Fl., Kp.<sub>20</sub> 106—107°, Kp.<sub>780</sub> 215°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 1,0577,  $n_D^{20} = 1,4955$ . — Amid, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>ON. Aus vorigem mit konz. NH<sub>4</sub>OH. Aus 50°/<sub>Q</sub>ig. A., F. 116—117°. — Anilid, C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>ON, Aus vorigem mit konz.  $NH_4^*OH$ . Aus  $50^{\circ}/_{0}$ ig. A., F.  $116-117^{\circ}$ . — Anilid,  $C_{16}^{\circ}H_{19}^{\circ}ON$ , aus  $60^{\circ}/_{0}$ ig.  $CH_3OH$ , F.  $111-112^{\circ}$ . — Methylester,  $C_{11}H_{16}O_2$ . Chlorid mit  $CH_3OH$  crwārmt, in W. gegossen u. ausgeāthert.  $Kp_{\cdot \cdot 20}$   $113-114^{\circ}$ ,  $Kp_{\cdot \cdot 760}$   $222^{\circ}$ ,  $D_{\cdot \cdot 20}^{\circ}$ , 0.9848,  $np^{2\circ}=1,4758$ ,  $[\alpha]_{p}^{28}=-2,84^{\circ}$ . — Athylester,  $C_{12}H_{18}O_2$ . Durch 1-std. Kochen der I mit  $2.5^{\circ}/_{0}$ ig. absol. alkoh. HCl.  $Kp_{\cdot \cdot 7}$   $106-108^{\circ}$ ,  $Kp_{\cdot \cdot 750}$   $228-229^{\circ}$ ,  $D_{\cdot \cdot 20}^{\circ}$ , 0.9568,  $np^{2\circ}=1,4674$ ,  $[\alpha]_{p}^{18}=-4,24^{\circ}$ . — Dihydroshonansäure,  $C_{10}H_{16}O_2$ . Aus I in A. mit Na  $(2^{\circ}/_{2}$ -fache ber. Menge).  $Kp_{\cdot \cdot 7}$   $142-143.5^{\circ}$ ,  $D_{\cdot \cdot 20}^{\circ}$ ,  $D_{\cdot 20}^{\circ}$ ,  $D_{\cdot 30333}^{\circ}$ ,  $np^{2\circ}=1,4985$ ,  $M_{D}=47,69$  (ber. 47,35). Ag-Salz,  $C_{10}H_{15}O_2Ag$ . Chlorid,  $Kp_{\cdot 16}$   $98,5^{\circ}$ . Amid, aus  $20^{\circ}/_{0}$ ig. A., F. 129 bis  $130^{\circ}$ . — Tetrahydroshonansäure,  $C_{10}H_{18}O_2$ . 1. Durch Hydrierung der vorigen mit Pd-BaSO<sub>4</sub>.  $Kp_{\cdot 7}$ ,  $142-143^{\circ}$ ,  $D_{\cdot 20}^{\circ}$ , 0.9929,  $np^{2\circ}=1,4704$ ,  $M_{D}=47,73$  (ber. 47,72). 2. Ebenso aus I.  $Kp_{\cdot 8}$   $140-141^{\circ}$ ,  $D_{\cdot 21}^{\circ}$ , 0.9950,  $np^{27}=1,4690$ ,  $M_{D}=47,58$ . Ag-Salz,  $C_{10}H_{17}O_2Ag$ . Chlorid,  $C_{10}H_{17}OC$ I,  $Kp_{\cdot 19}$   $115^{\circ}$ ,  $D_{\cdot 30}^{\circ}$ , 1,014,  $np^{3\circ}=1,4704$ ,  $M_{D}=51,64$  (ber. 51,05). Amid,  $C_{10}H_{19}ON$ , aus A. perlglänzende Platten, F.  $144^{\circ}$ . — Isoshonan säure,  $C_{10}H_{14}O_2$ . I mit  $50^{\circ}/_{0}$ ig. NaOH 4 Stdn. gelinde gekocht, Prod. fraktioniert.  $Kp_{\cdot 7}$ ,  $151-152^{\circ}$ ,  $Kp_{\cdot 756}$   $277-278^{\circ}$ , erstarrend, aus  $60^{\circ}/_{0}$ ig. A., F.  $45-46^{\circ}$  (Gemisch mit I fl.). Ag-Salz,  $C_{10}H_{13}O_2Ag$ . Chlorid,  $Kp_{\cdot 20}$   $107-108^{\circ}$ ,  $np^{19}=1,5077$ . Amid, aus A., F.  $107-108^{\circ}$ . (Bull. chem. Soc. Japan 11. 759-69. Dez. 1936. Taiwan, Gov. Res. A., F. 107-108°. (Bull. chem. Soc. Japan 11. 759-69. Dez. 1936. Taiwan, Gov. Res. Inst. [Orig.: engl.]) LINDENBAUM.

P. K. Bose und S. K. Ghosh, Über die Konstitution von Ayapin. Das aus den Blättern von Eupatorium ayapana Vent. stammende Ayapin von Bose u. Roy (C. 1937. I. 1956), C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>, Krystalle, F. 219—220°, das in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> himmelblaue Fluorescenz ergibt, erwies sich als 6,7-Methylendioxycumarin (I), was durch die Synth. aus 6,7-Doydon von der in wirte Methylenioxycu geich gegetallt wurde. Beginning eigh gegetallt wurde.

cumarin mittels Methylenierung sichergestellt wurde. Red. mit Na-Amalgam in schwach saurem Medium lieferte eine, in konz. H.SO4 nicht mehr fluorescierende Dihydroverb.,

F. 175-177°. Behandlung von I mit Brom u. darauffolgend mit alkoh. Alkali führte zu einer Säure vom F. 269-271° (Zers.). (Current Sci. 5. 295. Dez. 1936. Calcutta, Univ. Coll. of Sci.) BEHRLE.

 J. Duclaux, Introduction à l'étude des protéines. Coll. Actualités scientifiques et industrielles.
 Nr. 405. Paris: Hermann et Cie. 1937. (30 S.) 10 fr.
 Charles S. Gibson, Essential principles of organic chemistry. New York: Mac Millan. 1937. (556 S.) 8°. 5.00.

# E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E2. Enzymologie. Gärung.

Nelva I. Dale, Phosphatasen und Hexosephosphat in Bananen. Es wurde gefunden, daß ein Ferment im Mark von Cavendishbananen vorhanden ist, das Glycerinphosphorsäure spaltet. Ferner wurde eine  $\beta$ -Phosphatase (hydrolyt. Spaltung von Natrium-β-glycerophosphat) nachgewiesen. Es wurden weiterhin Verss, angestellt, die in der Banane als n. Substrate vorhandenen organ. P-Verbb. zu isolieren u. zu identifizieren. Während der Reifung sind wahrscheinlich Fructosediphosphorsäure u. Hexoscmonophosphorsäure zugleich vorhanden. Experimentelle Einzelheiten, bes. über die Isolierung der Hexosephosphorsäuren aus Preßsaft von 400 Bananen (Bariumfällung aus der mit Trichloressigsäure erhaltenen eiweißfreien Lsg.) vgl. im Original. (Austral. J. exp. Biol. med. Sci. 14. 329-33. Dez. 1936. Melbourne, Univ., Biochem. Abtei-

Kazuo Yamafuji, Die Katalasetätigkeit des Seidenraupeneies im Zusammenhang mit seiner Vitalität. Vergleichende Enzymbestimmungen beweisen, daß der Katalascgeh. solcher Eier, die im 5. Lebensalter nur eine Zeitlang unter ungünstigen Bedingungen aufgezogen wurden, niedriger ist als derjenige der Eier, die aus immer in n. Weise gezüchteten Raupen erhalten wurden. (Enzymologia 1. 268-70. 1936.)

Kazuo Yamafuji und Shio Goto, Erblichkeit der Amylasewirkung (nach Versuchen am Seidenspinner). Die Verss. ergeben, daß in allen Entw.-Perioden der Amylasegehdes Blutes der  $F_1$ -Generation ungefähr dem Durchschnittswert beider Elternteile entspricht. (Enzymologia 1. 271-72. 1936.) NORD.

W. S. Butkewitsch und A. A. Melnikowa, Einfluß der Nitrat- und Kaliumionen auf die Akkumulation von Citronensäure durch Aspergillus niger. Beim Vergären einer Nährlsg. mit relativem N-Mangel u. mäßigem Geh. an anderen Nährsalzen ist KNO3 günstiger für die Anreicherung mit Citronensäure als NH4NO3. So betrugen die Citronensäureausbeuten im Nährmedium mit 0,15% KNO3 9,87% (Ausbeute vom Zucker 70,9%), bei Ggw. von 0,38% NH4NO3 8,01% (Ausbeute vom Zucker 62,8%). Der Zusatz von KNO3 zur Zuckerlsg. unter die Pilzdecke steigert die Citronensäurebildung. In einer 20% jeig. Zuckerlsg. mit Zusatz von 0,1% KNO3 wurden in 6 Tagen bei 30% 11% Citronensäure (84% Ausbeute vom Zucker), in reiner Zuckerlsg. 9% Citronensäure (80% Ausbeute vom Zucker) gebildet. Aktivierend wirkt das K- u. NO3-Ion. (Microbiol. [russ.: Mikrobiologija] 5. 418—22. 1936.)

#### E3. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

A. J. Kriss, Über die Pigmente der Aktinomyceten. Die Unters. der Stämme von 3 verschied. gefärbten Aktinomyceten ergab, daß die Färbung in jedem Stamme durch mehrere Pigmente zustande kommt; die Pigmente können sowohl nach dem Verh. gegenüber Alkalien u. Säuren, als auch nach den Absorptionsspektren, welche ihre Identifizierung gestatten, charakterisiert werden. Die Pigmente lassen sich in 4 Gruppen einteilen: A. In W. u. A. lösl., in anderen organ. Mitteln unlösl. Pigmente. Sie bilden 2 Untergruppen: 1. In W. u. verd. A. lösl. Pigmente; sie sind dunkelblau u. typ. Antocyane. Erhalten wurde sie aus Act. violaceus ruber I u. II; hierzu gehören auch die Pigmente von Strept. coelicolor u. Actinococcus cyaneus. 2. In W. u. 96% ig. A. lösl. Pigmente; sie sind violett u. entsprechen im Verh. gegen Alkali u. Säure den Antocyaninen. Im alkoh. Extrakt zeigen sie 3 Absorptionsstreifen, von denen der erste  $\lambda = 610-585 \text{ m}\mu$  am meisten charakterist. ist. Sie werden als "Hydroactinochrome" bezeichnet. B. In A. u. a. organ. Mitteln lösl. Pigmente; in natürlichem Zustande rot, orange oder gelb. Sie bilden 2 Untergruppen: 1. In PAc. lösl. Pigmente mit 2 oder 3 Absorptionsstreifen; charakterist. ist der erste Absorptionsstreifen in CS, bei λ 560 bis 535 oder 560—540 m $\mu$ . Isoliert wurden zwei derartige Pigmente  $\alpha$  mit 2 u.  $\beta$  mit 3 Absorptionsstreifen. 2. In PAc. unlösl. Pigmente, gleichfalls mit 2—3 Absorptionsstreifen. Charakterist. ist der erste Absorptionsstreifen in  $CS_2$   $\lambda = 540-532$  oder 555—537 mμ. Isoliert wurden ein Pigment γ mit 2 u. Δ mit 3 Streifen (der erste Streifen in  $\gamma$  bei  $\lambda$  555—537, bei  $\Delta$  540—532 m $\mu$ ). Die gesamte Gruppe wird als "Lipoaktinochrom" bezeichnet. Sie entsprechen in manchen Beziehungen den Carotinoiden. Dieser Gruppe scheinen anzugehören: Act. cellulosae, Stamm 68 u. 70 (LIESKE), gelbes Pigment der Gruppe Flavus (Krainsky) u. rote aus der Gruppe Micro (Krainsky). C. An das Zellplasma fest gebundene Pigmente, weder in W. noch in organ. Mitteln ohne Zers. löslich. Es gehören hierzu: die Pigmente der roten Stämme 44, 47, 51, 67 LIESKE u. die grünen, violetten u. braunen Pigmente der Stämme LIESKE (allg. Eig.: Änderung der Farbe in Braun bei Einw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); der gelbe Stamm 16 (LIESKE); Act. melanocyclus u. Act. melanosporus. D. Chromogene des Zellplasma, welche von der Zelle ausgeschieden werden u. infolge von Oxydation das Substrat braun färben. Es gehören hierzu folgende Pigmente: Act. chromogenes; Stamm 28, 48, 63 u. III LIESKE; in einigen Medien (Gelatine, Kartoffel) gebildete Pigmente von Act. longisporus ruber II usw. (Microbiol. [russ.: Mikrobiologija] 5. 607-22. 1936.) SCHÖNFELD.

N. I. Andreitscha, Kombinierter Einfluß von Kohlensäure und hohen Zuckerkonzentrationen auf die Entwicklung von Schimmelpilzen. Penicillium arenarium u. Pen. glaucum wachsen in aeroben Bedingungen vorzüglich im Medium mit 10 u. 55% Saccharose u. 40% Glucose u. gut im Medium mit 65% Saccharose u. 60% Glucose. Asp. repens zeigt in 10% Saccharose in aeroben Bedingungen nur träges Wachstum; in konz. Zuckermedien entwickeln sich dagegen die Decke u. Sporen schon am 4. bis 6. Tage; noch höhere Zuckerkonzz. (60% Glucose) hemmen bereits die Entw. von Asp. repens, jedoch weniger als bei anderen Schimmelarten. Bei Abwesenheit größerer Zuckermengen beginnt CO<sub>2</sub> in Konzz. von 20—25% die Pilzentw. zu unterdrücken, aber nicht vollständig, ausgenommen Asp. repens nicht einmal bei einer Konz. von 70%. Am widerstandsfähigsten gegen CO<sub>2</sub> ist Pen. arenarium, dam Pen. glaucum; am empfindlichsten Aspergillus repens, dessen Wachstum schon durch 20—25% CO<sub>2</sub> gehemmt u. durch 53% völlig unterdrückt wird. Zur Unterdrückung der Lebenstätigkeit der Pilze ist die gleichzeitige Einw. von hohen Zuckerkonzz. u. CO<sub>2</sub> das geeignetste Mittel. So kommt die Entw. von Asp. repens zum Stillstand auf 55% Saccharose durch 70% CO<sub>2</sub>, auf 65% Saccharose durch 36% CO<sub>2</sub> u. auf 60% Glucose schon

durch 10°/<sub>0</sub> CO<sub>2</sub>. Auf 60°/<sub>0</sub> Glucose genügen 10°/<sub>0</sub> CO<sub>2</sub> zur restlosen Unterdrückung der Entw. der beiden Penicilliumarten. Am stärksten ist die kombinierte Wrkg. bei Pen. glaucum: 20°/<sub>0</sub> CO<sub>2</sub> bei 55°/<sub>0</sub> Saccharose schwächen oder unterbrechen das Wachstum. (Microbiol. [russ.: Mikrobiologija] 5. 709—15. 1936. Charkow.) Schönfeld. J. I. Demichowski, Untersuchung der Bakteriophagie mittels des "bakteriologischen

J. I. Demichowski, Untersuchung der Bakteriophagie mittels des "bakteriologischen photoelektrischen Nephelometers". Über ein neues, innerhalb des Thermostaten konstruiertes photoelektr. Nephelometer. Mit dem App. wurde scharfe Änderung der Lysiskurve bei der Aeration festgestellt. Der Verlauf der Kurvenänderung hängt ab von der Wrkg. des Luft-O<sub>2</sub>, welcher die Vermehrung der Bakterien u. der Bakteriophagen intensiviert. Lysis scheint im Verlauf der Reproduktion des Bakteriophagen keine Rolle zu spielen. Der Endverlauf der Lysis erfordert nicht die Ggw. von O<sub>2</sub> u. findet mit unverminderter Intensität in anaeroben Bedingungen statt. (Microbiol. [russ.: Mikrobiologija] 5. 725—30. 1936. Moskau.)

#### E4. Pflanzenchemie und -physiologie.

K. Brass, A. Beyrodt und J. Mattausch, Über die Pigmente des gelben Paradiesapfels. Die spektroskop. Unters. der CS<sub>2</sub>-Extrakte der "gelben Tomate", Solanum lycopersicum, ergab für die Schale einen Geh. an Carotin (β-Carotin?) u. für das Mark an Carotin u. Lycopin. Xanthophyll ist nicht sicher nachgewiesen. (Naturwiss. 25. 60—61. 22/1. 1937. Prag, Deutsche Techn. Hochsch.)

60—61. 22/1. 1937. Prag, Deutsche Techn. Hochsch.)

Harry Willstaedt, Über die Farbstoffe der Torfbeeren. Die chromatograph., spektroskop. u. colorimetr. Unterss. der Farbstoffextrakte der Torfbeere (Rubus chamaemorus L.), die kurz vor Beginn der Reife rot, im reifen Zustande aber gelb gefärbt ist, ergaben, daß im unreifen Zustand vorhanden sind: Zeaxanthin, Lycopin, Rubixanthin, β-, γ-, δ-Carotin, Kryptoxanthin. ein neues Phyloxanthin (F. 199—199,5° unkorr., Absorptionsmaxima: 476 u. 446 in Bzn.; 509 u. 479 in CS₂; 491 u. 460 in Chlf., in Ä. mit 25°/₀ig. HCl blaue Farbrk., in allen Eigg. dem Antheraxanthin ähnlich) u. wahrscheinlich Anthocyan. — An Stelle der reifen Früchte wurde "Mylta", ein Rohmus der Beeren, untersucht. Der Nachw. von Flavonen u. Flavonelen hatte kein eindeutiges Ergebnis. An Carotinoiden wurden gefunden: β,γ,δ-Carotin, Zeaxanthin u. an Stelle des Lycopins ein zweiter Farbstoff mit δ-Carotinspektrum. (Skand. Arch. Physiol. 75. 155—65. Sept. 1936. Uppsala, Univ.)

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

Charles L. Brown und Ralph G. Smith, Eine histaminähnliche Substanz im Magensaft. Im menschlichen Magensaft ließ sich mittels biol. Meth. eine histaminähnliche Substanz nachweisen. Von 28 untersuchten Proben zeigten nur 2 einen negativen Befund. (Amer. J. Physiol. 113. 455—63. 1/10. 1935. Ann Arbor, Michigan, Univ., School Med., Dep. Internal Med. and Labor. Pharmac.)

R. Boller und W. Pilgerstorfer, Über die Wirkung von Speicheldrüsenextrakt auf die Magensekretion. Etwa 20 Min. nach subcutaner Zufuhr eines Rinderspeicheldrüsenextraktes wurde Magensaft abgesondert (18 Fälle), u. zwar in ähnlichem Ausmaß wie nach Zufuhr von 1 mg Histamin. Dem Extrakt fehlten jedoch die übrigen für Histamin charakterist. Symptome (Quaddelbldg., Tachycardie u. a.). Weitere Unterss. über diesen die Magensaftsekretion steuernden Stoff aus der Speicheldrüse sind im Gange. (Klin. Wschr. 15. 1608—09. 31/10. 1936. Wien, Univ., I. Medizin. Klinik.) SCHWAIB.

\* Fr. Krause und O. H. Müller, Über schwere Hypophysenvorderlappeninsuffizienz und ihre Behandlung. Beschreibung von drei Fällen, von denen zwei zur Behandlung kamen. In einem Falle gelang die Heilung durch Hypophysenpräparate, im zweiten durch große Mengen Nebennierenrindenextrakt (5 ccm intravenös täglich 14 Tage). (Klin. Wschr. 16. 118—22. 23/1. 1937. Düsseldorf, Medizin. Klinik.)

Hans Otto Neumann, Juvenile Blutungen infolge zystisch-glandulärer Hyperplasie und Hypophysenvorderlappen Wirkstoffe. Bericht über günstige therapeut. Erfolge bei zyst. glandulärer Hyperplasie durch kombinierte Behandlung mit gonadotropem Hormon aus Hypophysenvorderlappen u. Prolan. (Med. Klinik 33. 189—93. 5/2. 9137. Marburg, Univ.-Frauenklinik.)

Edgar G. Miller, Jessie Reed Cockrill und Raphael Kurzrok, Reaktionen des menschlichen Uterus in vitro auf Pituitrin, Adrenalin und Acetylcholin und ihre Beziehungen zum Menstruationscyclus. An kleinen Uterusmuskelstreifen, welche bei Operationen gewonnen waren, wurde die Wrkg. von Pituitrin, Adrenalin u. Acetylcholin untersucht. Pituitrin wirkte in 90% der 350 Verss. erregend, in einem Falle erschlaffend

u. in 10% überhaupt nicht. Auf Adrenalin trat in 88% der mehr als 500 Verss. erregende, in 10% erschlaffende u. in 2% gar keine Wrkg. auf. Die erregende Wrkg. von Pituitrin u. Adrenalin nahm vom 20. Cyclustage zu. Nach Atropin führte Adrenalin nur zu Erschlaffung, Acetylcholin hatte immer erregende Wrkg., welche vom 20. Cyclustage an stärker ausfiel. Zwischen Rk.-Fähigkeit des Uterus u. Menstruationscyclus bestehen keine sicheren Beziehungen. (Amer. J. Obstetrics Gynecol. 33. 154—56. Jan. 1937. New York, Columbia-Univ., Dep. of Biochem. of Obst. and Gyn. and the Sloane Hosp. for Women.)

J. Rihl, Schilddrüse und Kreislauf. Übersichtsreferat. (Med. Klinik 33. 193—96. 5/2. 1937. Prag.)

D. A. Scott und A. M. Fisher, Studien am Insulin mit Protamin. Protamin wurde aus den Spermatozoen von Lachsarten (Oncorhynchus tschawytscha, kisutsch, salmo gairneri) zur Laichzeit gewonnen. (Ausführliche Beschreibung der Darstellung.) An größeren Serien von Kaninchen (10—30 Stück, 1,8—2,5 kg) wurden subcutan 2 Einheiten/kg reines Insulin u. solches, das auf 100 Einheiten 0,84 mg Protamin enthielt (p<sub>H</sub> = 7,2) verabreicht. In allen Verss. mit Protamin trat eine ausgesprochene Verlängerung der Blutzuckererniedrigung gegenüber dem reinen Insulin auf. Zink (1 mg auf 500 Einheiten) zum Insulin zugesetzt, hat nur ganz geringe verlängernde Wrkg., dagegen verstärkt es außerordentlich die Wrkg. in Insulin-Protaminkomplex: 50 mg "aschefreies" Insulin, 0,02 ccm 5% ig., wss. ZnCl., 2,2 mg Protamin. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 58. 78—92. Sept. 1936. Toronto, Can., Univ. of Toronto, Connaught Labor.)

A. M. Fisher und D. A. Scott, Die Wirkung verschiedener Substanzen auf die Wirkung des Insulins. An Hunden wird gezeigt, daß die subcutane Gabe eines Gemisches von Insulin (1 Einheit/kg), Zink u. Spermin, p<sub>H</sub> = 6,8—7,2, eine stärkere u. längere Blutzuckersenkung als der Insulinzinkkomplex allein hervorruft. Spermin wurde als Phosphat aus frischem Pankreas (Ochse) dargestellt. Eine andere bas. Substanz aus frischer Thymus (Rind), deren Darst.-Weise ausführlich beschrieben wird, hat im Vers. an Kaninchen u. Hund zum Insulin-Zink zugesetzt, die gleiche Wrkg. wie Spermin. Aus frischem Pankreas (Rind) konnte keine dem Protamin ähnliche Substanz erhalten werden, welche die Insulinhypoglykämie verlängert. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 58. 93—104. Sept. 1936. Toronto, Can., Univ. of Toronto, Connaught Labor.)

M. M. O. Barrie, Die Wirkung des in Insulinlösungen B. P. vorhandenen Schutzmittels auf das isolierte Herz. 20 Insulineinheiten (20,6 Einheiten/mg), etwa das 16-fache der n. Dose, erhöhen beim isolierten Kaninchenherzen in geringem Maße die Größe des Herzschlages. 1,25 Insulineinheiten wirken nicht ein. 1 mil einer Phenol- oder Kresollsg., deren Phenol- bzw. Kresolgeh. dem entspricht, wie er für Schutzmittel verwendet wird, vermindert merklich die Herzschlaggröße. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 9. 485—92. Juli/Sept. 1936. London, Insulin "A. B.", Physiol. Labor.) MAHN.

Julius Steinfeld, Insulinschocktherapie bei Schizophrenie. Mit der von Dussik u. Sakel angegebenen Technik wurde eine 8 Jahre bestehende typ. Schizophrenie einer Frau von 27 Jahren, die sich gegen alle Behandlung als refraktär erwiesen hatte, mit Erfolg in 7 Wochen durch 24 Insulinschocks (Steigerung bis zu 95 Einheiten) behandelt. In diesem u. 2 anderen, noch nicht abgeschlossenen Fällen werden die beobachteten klin. Erscheinungen, Gefahren u. ihre Abwendung ausführlich besprochen. (J. Amer. med. Ass. 108. 91—92. 9/1. 1937. Peoria, Ill.) KANITZ.

Masayoshi Ogawa, Biochemische Untersuchungen über Glutathion. I. Einige Beziehungen zwischen Glutathiongehalt des arteriellen und venösen Blutes normaler Kaninchen. Vf. bestimmte oxydiertes u. red. Glutathion im arteriellen u. venösen Blut von 10 n. Kaninchen nach einer von OKUDA u. OGAWA ausgearbeiteten Methodc. Trotz der erheblichen individuellen Schwankungen glaubt Vf. schließen zu können, daß im arteriellen Blut nur ein Bruchteil des Gesamtglutathions an den Oxydationsu. Red.-Vorgängen beteiligt ist. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 13. 13—14. Jan. 1937. Tokyo, Municipal Hyg. Labor., Dept. of Nutrition. [Nach engl. Ausz. ref.]) ZIMMER.

Masayoshi Ogawa, Biochemische Untersuchungen über Glutathion. II. Wirkung von Ultraviolettbestrahlung auf das Blutglutathion. Die Best. des oxydierten u. red. Glutathions im arteriellen u. venösen Blut von 6 mit einer Quarzquecksilberlampe bestrahlten Kaninchen ergab eine auffallende Wrkg. der UV-Bestrahlung, die jedoch nach 5 Stdn. wieder abgeklungen war. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 13. 14. Jan. 1937. [Nach engl. Ausz. ref.])

Carl H. Wies und John P. Peters, Der osmotische Druck von Proteinen des Gesamtserums. Es wurden die Beziehungen zwischen den Konzz. von Serumeiweiß u. denen seiner Fraktionen Albumin u. Globulin durch Messung des osmot. Druckes untersucht. An Hand der erhaltenen Ergebnisse wurden empir. Gleichungen für die Best. des koll.-osmot. Druckes aus den Konzz. von Albumin u. Globulin in Serumwasser abgeleitet. Für die Unterss. wurde ein bes. geeignetes Osmometer mit Cellophanmembran konstruiert; Abbildungen u. ausführliche Erörterung der Anwendung u. der Ergebnisse vgl. im Original. (J. clin. Invest. 16. 93—102. Jan. 1937. New Haven, Yale Univ., Abt. f. Innere Med.)

Francis Xavier Aylward, Janet Henderson Blackwood und James Andrew Buchan Smith, Lipämie und Milchfettsekretion beim Wiederkäuer. (Vgl. C. 1936. II. 3818.) Unterss. über die Resorption jodierter Fette (Radiopol, Lipiodol, 40%) Jod enthaltend) bei Kühen. Nach 1½—2 Tagen fand sieh der höchste Blutwert (bis 10 mg J in 100 cem bei Zufuhr von 210 gl, gefolgt von langsamem Abfall auf sehr kleine Werte nach 5 Tagen. Die Menge der in die Milch übergehenden Jodfettsäure war proportional ihrem Geh. im Blute (Milchjodwerte bis 40 mg-%). Der Phosphatidanteil enthielt verhältnismäßig wenig Jodfettsäure u. es ist demnach Phosphatid nicht als wesentliche Transportsubstanz im Blute noch als Vorläufer für das Milchfett anzuschen. (Biochemical J. 31. 130—37. Jan. 1937. Kirkhill, Ayr, Dairy Res. Inst.) Schwaibold.

Eugene Moskowitz, Der Einfluß vegetabiler Nahrungsmittel auf den Blutzucker bei Diabetikern. Durch Vgl. der bei einem bestimmten vegetabil. Prod. gefundenen Blutzuckerkurve mit einer Glucoschelastungskurve wurde der biol. Kohlenhydratwert berechnet. Äpfel, Bohnen u. Tomaten zeigen eine geringere, Erbsen u. Kohlrabi eine stärkere blutzuckersteigernde Wrkg., als ihrem analyt. Kohlenhydratgeh. entspricht, bei Aprikosen, Karotten u. Spinat entsprechen sie ihm. Die Form der Blutzuckerkurven nach Gemüsebelastung macht eine Reizwrkg. durch die Vegetabilien auf den Blutzucker wahrscheinlich. (Z. klin. Med. 131. 648—59. 3/2. 1937. Basel, Univ., Med. Klinik.)

H. Steudel, Die Methode der künstlichen Verdauung und ihre Bedeutung für die praktische Ernährungslehre. (Vgl. C. 1935. I. 2553.) Zusammenfassender Bericht. (Zbl. inn. Med. 58. 129—43. 13/2. 1937. Berlin, Univ., Physiol.-chem. Inst.) Schwaib. Clarence P. Berg, Die Verwertbarkeit von d(—)-Lysin für das Wachstum. Fütte-

Clarence P. Berg, Die Verwertbarkeit von d(—)-Lysin für das Wachstum. Fütterungsverss. an Ratten ergaben, daß d(—)-Lysin als Zusatz zu einer lysinfreien Nahrung das Wachstum nicht zu fördern vermag. (J. Nutrit. 12. 671—76. Dez. 1936. Iowa, Univ., Biochem. Labor.)

Schwaibold.

Madelyn Womack und William C. Rose, Die Beziehung von Leucin, Isoleucin und Norleucin zum Wachstum. (Vgl. C. 1936. I. 2764.) Fütterungsverss. an Ratten mit proteinfreier Nahrung, die aber alle notwendigen Aminosäuren enthielt (vollständige Angaben hierüber) außer Leucin, ergaben, daß sowohl Leucin, wie Isoleucin für das Wachstum unentbehrlich ist. Norleucin dagegen scheint entbehrlich zu sein. (J. biol. Chemistry 116. 381—91. Nov. 1936. Urbana, Univ., Labor. Biochem.) Schwaß. John R. Murlin, Alan C. Burton und W. M. Barrows jr., Die spezifisch dy-

John R. Murlin, Alan C. Burton und W. M. Barrows jr., Die spezifisch dynamische Wirkung von Butterfett und von zusätzlich gegebenem Zucker. (Vgl. C. 1934. I. 1669.) Unterss. mit dem neuen halbautomat. Respirationscalorimeter. Im wesentlichen ergab sich, daß die mittlere spezif. dynam. Wrkg. 4,7 betrug (ausgedrückt in % der zugeführten Fettcalorien); bei zusätzlicher Zuckerzufuhr trat entweder eine Summierung der Wrkgg. ein, oder eine Steigerung über die summierte Wrkg. hinaus. (J. Nutrit. 12. 613—44. Dez. 1936. Rochester, Univ., Dep. Vital Econom.) Schwaß.

John R. Murlin, E. S. Nasset, William R. Murlin and R. S. Manly, Der Einfluß von verschiedenen Zuckern auf das Ausmaß der Ketogenese bei Personen mit fettreicher Nahrung. (Vgl. vorst. Ref. u. C. 1937. I. 911.) Durch Zuckerzufuhr wird die gesamte Ketosis in 3—4 Stdn. bedeutend vermindert, Saccharose ist mehr bei Dosen von 50 g. Glucose bei solehen von 100 g wirksam, Fructose liegt in der Mitte. Die Ketogenese kam jedoch in keinem Falle ganz zum Verschwinden. Eine spätere zweite Zuckerdosis wirkte noch stärker als die erste (durch Glykogenspeicherung in der Leber?). Glykogenbldg. scheint von gleicher antiketogener Wrkg. zu sein wie die Zuckerverbrennung. (J. Nutrit. 12. 645—70. Dez. 1936.)

Jesse R. Gerstley, Katharine M. Howell, Helen Zaborowski und Glory Morin, Weitere Untersuchungen mit  $\beta$ -Lactose. Ein Vergleich der Wirkung von  $\beta$ -Lactose und von Fett auf die Flora der Faeces des Kindes. Nahrungsfett zeigt nicht die Wrkg. entsprechender Mengen Lactose (Erhöhung der Acidität u. Vermehrung der grampositiven

Flora der Faeces), größere Fettmengen zeigen eher eine gegenteilige Wirkung. (Arch. Pediatrics **53**. 784—89. Dez. 1936. Chicago.) SCHWAIBOLD.

W. M. Insko jr. und Malcolm Lyons, Über die Wirkung von Lebertran in der Nahrung der Henne auf die Sterblichkeit des Embryo und dessen Calcium- und Phosphorgehalt. Verss. an drei Vers.-Gruppen, je mit Vgl.-Gruppe u. zwar 1. bei Stallhaltung, 2. im Gehege mit Sonnenbestrahlung, 3. mit Auslauf auf Blaugrasfläche. Ohne Lebertranzulage nahm die Embryosterblichkeit von 3 bis 1 stark zu, durch Lebertranzulage wurde sie von 3 bis 1 zunehmend verringert. Der Ca- u. P-Geh. war in Gruppe 1 ohne Lebertran bedeutend geringer als bei den übrigen Gruppen (16. Tag); die größten Unterschiede fanden sich am 18. u. 19. Tage der Bebrütung, wo auch die größte Sterblichkeit festgestellt wurde. (Kentucky Agric. Exp. Stat. Bull. No. 363. 16 Seiten. Kentucky, Univ., Agric. Exp. Stat.)

Herman Goodman und Marjorie Burr, Ekzem beim Kleinkind und Kind. 1. Prophylaxe des kindlichen Ekzems. — Die Nahrung der werdenden Mutter. Zufolge der begründeten Annahme, daß fehlerhafte Ernährung der Mutter das Auftreten von Ekzem beim Kinde fördert, wird der Nahrungsbedarf besprochen u. eine Zusammenstellung der notwendigen u. geeigneten Lebensmittel u. ihres Geh. an Nahrungsstoffen gegeben. (Arch. Pediatrics 53, 790—802. Dez. 1936. New York.) SCHWAIBOLD.

\* Harry Willstaedt, Die Vitamine. (Vgl. C. 1936. II. 4023.) Zusammenfassender Bericht: Nachtrag zu Vitamin E u. C (bei letzterem: Nachweisverff., Hypervitaminose, Verteilung bei Tier u. Pflanze, Wrkg.-Weise, Bedarf), Vitamin J, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>4</sub> u. B<sub>6</sub>. (Klin. Wschr. 15. 1545—49. 24/10. 1936. Uppsala.) Schwaibold.

G. Pfeiffer, Beitrag zur Kalk-Vitamintherapie. Fütterungsverss. an Meerschweinchen ergaben, daß Ca von Calcium eitricum u. Calcium glycerinophosphosphoricum (Bestandteile des Präp. Calcipot) besser resorbierbar u. assimilierbar ist als von Tricalciumphosphat mit CaCO<sub>3</sub>. Die in dem Calcipot D enthaltenen Vitaminträger (bestrahlte Hefe: B u. D) erhöhen die Ca-Retention u. den Ca-Stoffwechsel, wodurch stärkere Körperentw. u. Knochenbldg. u. größere Vitalität eintritt. (Z. Kinderheilkunde 58. 515—22. 1936. Bonn, Univ., Inst. f. Tierphysiol.)

Harry N. Holmes und Ruth E. Corbet, Ein krystallisiertes Vitamin-A-Konzentrat. Aus einer Lsg. des Unverseifbaren des Lebertrans von Stereolepisihsin agi wurden durch Abkühlen mit festem  $CO_2$  Krystalle erhalten, deren  $E_1^{1/6} = 2000$  u. Blauwert = 100000 das bekannte Verhältnis 1:50 ergaben. Bei sehr langsamem Erwärmen F. 5,5—6°, JZ. 360, entsprechend 4 Doppelbindungen. Kohlenstoffgeh. etwa  $83,5^0/_0$ , Wasserstoffgeh. etwa  $10,5^0/_0$ , Rest Sauerstoff. Weitere Unters. des Prodist im Gange. (Science [New York] [N. S.] 85. 103. 22/1. 1937. Oberlin Coll.) Schwaib.

Ira A. Manville, Der Zusammenhang zwischen Vitamin A und Glucuronsäure beim Mucinstoffwechsel. Bei A-Mangel wurde eine deutliche Verminderung der schleimbildenden Elemente (Magen-Darm) nachgewiesen, demzufolge leicht Capillarblutungen auftreten; unter diesen Umständen ist Blut in den Faeces die erste A-Mangelerscheinung. Durch Mentholfütterung wurde bei Kaninchen eine Verarmung an Glykuronsäure herbeigeführt, worauf ähnliche Erscheinungen wie bei A-Mangel an der Darmhaut auftraten. Es wird angenommen, daß (geschwürige u. dgl.) Veränderungen der Darmschleimhaut durch Glykuronsäure (in der Leber) bindende Toxine verursacht sein können, wobei auch Vitamin A irgendwie (verhindernd) beteiligt ist. (Science [New York] [N. S.] 85. 44—45. 8/1. 1937. Oregon, Univ., Med. School.) SCHWAIBOLD.

E. Lorenz, Der Einfluß des A-Vitamins auf die Thrombocyten. Zufuhr therapeut. Dosen (5—30 Tropfen) Voganöl bewirkte bei Kindern mit niedriger Thrombocytenzahl eine Erhöhung, bei solchen mit hoher Zahl ein Absinken derselben (Reizwrkg. bzw. regulator. Wrkg.). Verss. an Meerschweinehen gaben gleichsinnige Befunde. (Z. Kinderheilkunde 58. 504—14. 1936. Graz, Univ., Kinderklinik.) Schwaibold.

Lise Emerique, A-Avitaminose und Stickstoffstoffwechsel. (Vgl. C. 1935. II. 1740.) Im Verlaufe der A-Avitaminose tritt eine Erhöhung des N-Stoffwechsels ein, die Menge des gespeicherten N sinkt, die Nahrungsaufnahme verringert sich, aber das N-Gleichgewicht bleibt positiv. (C. R. hebd. Seances Acad. Sci. 203. 1546—48. 28/12. 1936.)

C. Friederichsen, Quantitative Untersuchungen über die Resorption von Vitamin A in einem Falle von Coeliakie. Untersuchungen über A-Hypovitaminose. I. Mittels einer bes. Augenprüfungsmeth. (Messung der geringsten Lichtstärke, die zur Hervorrufung

cines okulomotor. Reflexes notwendig ist; die Meth. soll anderweitig im einzelnen beschrieben werden) kann auch bei kleinen Kindern eine event. bestehende A-Hypovitaminose quantitativ festgestellt werden. In einem Falle von Coeliakie wurde so merkliche A-Hypovitaminose festgestellt, die durch Zufuhr von Gemüse, Früchten u. eines A-Konzentrats nicht behoben wurde, wohl aber durch Zufuhr von Frauenilch; nachdem der Augenbefund n. Werte ergab, begannen auch die vorhandenen klin. A-Mangelsymptome zu schwinden. Hinweis auf die offenbar bes. leicht resorbierbare Form von Vitamin A in Frauenmilch. (Acta paediatrica 18. 377—91. 1936. Copenhagen, Sundby Hosp.)

Elisabeth Dane, Die Vitamin-B-Gruppe. Übersichtsbericht: B<sub>1</sub> (biol. Nachw., Vork., Darst., Konst.), B<sub>2</sub> (Vork., Nachw., Konst., Synth., B<sub>2</sub> u. gelbes Ferment), B<sub>3</sub>—B<sub>6</sub>. (Chemiker-Ztg. **61**. 145—48. 13/2. 1937. München.) SCHWAIBOLD.

Roger Duffau, Der Einfluß der B-Avitaminose auf die Zusammensetzung des Taubenmuskels. Es wurde eine Vermehrung an reduzierenden Zuckern, Milchsäure, Orthophosphaten u. gesamtem, in Säure lösl. P festgestellt; diese Erscheinungen konnten in allen Fällen durch Zufuhr von 2 g Hefe täglich verhindert werden, bei 0,5 g traten sie im 8. Monat neben latenter Polyneuritis auf, bei 1 g traten sie nach 11 Monaten ein (ohne Polyneuritis). (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 204. 192—95. 18/1. 1937.)

Yasuwo Takata, Umsatz der Fettstoffe in den Nervengeweben der Taube bei der B-Avitaminose. Die Unters. des verwendeten polierten Reises ergab in 500 g einen Geh. von 1,2 g Gesamtfettsäuren u. 0,015 g Gesamtcholesterin, Lecithin u. Cephalin fehlten. Prüfung der Best.-Methoden der Fettstoffe in den Geweben. In 0,2 g Hirngewebe konnten gravimetr. 9 mg Gesamtfettsäuren, in 0,1 g gravimetr. 1—2 mg Gesamtcholesterin, in 0,2 g titrimetr. 0,05 mg Phosphatid-P u. in 0,5 g 0,04—0,08 mg Amino-N der Fettstoffe festgestellt werden. Die Verss. an Tauben (n. Futter, Nahrungsentzug, B<sub>1</sub>-Mangel, B<sub>1</sub>- u. B<sub>2</sub>-Mangel) ergaben nur geringe Schwankungen der angeführten Substanzen in Gehirn, Rückenmark u. peripheren Nerven. Bei B<sub>1</sub>- u. bei B<sub>1</sub>-B<sub>2</sub>-Mangel trat im allg. eine gewisse Abnahme der Gesamtfettsäuren ein, die im ersteren Falle (B<sub>1</sub>-Mangel) größer war als in letzterem. (J. Biochemistry 24. 153—205. Sept. 1936. Kumamoto, Med. Akademie. [Orig.: dtsch.])

Frederic W. Schultz und Elizabeth M. Knott, Die Anwendung einer Zehntageperiode zur Bestimmung von Vitamin B durch die Wachstumsmethode bei Ratten. Unters. der Faktoren, die bei der B-Best. (B<sub>1</sub>) die Ergebnisse beeinflussen. Es wurde festgestellt, daß eine 10-tägige Wachstumskurve für die B-Best. genügt, wenn das Grundfutter statt Hefe Molken (Autoklav) u. statt Dextrin Saccharose enthält, das Tiergewicht zu Beginn der Verarmungsperiode 60 g u. die B-haltige Dosis so bemessen wird, daß die tägliche Gewichtszunahme 1—2 g beträgt. Als Einheit wird die B-Menge vorgeschlagen, die 1 g Gewichtszunahme bewirkt. (J. Nutrit. 12. 583—96. Dez. 1936. Chicago, Univ., Dep. Ped.)

Elizabeth M. Knott, Eine quantitative Untersuchung der Ausnutzung und Retention von Vitamin B durch junge Kinder. (Vgl. vorst. Ref.) Ernährungsverss. an 8 Kindern (4—7 Jahre), wobei der B-Geh. der Nahrung festgestellt u. zusätzlich wechselnde B-Dosen gegeben wurden. Es wurde eine um so höhere B-Retention festgestellt, immer B zugeführt wurde. Indem die Werte der höchsten relativen Retention zugrunde gelegt wurden, wird als B-Bedarf solcher Kinder eine tägliche Zufuhr von 20 Einheiten (vgl. vorst. Ref.) pro kg Körpergewicht angenommen (entsprechend 40 Chase-Sherman-Einheiten). (J. Nutrit. 12. 597—611. Dez. 1936. Iowa, Univ., Child Welfare Res. Stat.)

B. C. P. Jansen, *Über Aneurin* (= Vitamin B<sub>1</sub>). Übersichtsbericht: Entdeckung, Isolierung, Konst., biol. Wrkg., prakt. Bedeutung. (Klin. Wschr. 16. 113—15. 23/1-1937. Amsterdam, Univ., Physiol.-Chem. Inst.)

Schwaibold.

J. Monauni, Vitamin B<sub>1</sub> und Kohlenhydratstoffwechsel. In Verss. an 7 n. Personen wurde nach Injektion von 800 Einheiten Betaxin in einzelnen Fällen beträchtliche Steigerung des Blutzuckers beobachtet (Späthyperglykämie nach 3—4 Stdn.). In Verss. mit Insulinbelastung wurde festgestellt, daß bei Personen mit erhöhter bzw. mit verminderter Insulinempfindlichkeit die Hypoglykämie vermindert bzw. verstärkt wird, B<sub>1</sub> demnach einmal als Antagonist, das andere Mal als Synergist wirkt (regulierende Wrkg.). (Z. klin. Med. 131. 553—64. 3/2. 1937. Graz, Univ., Med. Klinik.)

R. Tislowitz, Vitamin B<sub>1</sub> und Kohlenhydratstoffwechsel. Durch parenterale B<sub>1</sub>-(Betaxin)-Zufuhr wird bei n. Hunden u. Kaninchen der Nüchternblutzucker gesenkt u. die Hyperglykämie nach Glucosebelastung verringert sowie die Insulinhypoglykämie verstärkt. Es wird ein in Hypophyse oder Zentralnervensyst. gelegener Angriffspunkt angenommen u. neue Anwendungsmöglichkeiten für B<sub>1</sub> werden besprochen. (Klin. Wschr. 16. 226—28. 13/2. 1937. Warschau, Univ., Inst. f. allg. u. experimentelle Pathologie.)

Schwaibold.

E. Schönbrunner, Uber einen durch Vitamin B<sub>1</sub> geheilten Fall von Polymyositis. Bericht über einen Fall von Polymyositis haemorrhagica, der durch B<sub>1</sub> (Betabion Merck + Hefe) in kürzester Zeit geheilt wurde. (Dtsch. med. Wschr. 63. 257—59. 12/2. 1937. Wien, Univ., I. Med. Klinik.)

Schwaibold.

Artur Bergel, Ein Behandlungserfolg bei funikulärer Myelose mittels Vitamin B<sub>1</sub> (Betabion). Auf Grund der günstigen Wrkg. von täglich 5 mg B<sub>1</sub> (Injektion) bei einem schweren Fall von Myelose bei perniziöser Anämie wird diese Art der Therapie empfohlen. (Dtsch. med. Wschr. 62. 1643—44. 2/10. 1936. Wien, Versorgungsheim der Stadt.)

Kaare Lilleengen, Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß des Gefrierens auf den Vitamin-C-Gehalt von Orangensaft und Milch. Unterss. an Meerschweinchen mittels der Zahntestmeth. (zahlreiche Abb. von Zahnschnitten). Beim Aufbewahren von frischem Orangensaft u. von Wintervollmilch in gefrorenem Zustande bei —40° verminderte sich die antiskorbut. Wirksamkeit des Saftes um <¹/₃ u. der Milch um etwa ¹/₃. (Acta paediatrica 18. 392—418. 1936. Stockholm, Vet. Coll.) Schwaibold.

H. Beier, Leiden wir im Winter Mangel an Vitamin C? Es wird gezeigt, daß auch bei einfacher, aber zweckmäßiger Ernährung genügend C zugeführt wird (tabellar. Zusammenstellung der Mengen zahlreicher Lebensmittel, die den C-Tagesbedarf enthalten). (Z. Volksernährg. 12. 29—30. 5/2. 1937. Magdeburg, Unters.-Amt.) Schwaib.

Theophil Baumann und Lilly Rappolt, Untersuchungen zum C-Vitaminstoffwechsel. (Vgl. C. 1936. I. 1451.) Krit. Unters. verschied. Best.-Methoden, Anwendung der Indophenoltitration. Zahlreiche C-Stoffwechselverss. an stillenden Frauen, aus denen sich ein täglicher Mindestbedarf von 50 mg ergibt; bei einem Geh. der Milch von <4 mg-0/0 ist eine Erschöpfung des mütterlichen Organismus anzunehmen. Der C-Geh. der Milch hängt vom C-Geh. des Organismus ab, u. dieser vom C-Geh. der Nahrung u. der C-Abgabe mit der Milch. Der C-Geh. der Milch war im Frühjahr niedriger als im Sommer u. Herbst. Der lactierende Organismus vermag C für eine längere Periode zu speichern. Frühgeborene, die C-arme Ammenmilch erhielten (0,9—1,5 mg-0/0) zeigten keine C-Mangelsymptome. C-Stoffwechselverss. an n. u. kranken Kindern ergaben, daß zur Prüfung des C-Sättigungsgrades eine tägliche Zufuhr von 100 mg ein zuverlässiges Verf. darstellt. Eine weitgehende Sättigung führte zu einer verhältnismäßig geringeren C-Ausscheidung. Unterss. über die Beziehung der Widerstandsfähigkeit der Hautcapillaren zum Ausmaß der C-Sättigung des Organismus (GÖTHLINS Test) ergaben, daß diese Prüfung nicht genügend spezif, zur Beurteilung der jeweiligen C-Sättigung ist. (Z. Vitaminforschg. 6. Nr. 1. 1-50. Jan. 1937. Basel, Univ., Kinderklinik.) SCHWAIBOLD.

W. Neuweiler, Vitamin-C-Stoffwechsel bei Neugeborenen. (Vgl. C. 1936. II. 1015. 1016.) Bei den untersuchten Säuglingen (9—10 Tage alt) war die C-Ausscheidung im Harn in der Größenordnung von 1 mg pro kg Körpergewicht. Bei Zufuhr C-reicher Muttermilch war die Ausscheidung deutlich höher als bei künstlicher Ernährung. Belastungsverss. ergaben, daß der tägliche C-Bedarf des Säuglings relativ hoch ist (6 mg pro kg). Hinweise, die für Selbstsynth. sprechen, wurden nicht erhalten. (Z. Vitaminforschg. 6. Nr. 1. 75—82. Jan. 1937. Bern, Univ., Frauenklinik.) Schwaibold.

L. Armentano und A. Bentsath, Hämoglobinurie und Vitamin C. (Vgl. C. 1936. II. 1198.) Bei einem Kranken mit paroxysmaler Hämoglobinurie (mit C-Defizit) wurden durch C-Injektionen die spontan auftretenden Anfälle verhindert (auch künstlich nicht mehr auslösbar). Auch Verss. in vitro zeigten eine dahingehende Wrkg. (Säurewrkg.). In vivo besteht die Wrkg. wohl in einer Verminderung des Autohämolysins. Nach C-Sättigung wurde die vorher positive Wassermannrk. 4 Wochen negativ, dann war sie nur noch schwach positiv (Vermehrung des Luesantigens?). (Klin. Wschr. 15. 1594—96. 31/10. 1936. Szeged, Univ., Med. Klinik.)

August Meyer, Chronische Benzolvergiftung und Vitamin C. Hinweis auf die Ahnlichkeit der Symptome bei chron. Benzolvergiftung u. bei Skorbut. Unterss. an einigen solchen Fällen u. Verss. an Meerschweinchen ergaben Hinweise, daß bei ehron.

Benzolvergiftung ein verstärkter C-Verbrauch vorliegt u. die Symptome auf eine tox. C-Avitaminose zurückzuführen sind. (Z. Vitaminforschg. 6. Nr. 1. 83—86. Jan. 1937. Basel.)

Schwaibold.

Margaret Holden und Rose Resnick, Die Wirkung von synthetischem, krystallisiertem Vitamin C (Ascorbinsäure) in vitro auf den Herpesvirus. Die Wrkg. des Virus ("W") wurde durch Zusammenbringen mit Ascorbinsäure aufgehoben (Prüfung an Kaninchen), doch ist diese Eig. der Ascorbinsäure eine unspezif. Säurewrkg., da bei gepufferter Suspension (p<sub>H</sub> = 5—8) die Wrkg. ausbleibt. (J. Immunology 31. 455—62. Dez. 1936. New York, Columbia Univ., Dep. Bacteriol.)

SCHWAIBOLD.

F. Widenbauer und A. Kühner, Ascorbinsäurestudien an stillenden Frauen. (Vgl. C. 1936. II. 3137.) In den untersuchten Milehproben wurden C-Gehh. von nur 0,5 bis 2,2 mg-0/0 festgestellt u. bei allen Vers.-Personen wurde ein Sättigungsdefizit (Vitaminmangel) festgestellt (1500—5700 mg). Bei starker C-Zufuhr stiegen die Werte bis 3,8—7,8 mg-0/0. Bis zur Sättigung stieg die Ausscheidung im Harn fast nicht u. weiterhin wurde C nur in der Mileh u. nicht im Harn ausgeschieden, wenn mit der Nahrung der ungefähre Tagesbedarf zugeführt wurde (gute Ausnutzung). Der zusätzliche Tagesverbrauch der Stillenden war im Mittel etwa 100 mg täglich, wobei in der Mileh 50 mg ausgeschieden wurden. Durch die vorgenommene C-Zufuhr wurde das Allgemeinbefinden der Vers.-Personen gebessert, die erniedrigten Erythro-, Thrombocyten-, Hämoglobin- u. Reticulocytenzahlen u. das Blutgerinnungsvermögen gesteigert u. ferner das weiße Blutbild der Norm nähergebracht. (Z. Vitaminforschg. 6. Nr. 1. 50—75. Jan. 1937. Danzig, Staatl. Akademie, Kinderklinik.) SCHWAIBOLD.

A. Hochwald, Beobachtungen über Ascorbinsäurewirkung bei der croupösen Pneumonie. (Vgl. C. 1937. I. 2206.) Bei einer größeren Anzahl von Fällen wurde festgestellt, daß Ascorbinsäure in großen Dosen (½ g alle 1½ Stdn. möglichst bis zur Entfieberung) möglichst frühzeitig auf diese Krankheit eine Heilwrkg, ausübt (Beschreibung der Befunde). Fälle nach dem zweiten Krankheitstag sind für die Behandlung nicht mehr geeignet. Ein direkter Angriffspunkt der Ascorbinsäure an den hämatopoet. Organen erscheint wahrscheinlich. (Wien. Arch. inn. Med. 29. 353—74. 30/12. 1936. Prag, Dtsch. Univ., II. Medizin. Klinik.)

S. Dietrich und G. Hundhausen, Über eine Farbreaktion der Ascorbinsäure. Bei Patienten mit starker Ascorbinsäurebehandlung wurde im Urin bei der Legalschen Acetonprobe, die der Thormählenschen Probe entspricht, eine intensive Blaufärbung (wie bei Melanogenausscheidung) beobachtet, die auch bei Zusatz von Ascorbinsäure zum Harn (15 mg.º/o/) auftrat, ebenso bei Citronensaft, aktiviertem Traubenzucker (Kochen mit Alkali) u. anderem. Dieser Befund vermag Unstimmigkeiten der Befunde der Melanogenausscheidung nach Sonnenbestrahlung zu erklären. (Klin. Wschr. 16. 222—23. 13/2. 1937. Berlin, II. Med. Klinik d. Charité.)

Eugene Becker und John di Gleria, Potentiometrische Bestimmung des Vitamin C (Ascorbinsäure). Reine Lsgg. von Ascorbinsäure können mit Jod oder mit 2,6-Dichlorphenolindophenol titriert werden. In neutralen oder schwach sauren Lsgg. zers. sich Ascorbinsäure rasch (meßbar schon bei p<sub>H</sub> = >4). Das Redoxpotential (elektrometr. Titration) hängt weitgehend von der H'-Konz. ab: eine Veränderung um 1 p<sub>H</sub> entspricht einer Zu- oder Abnahme von etwa 58 mV (eine Formel zur Berechnung des wahren Redoxpotentials wird angegeben). Das berechnete Potential gegen eine gesätt. Kalomelelektrode beträgt ±0,3295 V bei p<sub>H</sub> = 0. In pflanzlichen Säften gab die Jodtitration immer höhere Werte als diejenige mit Indophenol (Unterschiede bis 100%). Es wird eine Meth. zur elektrometr. Titration der Ascorbinsäure in Lebensmitteln angegeben: 20 g Saft werden mit 20 cem gesätt. Al-Sulfatlsg. auf 200 cem mit dest. W. aufgefüllt, nach ½ Stde. filtriert u. 50 cem davon titriert. (Z. Vitaminforschg. 6. Nr. 1. 86—95. Jan. 1937. Budapest, Chem. Inst.)

R. R. Musulin und C. G. King, Metaphosphorsäure bei der Extraktion und Titration von Vitamin C. (Vgl. Fujita u. Iwatake, C. 1936. I. 1652.) Zusatz von 2% Metaphosphorsäure neben Essigsäure oder Trichloressigsäure zur Extraktion u. Best. von Vitamin C bei pflanzlichen u. tier. Prodd. hat sich als günstig erwicsen. Vitamin C wird dadurch gegen Oxydation, auch in Ggw. von Cu, u. gegenüber Trichloressigsäure, geschützt, ohne daß die Indophenoltitration gestört wird. (J. biol. Chemistry 116. 409—13. Nov. 1936. Pittsburgh, Univ., Dep. Chem.)

Lester Yoder, Die chemische Aktivierung von Sterinen. I. Die Natur der Floridinaktivierung von Cholesterin. (Vgl. C. 1935. I. 742.) Vf. stellte fest, daß SO<sub>3</sub> ein Bestandteil von Floridin (saure Tonerde) ist, der Cholesterin antirachit. zu aktivieren vermag

(möglicherweise durch Umwandlung von Dicholesterinäther in Cholesterilen). Dicses wird in CCl<sub>4</sub>-Lsg. durch SO<sub>3</sub> bzw. durch erhitzte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Kieselsäure oder in essigsaurer Lsg. durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Ggw. von Essigsäureanhydrid antirachit. aktiviert. Die Cholesterilensulfosäure ist antirachit. wirksam. (J. biol. Chemistry 116. 71—80. Nov. 1936. Ames, Agric. Exp. Stat.)

I. E. Steck, H. Deutsch, C. I. Reed und H. C. Struck, Weitere Untersuchungen über Intoxikation mit Vitamin D. (Vgl. C. 1936. II. 3818.) Beobachtungen an 64 Hunden (Blut- u. Organunterss.) u. 773 Personen bei hohen D-Dosen. Es wurde festgestellt, daß der Mensch wie der Hund die Zufuhr von 20 000 Einheiten Vitamin D täglich pro kg Körpergewieht ohne Schädigung längere Zeit hindurch vertragen. D-Hypervitaminose bewirkt zunächst Zellschädigungen, dann Ca-Ablagerungen. Diese Vorgänge sind bei rechtzeitiger Unterbrechung der D-Zufuhr reversibel u. heilbar. Kurzdauernde Intoxikation bewirkt auf Grund der angewandten Unters.-Methoden keine bleibende Schädigung. (Ann. intern. Med. 10. 951—64. Jan. 1937. Chicago, Univ., Depp. Med. and Physiol.)

P. Weger und C. Amsler, Beschleunigung der Gewöhnung an Morphin, beziehungsweise Verzögerung der Entwöhnung davon durch Vitamin-D-Mangel. (Vgl. C. 1936. II. 3323.) Verss, an jungen, wachsenden weißen Ratten zeigten, daß Vitamin-D-Mangel die Gewöhnung an Morphin beschleunigt, die Entwöhnung dagegen verzögert. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 183. 9—12. 20/10. 1936. Riga, Lettl. Univ., Pharmakol. Inst.)

Henry A. Halvorson und Lawrence L. Lachat, Untersuchungen über die Bestimmung von Vitamin D. V. Röntgenstrahlendiagnose und Aschebestimmung von Knochenverkalkung und Blutmineralstoffanalysen bei jungen weißen Leghornhühnern. (IV. vgl. C. 1936. II. 4023; vgl. auch C. 1936. II. 500.) Verss. mit 12 Gruppen von je 50, 1 Tag bis 4 Wochen alten weißen Leghornkücken unter Fütterung mit A. O. A. C.-Grundfutter mit Vitamin - D - Zulagen. Prüfung durch Röntgenstrahlendiagnose, Knochenaschebest. in den Tibien, Unters. des Blutplasmas auf Mg, Ca u. anorgan. P ergab, daß Mg- u. Ca-Geh. des Blutplasmas nicht konstant, der anorgan. P nur wenig beeinflußt durch Alter der Tiere oder Menge u. Art der Vitaminzulage werden. Knochenaschebest. der Tibien ist als Kennzeichen für Ermittelung des Vitamin-D-Geh. von Geflügelfutter besser als Röntgendiagnose der Knochenstruktur u. als Mg-, Ca- u. P-Geh. von Blutplasma geeignet. Die Ergebnisse bestätigen die von LACHAT (Dissert. Minnesota 1933), daß nicht ergänzte A. O. A. C.-Vitamin-D-Mangeldiät bei jungen Hühnchen schon in 2 Wochen niedrigen Knochenaschengeh. hervorruft. Die Dauer der Fütterungsperiode nach diesem Verf. kann von 4 auf 3, vielleicht auf 2 Wochen abgekürzt werden. (J. Ass. off. agric. Chemists 19. 628—37. Nov. 1936. St. Paul, Minn., Dep. of Agriculture.) GROSZFELD.

Lawrence L. Lachat und Henry A. Halvorson, Untersuchungen über die Bestimmung von Vitamin D. VI. Vergleiche über Vitamin-D-Bedarf des jungen Huhns, gedeckt durch Sardinen-(Pilchard), Konzentrate und Dorschlebertran, bestrahlte Hefe, bestrahltes Ergosterin und bestrahltes Cholesterin. (V. vgl. vorst. Ref.) Verss. mit jungen Hühnern bei Prüfung auf Knochenasche. Ca., anorgan. P. u. Mg-Geh. des Blutplasmas ergaben: Bestrahltes Cholesterin kommt Lebertran der US-Pharmakopoe gleich, wenn je 28 U. S. P.-Einheiten auf 100 g Futter 4 Wochen lang verabreicht werden. Der Mineralstoffgeh. des Blutes ist ein schlechtes u. unzuverlässiges Mcrkmal zur Beurteilung des Schutzes gegen Rachitis. Bestrahltes Ergosterin oder bestrahlte Hefen bewirken auch bei 50-mal so hoher Vitaminwrkg. wie bei Cholesterin oder Lebertran keine n. Verkalkung der Knochen. Wenn der gleiche Betrag von Vitamin D in Form bestrahlten Ergosterins oder bestrahlter Hefe an Hühner gegeben wird, zeigt sich keine Überlegenheit des einen gegenüber dem anderen für die Bldg. n. Knochen. 20 Min. lange Bestrahlung der mit Maisöl ergänzten A. O. A. C.-Diät ruft deutliche Caleifierungswrkg. bei Knochen von 4 Wochen alten weißen Leghorn hervor; eine solche Verkalkung unter den angewendeten Bedingungen ist aber nur wenig unter normal. (J. Ass. off. agric. Chemists 19. 637—46. Nov. 1936. St. Paul, Minn., Dep. of Agriculture.)

Lawrence L. Lachat, Untersuchungen über die Bestimmung von Vitamin D. VII. Wirkung von Alter, Geschlecht, Größe und Calcifizierung bei jungen Hühnern auf die Genauigkeit von vorbeugender Prüfung auf Lebensfühigkeit (Bioassay). (VI. vgl. vorst. Ref.) Abwesenheit von Vitamin D bewirkte mehr als Alter die n. Geschlechtsdifferenz bei der Calcifizierung (Caf.) zugunsten der Hühnchen gegenüber den Hähnchen.

Korrelationen zwischen Größe u. Caf. waren beträchtlich positiv für beide Geschlechter in verschiedem Alter, aber ohne übereinstimmende Geschlechtsunterschiede, indem schwerere Tiere höheren Aschengeh. erzeugten als leichtere. Das Größenkriterium ist zur Auslegung von Bioassayverss. von großem ergänzendem Wert, aber an Genauigkeit geringer als das Caf.-Kennzeichen. Caf. als Ergebnis von Vitamin-D-Mangel, nahm vor einem 3-Wochen-Alter der Tiere nicht ab, kann aber vor dieser Zeit zunehmen, wenn sie genügend Vitamin-D-Ergänzung erhalten. Unterschiede in der Caf. kamen in jedem Alter außer gleich nach dem Schlüpfen vor, u. waren am ausgeprägtesten in 3 u. 4 Wochen, wobei nach 3 Wochen eine sehr kleine Zunahme dieser Unterschiede in der Caf. eintrat. Die Variation für Größe u. Caf. war für beide Geschlechter auf verschied. Altersstufen ähnlich. Die Hauptfehlerquelle bei Lebensfähigkeitsverss. war die Variation der Hühner in verschied. Alter gegenüber biol. Prüfungsverff., wobei der Einfl. des Geschlechtes von 4 Wochen alten oder jungen Tieren auf die Ergebnisse vernachlässigbar war, wenn der mittlere Aschengeh. benutzt wurde. Vom Caf.-Kriterium aus beurteilt war der Fehler beim Lebensfähigkeitsvers, dem Quadrat der verwendeten Anzahl Hühner umgekehrt proportional; zuverlässige Ergebnisse wurden mit 10 Hühnern einerlei oder beiderlei Geschlechts erhalten. Bei Verkürzung der Prüfungsmeth. auf 1 Woche war der Fehler nicht größer als bei 4 Wochen. (J. Ass. off. agric. Chemists 19.

647—70. Nov. 1936. St. Paul, Minn., Dep. of Agriculture.)

A. T. Ringrose und L. C. Norris, Differenzierung zwischen Vitamin G und einem unlöslichen, ein pellagraartiges Syndrom bei Küken verhindernden Faktor. I. Fütterungsverss. ergaben, daß getrocknete Schweineleber Faktoren enthält, die die bei Eiweißenahrung auftretende Pellagra u. die bei Caseinnahrung auftretende Wachstumshemmung verhindern. Letzterer ist in A.-W. lösl., beständig gegen trockene Wärme u. autoklavieren bei pH = 11, ersterer zeigte jeweils entgegengesetztes Verhalten. Jener ist ident. mit Vitamin G. Auch bei Caseinnahrung scheint die gleiche Pellagra in geringem Maße aufzutreten. Bei Eiweiß, das 6 Stdn. bei pH = 6 oder 9 bei etwa 6 at behandelt wurde, blieb das Auftreten der Pellagra aus (Bldg. oder Freisetzung des pellagraverhindernden Faktors?). (J. Nutrit. 12. 535—51. Dez. 1936. Ithaka, Univ., Dep. Poultry Husb.)

A. T. Ringrose und L. C. Norris, Differenzierung zwischen Vitamin G und einem löslichen, ein pellagraartiges Syndrom bei Küken verhindernden Faktor. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Weitere Verss. ergaben, daß Leber auch noch einen zweiten derartigen Faktor enthält, der dadurch gekennzeichnet ist, daß er in A.-W. lösl. ist; er wird von Fullererde adsorbiert, der Wachstumsfaktor dagegen nicht. Demnach besteht Vitamin G aus einem wachstumsfördernden u. einem pellagraverhindernden Faktor. (J. Nutrit. 12. 553—69. Dez. 1936.)

H. R. Bird, O. L. Kline, C. A. Elvehjem, E. B. Hart und I. G. Halpin, Das Vorkommen und die Eigenschaften des von Hühnern benötigten, die Erosion des Vogelmagens verhindernden Faktors. Fütterungsverss, erwiesen die Verschiedenartigkeit des genannten Faktors von dem antihämorrhag. Faktor; ersterer findet sich reichlich in Lunge, Leber u. Niere (Schwein), u. in abnehmenden Konzz. in Hafer, Weizen, Mais u. Weizenkleie. Gegen Erhitzen verhielt er sich bei den verschied. Prodd. verschieden. Er ist in A. u. Ä. unlösl. u. entsprach bei der Fraktionierung von Lungengewebe dem Verh. der in Alkali lösl. u. durch Säuren fällbaren Proteine. (J. Nutrit. 12. 571—82. Dez. 1936. Madison, Univ., Dep. Agric. Chem.)

T. Addis, L. J. Poo und W. Lew, Das Maß der Proteinbildung in den Organen und Geweben des Organismus. I. Nach Wiederzufuhr von Casein. (Vgl. C. 1936. II. 4137.) Nach Proteinverlusten (Hungern) u. Wiederzufuhr von Casein zeigt jedes Organ ein charakterist. Verh. hinsichtlich des Wiederaufbaues seiner Proteine, wobei der Proteingeh. der inneren Organe im Vgl. zu demjenigen von Muskel, Haut u. Skelett zunimmt (beim Hungern ist der Vorgang ein umgekehrter). (J. biol. Chemistry 116. 343—52. Nov. 1936. San Francisco, Univ., Dep. Med.)

W. Catel, Bemerkungen zu der Arbeit von Falck über den Einfluβ wasserlöslicher Fettsäuren auf die Dünndarmmotilität. (Vgl. C. 1936. H. 4232.) Es wird festgestellt, daß die Resultate des genannten Autors nicht verwertbar sind, da bestimmte aufgezeigte Fehlerquellen nicht berücksichtigt wurden. (Z. Kinderheilkunde 58. 574—76. 1936. Leipzig, Univ., Kinderklinik.)

Joachim Falck, Erwiderung auf die vorstehende Kritik von Prof. Catel über meine Arbeit über den Einfluß wasserlöslicher Fettsäuren auf die Dünndarmmotilität des lebenden Meerschweinchens. (Vgl. vorst. Ref.) Die Einwände Catels gegen die Unterss. des Vf. werden im einzelnen widerlegt u. daran festgehalten, daß Essigsäure, Buttersäure u. Milchsäure keine erregbarkeitssteigernde Wrkg. vom Darmlumen her aufweisen. (Z. Kinderheilkunde 58, 577—80, 1936, Kiel, Univ., Kinderklinik)

Kinderheilkunde 58. 577—80. 1936. Kiel, Univ., Kinderklinik.) Schwaibold.

Bernard I. Kaplan und Homer W. Smith, Ausscheidung von Inulin, Kreatinin, Xylose und Harnstoff beim normalen Kaninchen. Die Freilegung von Inulin, Kreatinin, Xylose u. Harnstoff steigt mit zunehmender Harnausscheidung an. Ein konstanter Ausscheidungswert wird auch bei maximaler Harnmenge nicht erreicht. Das Inulin-Kreatininausscheidungsverhältnis beträgt etwa 1. Es ist von Harnmenge u. Kreatininplasmaspiegel unabhängig. Eine Verschiebung des Inulin-Kreatininausscheidungsverhältnisses bei Veränderung der Harnmenge wird auf Veränderung der Glomerulusaktivität zurückgeführt. Die Xylose- u. Harnstoffausscheidung ist merklich geringer. (Amer. J. Physiol. 113. 354—60. 1/10. 1935. New York City, Univ. Coll. Med., Dep. Physiol.)

Anton Kern und Emil Stransky, Stoffwechselwirkungen des Karlsbader Mineralwassers. Verss. an Kaninchen u. Meerschweinehen ergaben, daß bei Ersatz des Trinkwassers durch Karlsbader Sprudel der Glykogengeh. der Leber bei 50°/0 der Vers. Tiere erhöht ist, bei Ratten war eine solche Wrkg. nicht feststellbar; ferner war bei 50°/0 der Vers. Tiere die Wirksamkeit an Leberamylase um > 30°/0 erhöht. Der Geh. der Leber an Fett, red. Glutathion, Lipase u. Phosphatase wurde nicht beeinflußt. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 184. 170—80. Karlsbad, Allg. Krankenhaus.)

O. Klein, Über die Beeinflussung des inneren Gaswechsels durch Katalysin. Unters. der Wrkg. des Katalysins bei lokalem Wrkg.-Bereich (intraarterielle Injektion, Unters. im venösen Blut des regionären Gefäßbereichs). Bei kleiner Dosis (3 ccm) wurde regelmäßig ein bedeutender Anstieg des O<sub>2</sub>-Defizits, eine Abnahme der O<sub>2</sub>-Sättigung (⁰/₀) u. des O<sub>2</sub>-Geh. festgestellt: vermehrte O<sub>2</sub>-Abgabe in den Capillaren durch Katalysinwrkg.; bei höherer Dosis wurde die gegenteilige Wrkg. festgestellt (Schädigung der Capillaren). (Dtsch. med. Wschr. 62. 1633—34. 2/10. 1936. Prag. Dtsch. Univ., II. Med. Klinik.)

Theodore É. Friedmann, Der Umsatz von Natriumacetacetat nach intravenöser Injektion bei Hunden. Unterss. an Tieren in Amytalnarkose mit Beschreibung der Methodik. Im allgemeinen war die retenierte Menge um so größer, je mehr zugeführt wurde (Toleranzgrenze 5 Millimol/Stde./kg), wobei Hunger, Pankreasektomie, Insulin oder Glucose + Insulin keinen Einfl. zeigten. Die Harnunterss. zeigten, daß in erheblichem Umfang Red. zu β-Oxybuttersäure eintrat, mit wachsender Ausscheidung steigend. Die Red., die eine Verminderung der Säurewrkg. von Acetessigsäure bedeutet, war um so stärker, je mehr die Ketosis zunahm (Vgl. mit den Verhältnissen bei Diabetes). Bzgl. der Frage der Bldg.-Weise der Acetonkörper aus Fett geben diese Unterss. keinen Aufschluß. Eine bestimmte Beziehung zwischen Kohlenhydrat- u. Acetessigsäure beweist deren Umsatz bei den Vers.-Tieren durch direkte Oxydation. (J. biol. Chemistry 116. 133—61. Nov. 1936. St. Louis, Univ., Med. School.)

Ortwin Steinborn, Zur Methodik der Untersuchung des Einflusses der Qualität des Nahrungseiweißes auf den Betriebsstoffwechsel. (Vgl. BICKEL, C. 1936. I. 4029.) Nur bei 10% Protein enthaltenden Nahrungsgemischen kommt die verhältnismäßig kleine Steigerung der Harnquotientenlage, die dem Linsenprotein gegenüber dem Casein zukommt, deutlich zum Ausdruck. Bei niedrigerem Proteingeh. (7%) wird der Qualitätseinfl. offenbar durch den in diesem Falle stärkeren Einfl. der Quantität überdeckt. (Z. ges. exp. Med. 99. 447—50. 14/11. 1936. Berlin, Seminarist. Übungen f. pathol. Physiol.)

Adolf Bickel, Über das unterschiedliche Zusammenspiel des Säurehydrolysates des Caseins mit den Verdauungsprodukten des Kartoffeleiweißes oder des Hafereiweißes im Betriebsstoffwechsel. (Vgl. C. 1936. I. 4029; vgl. auch Lieke, C. 1937. I. 1178.) Während Ersatz von Casein als alleiniges Nahrungsprotein (Ratte) durch sein HCl-Hydrolysat in N-äquimol. Menge keine Änderung der in Frage stehenden Art im intermediären Stoffwechsel hervorruft, zeigt dieses Hydrolysat nicht die diesbezüglichen Eigg. des Caseins, wenn es nur einen Teil des Nahrungs-N darstellt neben z. B. pflanzlichem Protein. (Z. ges. exp. Med. 99. 456—63. 14/11. 1936. Berlin, Seminarist. Übungen f. pathol. Physiol.)

M. Wachstein, Gestörter Fettstoffwechsel bei Lebererkrankungen. Mit der Meth. von Rappaport u. Wachstein wurde als Wert 170-345 mg-% im Serum ermittelt.

XIX. 1. 169

Bei Kranken mit Herzleiden, Krebs u. perniziöser Anämie fanden sich n. Werte, ebenso bei solchen mit Cirrhose, bei solchen mit Lipoidnephrosen u. mit Diabetes wurden erhöhte Werte festgestellt, bes. auch bei solchen mit diffusem Parenchymschaden, wobei mit klin. Besserung Rückkehr zu n. Werten eintrat. Besprechung der Bedeutung der Befunde zur Erkennung der Art der Störungen u. für die Klinik. (Z. klin. Med. 131. 625—47. 3/2. 1937. Wien, Univ., I. Med. Klinik.)

#### E6. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

Seiiti Kato, Über die Verteilung des in den Körper eingeführten Jods auf verschiedene Organe. Bei n. Kaninchen weisen Blut, fast alle Organe u. Gewebe J auf. Den relativ höchsten J-Geh. zeigen Schilddrüse u. Hypophyse. Einmalige oder wiederholte intravenöse Injektion anorgan. J-Verbb. führt zu starker Deponierung von J in fast allen Organen u. Geweben. Auch hierbei liegt der relative J-Geh. von Schilddrüse u. Hypophyse weit über dem J-Geh. der anderen Organe. Die J-Ausscheidung aus den meisten Organen erfolgt relativ rasch. Die Ausscheidung geschieht hauptsächlich durch die Nieren. Aber auch Leber, Speicheldrüse u. Magen scheiden in geringem Grade J aus. Wiederholte Verabreichung kleiner Mengen von anorgan. J-Verbb. führt zur Steigerung des J-Stoffwechsels. (Tohoku J. exp. Med. 29. 431—41. 30/9. 1936. Sendai, Univ., Chirurg. Klin. [Orig.: dtsch.])

Georg Litzka, Fluortyrosin. (Vgl. C. 1937. I. 2400.) Vf. untersuchte die allg. biol. Wrkg. von 3-Fluortyrosin. Die Verb. erweist sich bei Mäusen u. Meerschweinchen als wesentlich toxischer als NaF. Im Gegensatz zum NaF ist die Maus gegen Fluortyrosin resistenter als das Meerschweinchen. Die Toxizität ist von der Verabreichungsart unabhängig. Ferner unterscheiden sich die beiden Verbb. in der Art des Vergiftungsbildes. Dieser Unterschied wird im wesentlichen auf die stärkere Affinität des Fluortyrosins zum Zentralnervensystem zurückgeführt. Kumulierende Wrkg. besitzt die Fluortyrosinverb. nicht. Im Selbstvers. u. an einer größeren Zahl von Patienten wurde die Verträglichkeit bei einmaliger u. wiederholter peroraler Verabreichung ermittelt. Weder Leber- noch Nierenschädigung noch Einw. auf den Blutdruck konnte beobachtet werden. Glykogenverarmung u. Assimilationsunfähigkeit der Leber, die thyrcotropes Hormon des Hypophysenvorderlappens u. Thyroxin verursacht, wird durch Fluortyrosinbehandlung aufgehoben bzw. weitgehend paralysiert. In gleicher Weise wirkt die Fluorverb. auf die Thyroxinwrkg. auf das Muskelglykogen. Beim klin. Gesunden senkt die Fluorverb. den Blutzucker. Bei mehrwöchiger Behandlung mit der Fluorverb. tritt sowohl beim Diabetiker, wie Basedowkranken Erniedrigung des Blutzuckerspiegels ein. (Klin. Wschr. 15. 1568-69. 24/10. 1936. Kreuth, Oberbayern, Sanatorium, Dr. MAY.)

H. Rouvière und G. Vallette, Wirkung des Ergotamins auf den Ausfluß und die Zusammensetzung der Lymphe des Ductus thoracicus. Ergotamininjektion bewirkt beim Hunde Vergrößerung der Capillarpermeabilität unter Steigerung des Lymphausflusses u. Erhöhung des Proteingeh. in der Lymphe. (Bull. Acad. Méd. 116 [3] 100. 308—11. 3/11. 1936.)

Abraham Myerson, Wirkung von Benzedrinsulfat auf Stimmung und Ermüdung normaler und neurotischer Personen. Bei n., nicht psychot. neurot. Personen, die an Ermüdung u. leichter Mißstimmung leiden, bewirken 5—20 mg Benzedrinsulfat unmittelbare Abhilfe u. Erleichterung. Bei Neurosen mit Depression, Ermüdung u. Anhedonie u. in leichteren Stadien der Psychose übt Benzedrin einen bessernden Einflaus. Benzedrin ist zwar in keinem Falle ein Heilmittel, wohl aber ist es als Hilfsmittel für die Behandlung u. während der Phase der natürlichen Erholung zu betrachten (Arch. Neurol. Psychiatry 36. 816—22. Okt. 1936. Boston, State Hosp.; Div. Psychiatric Res.)

J. A. Dye, Die Erschöpfbarkeit der Sympathinmengen. Vf. untersuchte an Katzen die Erschöpfbarkeit einiger Sympathinquellen u. den Ausfall der Sympathinwirkungen. Als Test wurde das Verh. der sensibilisierten Nickhaut u. des Blutdruckes verwendet. (Amer. J. Physiol. 113. 265—70. 1/10. 1935. Harvard, Med. School, Labor. Physiol. and Cornell Univ. Med. School, Ithaca Div.)

Ralph M. Waters, Gegenwärtiger Stand des Cyclopropans. Vortrag über die Erfahrungen des Vf. mit Cyclopropan (effektive Konz., Einw. auf Atmung, Kreislauf, Blutdruck, Magen- Darm- u. Sexualorgane; klin. Erfahrungen). (Brit. med. J. 1936. II. 1013—17. 21/11. Wisconsin, Univ., School of Med., Dep. Anaesthesia.). MAHN.

George Edgar Burford, Anwendung von Cyclopropan in kontinuierlichem Strom. Die Cyclopropan-Sauerstoffnarkose mit Hilfe eines Kreislaufgerätes stellt eine sehr sparsame Anwendungsform dar, welche mit Anwendung von Avertin, Äther u. Morphin kombiniert werden kann. (Current Res. Anesth. Analg. 15. 254—59. Sept./Okt. 1936. New York.)

John A. Moffitt und George S. Mechling, Ein Vergleich von Cyclopropan mit anderen Anästhelica. Bei richtiger Handhabung scheint Cyclopropan ein gefahrloses Inhalationsanästhetikum zu sein, das gegenüber anderen Anästhetica gewisse Vorteile besitzt. (Current Res. Anesth. Analg. 15. 225—28. Sept./Okt. 1936. Oklahoma City, Okla.. State Univ. Hospital.)

Okla., State Univ. Hospital.)

Herbert E. Schmitz, Eviganualriumnarkose in der Gmäkologie.

Herbert E. Schmitz, Evipannatriumnarkose in der Gynäkologie. In 100 Krankheitsfällen erwies sich Evipannatrium als sicheres u. genügendes Narkotikum für kurzdauernde Eingriffe. Auffallende Wrkgg. auf Atmung, Herztätigkeit, Blutdruck u. Blutzucker wurden nicht beobachtet. Mehrmalige Anwendung bei gleichen Patienten ergab immer gleiche Wirksamkeit. (Amer. J. Obstetrics Gynecol. 33. 103—06. Jan. 1937. Chicago, Mercy Hospital and Loyola Univ. School of Med. Dep. of Gyn.) ZIPF.

Georg Matschulan, Verlängerung der Cocainanästhesie durch Acedicon. Subcutan injiziertes Acedicon, ein Thebainderiv., verlängert bei Meerschweinchen beträchtlich die örtliche Hornhautanästhesie durch Cocain. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 183. 13—14. 20/10. 1936. Riga, Lettl. Univ., Pharmak. Inst.)

K. Zipf und H. Hoppe, Die Entgiftung von Lokalanästhetica durch Cardiazol. Cardiazol besitzt nach vergleichenden Toxizitätsbestimmungen an der weißen Maus u. nach Verss. über "funktionelle Entgiftung" bei der Katze eine stark entgiftende Wrkg. gegenüber Novocain u. Larocain. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 183. 67—70. 20/10. 1936. Königsberg [Pr.], Albertus-Univ., Pharmak. Inst.)

L. I. M. Castleden, Hypnotica. Vf. gibt, nachdem er die Eigg. des idealen Hypnoticums erörtert hat, eine einfache Klassifikation der wichtigeren Schlafmittel (schwach u. stark wirkende Hypnotica, Opium, Barbiturate u. Mischungen), die außerdem kurz besprochen werden. (Practitioner 137. 358—68. Sept. 1936. Hammersmith Hosp., House Physician, Brit. Postgrad. med. School.)

H. Druckrey und G. Köhler, Über die sedative Wirkung des Baldrians. (Vgl. C. 1936. II. 3323.) Nach der Haffnerschen Meth. wurde der Wrkg. Wert verschied. pharmazeut. Präparate (Infus, Dekokt, Tinktur, äther. Tinktur) von Harzer, Thüringer, japan., fränk. u. belg. Baldrianwurzeln bestimmt. Die stärkste Wrkg. zeigte der Infus, die schwächste die äther. Tinktur. Von den Drogen besaßen Harzer u. Thüringer Baldrian den höchsten, belg. Baldrian den geringsten Wrkg. Wert. Nach diesen Befunden ist das wirksame Prinzip zum größten Teile nicht im lipoidlösl. Anteil zu suchen. Zur objektiven Darst. der sedativen Wrkg. des Baldrians wird eine einfache u. empfindliche Standardmeth., die auf der Verminderung der Spontanaktivität des Kopfes bei Mäusen beruht, beschrieben. Nach dieser Meth. wirkt bereits ½ der tödlichen Baldriandose sicher sedativ. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 183. 106—09. 20/10. 1936. Berlin, Univ., Pharmakol. Inst.)

Voshio Sone, Über die Wirkung verschiedener Stomachica auf den motorischen Zustand des Magens, insbesondere des Pylorus in situ. Die drei untersuchen Fisikhruser in

XOSIIO Sone, Uber die Wirkung verschiedener Stomachca auf den motorischen Zustand des Magens, insbesondere des Pylorus in situ. Die drei untersuchten Bitterstoffe (Picrasmaholz, Gentiana- u. Colombowurzel) verursachen bei direkter Einführung in den Magen (Kaninchen) langanhaltende Tonussteigerung u. Bewegungsbeschleunigung von Magencorpus u. Pylorus. Gentiana- u. Colombowurzel bewirken vor der Bewegungsbeschleunigung eine Hemmung, die bei Gentianawurzel mit Tonuserhöhung, bei Colombowurzel mit Tonussenkung verbunden ist. Von den untersuchten scharf schmeckenden Stoffen setzen Ingwer u. span. Pfeffer beim Corpus wie Pylorus längere Zeit den Tonus herab u. hemmen die Bewegung. Senfmehl bewirkt beim Corpus anfangs Tonussteigerung u. Bewegungsbeschleunigung, die später ins Gegenteil umschlagen. Beim Pylorus löst Senfmehl anfänglich Bewegungsbeschleunigung ohne Tonusveränderung, dann Bewegungshemmung unter Tonusabnahme aus. (Tohoku J. exp. Med. 29. 321—30. 30/9. 1936. Sendai, Kaiserl. Tohoku Univ., Pharmak. Inst. [Orig.: dtsch.]) MAHN.

Guillaume Valette und Roger Salvanet, Die Ursachen der abführenden Wirkung des Ricinusöls. (Vgl. C. 1936. II. 3324.) Mit entsprechender Methodik wurde am Hundedarm (in situ) festgestellt, daß das Öl weder die Frequenz noch die Amplitude der Darmbewegungen beeinflußt. Die Wrkg. ist an die Darmschleimhaut gebunden

1937. I.

u. ist unabhängig von dem Maß der Resorption von Ölbestandteilen. Es handelt sich offenbar um eine physikal.-chem. u. eine cytolog. Wrkg.: Auflsg. von Zellecithin u. demzufolge Reizwrkg., die Schleim- u. Darmsaftabsonderung, sowie Vasodilatation bewirkt u. so die Darmentleerung fördert. (Bull. Sci. pharmacol. 43 (38). 696-708. Dez. 1936. Clichy, Hôp. Beaujon.) SCHWAIBOLD.

Gerhard Orzechowski, Zur Ionenpermeabilität des isolierten Froschherzens. Auch am isolierten Esculentenherz tritt beim Auswaschen mit Ringerlsg, nach einer Vers.-Periode mit K-freier Ringerlsg. eine paradoxe Depression der Herztätigkeit ein. Der Zusammenhang dieses Phänomens mit einer K-Wrkg. ließ sich analyt. stützen, denn isolierte Esculentenherzen sind für K-Ionen in beiden Richtungen durchgängig. Dagegen ließ sich keine Permeabilität des Ca in der Richtung physiol. Salzlsg. -> Herzmuskel beobachten. In den Verss. am Esculentenherz wurde die K-Schwelle bei etwa 9 mg-% K gefunden. Der K-Geh. des Esculentenherzens beträgt 1,543% des Trockengewichtes (Fehlerbreite ±6,2%). (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 183, 77—86, 20/10, 1936, Berlin u. Kiel, Pharmakol. Institute.) MAHN.

J. Gibert-Queralto und L. Pescador, Über die Wirkung von Veratrin auf das Säugetierherz. Kleine intravenös injizierte Veratrinsulfatdosen verursachen bei intakten Vagi eine starke zentral bedingte Hemmung der Herztätigkeit (Hund). In erster Linie u. am stärksten sind die Vorhofkontraktionen, weniger die n. Reizbldg., noch weniger die Vorhofkammer- u. gar nicht die intraventriculäre Reizleitung betroffen. Die Erregbarkeit durchschnittener Vagi wird durch jede Veratrininjektion herabgesetzt. Die Erregbarkeit steigt aber wieder an. Dieser Rhythmus wiederholt sich bei jeder Injektion, wobei aber die Erregbarkeit immer mehr zunimmt, so daß sie am Schluß höher ist als am Anfang. Mit Veratrinlsg. getränkte Watte, die auf die Gegend des Herzohr-Cavawinkels aufgelegt ist, lähmt die Vagusendigungen an dieser Stelle. Nach intravenös injiziertem Veratrin wirkt die zentrale Vaguserregung nur auf dem Wege des linken Vagus auf das Herz ein. Es entsteht ein zentral ausgelöster partieller a-v-Block. Bei durchschnittenen Vagi verlangsamen selbst viel größere Dosen nur schwach u. vorübergehend die Herztätigkeit. Der Verlangsamung folgt Beschleunigung u. Verstärkung. Bei großen Dosen nehmen Drucksteigerung u. Unruhe des Tieres immer mehr zu. Wie beim Froschherzen wird auch beim Säugetierherzen das Kammer-Ekg. durch Veratrin verlängert. Eine Halbierung der Kammerfrequenz ist jedoch selten. Große Veratrindosen rufen Arrhythmie (ventriculäre Extrasystolen) hervor. Nach großen Dosen bzw. am Schluß des Vers, nach wiederholter Injektion tritt meist Kammertachycardie ein, die in ein sehr heftiges Kammerflimmern übergeht. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 183. 39—57. 20/10. 1936. Wien, Univ., Inst. allg. u. exp. Pathol.)

G. W. Tutajew, N. Ju. Brashnik und O. N. Boikowa, Vergleichende Untersuchungen der Tinkturen von Digitalis purpurea und Digitalis lanata. Auf Grund der ausgeführten Verss. an unter gleichen Bedingungen hergestellten Tinkturen machen die Vff. folgende Sehlußfolgerungen: 1. Die physiol. Aktivität der Tinktur von Digitalis lanata (I) ist um  $2^{1}/_{2}$ — $3^{1}/_{2}$ -mal höher als die Aktivität der Tinktur aus Digitalis purpurea (II); 2. Tinktur I hat geringere kumulative Eig. als II; 3. Tinktur I entwickelt schneller ihre Wrkg. auf den Blutdruck, hat wenig ausgesprochene gefaßkontrahierende Wrkg. auf Herz- u. Nierengefäße u. größere erweiternde Wrkg. für Gefäße an der Peripherie als die Tinktur II; 4. quantitative u. qualitative Eigg. der Tinktur I erlauben die Annahme, daß bei Herzkrankheiten ihre Wrkg. höher sein wird als die Wrkg. der Tinktur II. (Pharmaz. J. [ukrain.: Farmazewtitschnii Shurnal] 9. Nr. 2. 16-20. 1936. Charkow, Ukrain. Inst. d. experim. Pharmazie.) v. Füner.

Gerhard Hecht, Die Verteilung des Atebrins im Organismus. Zur Best. von Atebrin in tier. Organen wurde eine Meth. ausgearbeitet. Die Organmenge (etwa 1 g) mit gleichem Vol.  $60^{\circ}/_{0}$ ig. KOH übergossen, 5 Min. auf sd. W.-Bade erhitzt, gleiches Vol. W. u. Bzl.-Amylalkoholgemisch aus 8 Teilen Bzl. u. 2 Teilen Amylalkohol (pro g Organ 2 ccm) zugesetzt. Gemisch durchschütteln, abschleudern u.  $75^{\circ}/_{0}$  des Lösungsm.-Vol. abhebern, mit 1,5 ccm n. HCl ausschütteln. Nach dem Absetzen wird 1 ccm der HCl-Lsg. unter dem Lösungsm. abgezogen. HCl-Lsg. in ein Reagensglas übergeführt, mit 2 ccm n. NaOH u. mit 0,5 ccm Amylalkohol ausgeschüttelt. Mindestens 6 Stdn. absitzen lassen u. dann mit entsprechenden Vgl.-Lsgg. (0,2—0,03 mg in Stufen von 0,01 mg Differenz, ferner 0,025, 0,02, 0,015, 0,01, 0,005 u. 0,0025 mg Atebrin) gegen einen weißen Karton in diffusem Licht verglichen. Bei >0,03 mg Atebringeh. beträgt die Fehlergrenze höchstens  $20^{\circ}/_{0}$ , bei kleineren Atebrinmengen ist der Fehler größer. Die Verss. an

Katzen u. Kaninchen ergeben folgende Resultate: stärkste Aufnahme an Atebrin zeigen: Leber, Lunge, Niere, Milz; schwächere Aufnahme: Magen-Darmkanal, Herz, Pankreas, Generationsorgane. In Muskulatur, Haut u. Zentralnervensyst. ist die Atebrinaufnahme sehr gering. Das Atebrin wird von den Organen bevorzugt aufgenommen, auf die es zuerst trifft: bei intravenöser Injektion von der Lunge, bei peroraler Verabreichung von der Leber. Nach längerer Zeit tritt ein Ausgleich im Sinne eines solchen Verteilungsverhältnisses ein, wie es bei intramuskulärer Darreichung sofort auftritt. Der Atebringeh. der Organe nimmt pro Tag durchschnittlich um die Hälfte ab. Das Atebrin hat das Bestreben, rasch aus dem Blut in die Organe abzuwandern. So läßt sich bei intramuskulärer Injektion in den ersten Stdn. ein bestimmter Atebrinspiegel im Blute nachweisen. Bei peroraler Verabreichung bleibt der Atebringeh. an der unteren Grenze (0,005 mg) der Nachweisbarkeit. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 183. 87—105. 20/10. 1936. Elberfeld. I. G. Farbenind. Pharmakol. Inst.) MAHN.

183. 87—105. 20/10. 1936. Elberfeld, I. G. Farbenind., Pharmakol. Inst.) Mahn.

J. Sladek, S. Savezycka und M. Lipschütz, Chemische Untersuchung und Charakterisierung der zur Therapie der perniziösen Anämie verwendeten Stoffe. Die Proteine der Leber u. Leberpräpp. wurden zu den Aminosäuren abgebaut u. untersucht. Klin. wurde nachgewiesen, daß der Extrakt mit wss. 80% jag. Aceton unwirksam ist; der Rückstand der Acetonextraktion war wirksam. In den für intramuskuläre Einspritzungen verwendeten Extrakten sind freie Aminosäuren enthalten. Zur Best. der antianäm. Wrkg. wurde die Meth. von Duesberg u. Koll (C. 1932. I. 545) verwendet, beruhend auf dem spektroskop. Nachw. der Red. von Oxyhämoglobin zu Met-bzw. Umwandlung zu Cyanhämoglobin. Nach dieser Meth. wurde gefunden, daß Aceton neben Lipoiden auch die wirksame Substanz aus der Leber auslaugt. 0,5% HCl in 20% jag. A. laugt eine größere Menge der wirksamen Substanz aus als NaOH derselben Konzentration. (III Kongres slovenskih Aptekara u Jugoslaviji 1935. 266—80. Prag.)

H. Petsch, Die Einwirkung von haltbarem Ferroeisen (Ferrostabil) auf das Blutbild und den Reststickstoff. Die Wrkg. des Ferrochlorids (I) auf das Blutbild wurde auch bei haltbarem I (Ferrostabil) gefunden. Ferner setzt Ferrostabil in den gebräuchlichen Heildosen den Rest-N-Spiegel im Blute herab. Wegen der gleichen Beobachtungen bei niedrigen As- u. P-Dosen wird vermutet, daß I eine hemmende Wrkg. auf den Eiweißzerfall, d. h. eine Förderung des Stoffansatzes bewirkt. Vielleicht ist die seit langem bekannte "ton." Wrkg. des Fe hiermit erklärt. (Fortschr. d. Therap. 12. 537—40. Sept. 1936. Gießen, Medizin. u. Nervenklinik.)

BAERTICH.

M. O. Schultze, C. A. Elvehjem und E. B. Hart, Untersuchungen über den Kupferund Eisengehalt von Geweben und Organen bei ernährungsbedingter Anämie. (Vgl. C. 1935. I. 590.) Die Organe schwer anäm. Ratten sind Cu-arm (Leber 4 γ Cu in 1 g trockener M., Gesamtkörper etwa 40). Zufuhr von Fe u. Cu während 7 Tagen bewirkte neben maximaler Hämoglobinbldg. nur geringe Speicherung dieser Elemente (50/9). Junge Schweine können bei Fe-Mangel allein Anämie aufweisen u. in Ggw. von gespeichertem Cu durch Fe-Zufuhr allein geheilt werden. Bei Fe- u. Cu-Mangel hat Zufuhr von Fe allein keine Wrkg. (J. biol. Chemistry 116. 93—106. Nov. 1936. Madison, Univ., Dep. Agrie. Chem.)

Georges Fontes und L. Thivolle, Drei neue Proteidometallverbindungen: Eisen-, Kupfer- und Manganglobinate. Die totale und Gleichgewichtstherapie der sekundären Anämie. Der Vergleichswert der rohen Kalbsleber. Kurze Besprechung der Eisen-, Kupfer- u. Manganglobinatverbindungen. Weiterhin geben Vff. eine quantitative Aufgliederung ihrer bei sek. Anämie verwendeten Mischung aus Tryptophan, Histidin, Globin, Fe-, Cu- u. Mn-Globinat. Der therapeut. Wert dieser Mischung wird in Verss. an Hunden mit dem therapeut. Wert roher Leber verglichen, die selbst in sehr großen Gaben die Wrkg. dieser Mischung nicht ganz erreicht. (Bull. Acad. Méd. 116 [3] 100. 314—18. 3/11. 1936. Strasbourg, Inst. d'Hydrologie therap. et de Climatol.) MAHN.

K. Heyrowsky, Neo-Gynergen, ein Präparat aus reinen Mutterkornalkaloiden. Neo-Gynergen enthält das sofort wirksame Ergobasin u. das nach einer gewissen Latenzzeit wirkende Ergotamin. Es wirkt ebenso stark, anhaltend u. zuverlässig, aber rascher als Gynergen. (Zbl. Gynäkol. 61. 42—46. 2/1. 1937. Berlin-Neukölln, Brandenburg. Landes-Frauenklinik u. Hebammenlehranstalt.)

J. S. Maxwell, Die Behandlung der postoperativen Harnverhaltung mit Doryl. Von 17 Patienten mit postoperativer Harnverhaltung sprachen 11 nach der 1. subcutanen Dorylinjektion u. 4 nach 3 Injektionen mit Urinentleerung rasch an; in 2 Fällen versagte Doryl. Als vorübergehende Nebenwrkgg. wurden beobachtet Schwitzen, Nausea,

Schwächegefühl, Pulsverlangsamung u. leichte Blutdrucksenkung. (Lancet 232. 263 bis 264. 30/1. 1937. Edinburgh, Western General Hospital.)

ZIPF.

Chassar Moir, Doryl (Carbaminoylcholin) bei Harnverhaltung nach Operation und Geburt. In 38 Fällen wurde die Harnverhaltung nach Operationen u. nach der Geburt oft mit Doryl erfolgreich behandelt. Am besten wirkt Doryl nach Laparotomie u. einfachen vaginalen Operationen, weniger günstig bei Überdehnung der Blase nach der Geburt u. mechan. Verschluß der Harnblase. Die Entleerung der Blase ist nicht vollständig. Nebenwrkgg., welche selten ernstlich sind, wurden in einem Drittel der Fälle beobachtet. (Lancet 232. 261—63. 30/1. 1937. London, Univ., Brit. Postgraduate Medical School.)

H. Steudel, Beeinflussung des Haarwachstums durch äußerliche Mittel. Gereinigte Galle besitzt ein ausgesprochenes Bindungsvermögen für Lecithin. Diese Additionsverbb. sind wasserlöslich. Lecithin läßt sich aus dieser Lsg. nicht durch Ä. Extraktion isolieren. Das Bindungsvermögen der Galle bezieht sich sowohl auf reines Lecithin, als auch auf cholesterinreiche Lecithine. An Kaninchen wurde die Resorbierbarkeit solcher Lecithin-Cholesterin-Galleadditionsverbb. durch die Haut u. die Beeinflussung des Haarwachstums untersucht. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 183. 58—66. 20/10. 1936. Berlin, Univ., Physiol.-chem. Inst.)

183. 58—66. 20/10. 1936. Berlin, Univ., Physiol.-chem. Inst.) Mahn.

Nils Alwall und E. Geiger, Über das Zustandekommen der Acidose nach experimenteller Ammoniakvergiftung. Die Alkalireserve nimmt bei Kaninchen nach Einführung der NH<sub>4</sub>OH-Lsg. nur bei Eingabe in den Magen ab, dagegen nicht bei Infusion den Darm. Danach ist die von FAZEKAS beschriebene Acidosis nicht auf die Wrkg. des resorbierten NH<sub>4</sub>OH zurückzuführen. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 183. 123—26. 20/10. 1936. Fünfkirchen [Pécs], Univ., Pharmakol. Inst.)

### F. Pharmazie. Desinfektion.

Dieterle, Der Neubau des Pharmazeutischen Instituts der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt a. M. Beschreibung. (Chem. Fabrik 10. 18—19. 6/1. 1937.)

R. K. MÜLLER.

Friedrich W. Freise, Einige Klarstellungen hinsichtlich des brasilianischen Copaitabalsams. Angabe von Balsam liefernden Pflanzen u. Verfälschungen des Balsams. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 77. 11—14. 9/1. 1937. Rio de Janeiro.) GORBAUCH.

—, Derris- und Lonchocarposwurzeln. Sammelbericht über den Stand der Unterss., betreffend den Rotenongeh. u. die Giftwrkg. von Derris, Lonchocarpus u. Tephrosia. Näheres durch die Tabelle des Originals. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 12. 462—64. Okt. 1936.)

GRIMME.

A. Richard Bliss, Die Aufnahme einiger Arzneimittel von der menschlichen Haut aus. Maß u. Geschwindigkeit der Aufnahme ist entgegen der verbreiteten Auffassung kaum von der Art der Salbengrundlage abhängig, sondern fast ausschließlich von Eigs. (Flüchtigkeit, Löslichkeit in Fett usw.) des darin verteilten Arzneimittels. Schmalz, Vaselin u. Lanolin zeigten als Vehikel für ein u. dasselbe Arzneimittel nur geringfügige Unterschiede. Geprüft wurden Methylsalicylat u. J. Einzelheiten im Original. (J. Amerpharmac. Ass. 25. 694—701. Aug. 1936. Birmingham, Ala., Howard Coll., u. Reelfoot Lake, Tenn., Biol. Stat.)

F. L. Grinberg, Synthese von p-Diacetyldioxydiphenylisatin. Die Herst. eines von Guggenheim synthetisierten u. von Hofmann La Roche in den Handel gebrachten Abführmittels wird geprüft u. ein dem "Isazen" chem. u. klin. ident. Prāp. dargestellt. Die Herst. wird durch folgende Zwischenstufen durchgeführt: a) Kondensation von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> + C·Cl<sub>3</sub>·CH(OH)<sub>2</sub> + NH<sub>2</sub>OH + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu Isonitrosoacetanilid (84 bis 92% Ausbeute); b) Überführung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu Isatin (77—78% Ausbeute); c) Kondensation des Isatins mit Phenol bei Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu Diphenolisatin (90—95% Ausbeute); d) Kondensation von Diphenolisatin mit Essigsäureanhydrid bei 105—108% zu rohem p-Diacetyldioxydiphenylisatin (90—94% Ausbeute) oder mit 58—67% Ausbeute zu reinem Produkt mit F. 240—241% (Pharmaz. J. [ukrain.: Farmazewtitschnii Shurnal] 9. Nr. 2. 33—38. 1936. Charkow, Ukrain. Inst. d. experim. Pharmazie.) FÜN.

Lorenzo Bracaloni, Technik der Herstellung von Calciumgluconatampullen. 200 g Calciumgluconat werden unter Schütteln in 2020 cem sd. dest. W. gelöst, die Lsg. wird in verdecktem Trichter durch ein gehärtetes Filter filtriert. Die Lsg. wird ½ Stde. lang bei 112° sterilisiert, dann durch ein feines Glassinterfilter filtriert u. in Ampullen gefüllt. Die geschlossenen Ampullen werden abermals ½ Stde. lang bei 112° sterilisiert. Die beigegebenen Analysen zeigen, daß die Lsg. die doppelte Sterilisation u. eine nachfolgende 7-monatige Lagerung in Ampullen ohne Zers. aushalten. — Zur Gehaltsbest. werden 5—6 cem der Lsg. in einer Pt-Schale auf dem W.-Bade zur Trockne verdampft, der Rückstand wird mit einigen Tropfen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> über kleiner Flamme carbonisiert, dann stark geglüht u. das gebildete CaSO<sub>4</sub> gewogen. 136,14: 40,07 = Einwaage: x Ca. (Boll. chim. farmac. 75. 583—84. 15/11. 1936. Castello-Florenz.)

Antoni Piotrowski, "Sirupus kreosoti lactici compositus". Unters. des als Ersatz für den Famel-Sirup nach offizieller poln. Vorschrift hergestellten Präparates. Das Präp. scheidet aus der Milch, im Gegensatz zum Famel-Sirup, das Casein aus, wegen der Ggw. von Citronensäure. Das Kreosot liegt nicht als Lactat, sondern als Gemisch mit Milchsäure vor. Die Veresterung des Kreosots mit Milchsäure ist nicht möglich, Präpp. von Kreosotum lacticum sind Gemische. Für die Herst. von Beatin, für welches die Bezeichnung "Kreosotum lact." vorgeschlagen wird, wird folgende Vorschrift angegeben: Kreosoti puri 3, Caleii phospholactici 10, Codeinphosphat 0,5, Tinet. Aconiti 5, Sirup Citri e cortice zu 1000. (Wiadomości farmac. 63. 669—72. 683—84. 22/11. 1936.)

-, Mitteilungen der APA. 13. Folge. Lebenspulver (NEUREFORMHAUS W. WÜR-GER, Aesch b. Basel) enthält Fol. Sennae pulv. u. Rad. Liquiritiae pulv. neben verschied. anderen nicht offizinellen Pflanzenpulvern. Asche 3,6%. — Geheimmittel (Spülmittel) (Amrein, Ambulator, Heiden) für Frauen gegen "Verspätung" bestand aus wss. 5% jeg. Formaldehydlsg. — Gallia Denta, Reinigungsmittel (Gallia-Denta A.-G., St. Gallen), Reinigungsmittel für zahnärztliche Instrumente, wie Bohrer, Wurzelkanalinstrumente u. Schleifsteine war  $24^{\circ}/_{0}$ ig. wss. Kalilauge. — Gallia Denta. Kalt-Sterilisation (Herst. ders.) enthielt ca.  $70^{\circ}/_{0}$  A. u. äther. Öle, darunter Anisöl. — Einreibemittel "Schumacher" (Medizin- u. Naturheilinst. in Niederurnen (Glarus), H. Schu-MACHER) war eine Art fl. Opodeldoks mit Zusatz von Senföl u. Chloroform. — Kopfwehpulver "Schumacher" (Herst. ders.) enthielt Phenacetin u. Dimethylaminoantipyrin. — Tee-Mischung "Schumacher" (Herst. ders.): Fol. Althaeae, Fol. Juglandis, Fol. Menthae, Fol. Sennae, Flos Calendulae, Flos Sambuci, Fret. Cynosbati, Fret. Juniperi, Herba Mileolii, Ligu. Sassafras, Rad. Liquiritiae, Rad. Sarsaparillae. — Nießpulver, offenbar nur für Scherzzwecke vertrieben, bestand aus Cortex Quillajac pulv., einem aromat. Amin vom Typus des p-Toluylendiamins u. Kohle. — Augenessenz (LANDOLT, Apoth. u. Drogerie, Netstal b. Glarus) bestand zur Hauptsache aus Borwasser u. Lavendelgeist. Vermutlich noch darin vorhandene geringe Mengen anderer äther. Öle konnten chem. nicht identifiziert werden. — Herz-Tropfen (WERNER KOLLER, Naturheilinstitut Herisau) enthielten alkoh. Pflanzenauszüge (Tinkturen) u. Campher. Nach dem Geruch sind Auszüge aus Gewürznelken u. Zimt verwendet worden. —Herz-Einreibe-Mittel (Herst. ders.) war im wesentlichen Minzengeist, Trockenrückstand 0,06%. — Diabetiker-Tec (Herst. nicht angegeben): Zur Hauptsache Fol. Myrtilli, daneben geringe Mengen einer Mentha-Art (nicht M. piperita) u. Fol. Betulae. -Kräuter-Lungensaft (APOTHEKE U. DROG. LANDOLT, Netstal, Glarus) erwies sich als Pflanzenauszug mit Zusatz von äther. Öl (Anis oder Fenchel), A. u. Zucker. Als Konservierungsmittel wahrscheinlich p-Oxybenzoesäuremethylester. — Reinigungstee (Blüemlitee) (Frl. Kauterer, Kuranstalt Vögelinsegg): Flos Calendulae, Flos Cyani, Flos Lavandulae, Flos Malvae, Flos Stoechados Citrinae, Flos Tiliae, Fol. Boldo, Fol. Rosmarini, Fol. Sennae, Frct. Anisi, Frct. Foeniculi, Herb. Artemisiae, Herb. Ericae, Herb. Lycopodii, Herb. Millefolii, Lichen islandicus, Lignum Santali, Rad. Althaeae — Heilkräuter-Tabletten gegen Leberleiden (KRÄUTERHAUS METTLER, Speicher) enthielt Herba Absinthii (od. — Artemisiae), Fol. Menthae u. Fol. Verbasci, daneben noch Droge mit Geh. an Oxymethylanthrachinonderivv. Alkaloide nicht nachweisbar. - Hawuto (Haarwuchsmittel) (,,Hawuto"-Generalvertretung, Bern) enthielt deklarationsgemäß keinen A., ferner keine Alkaloide, wahrscheinlich aber Saponine (positive Schaumprobe). Dunkelbraune trübe Fl. — Blutreinigungs-Tee (Fa. Keller, Locarno): Flos Chamomillac, Fol. Rosmarini, Herba oder Fol. Rubi fruticosi, Fol. oder Herba Juniperi communis, Flos Genistae, Herba Centaurii, Flos Pruni spinosae, Herba Violae tricoloris. — Gicht-Tee (Herst. ders.): Herba Absinthii, Rad. Liquiritiae, Herba Millefolii, Flos Primulac, Fol. Urticae, Herba Pilosellae, Radix Ononidis u. einige Reiskörner. — Nieren-Tee (Herst. ders.): Fruct. Cynosbati, Flos Pruni spinosae, Rad. Althaeae, Herba Juniperi comm., Rhiz. Graminis, Fol. Salviae, Herba Equiseti, Fol. Betulae, Fol. Vitis idaei. — Epadont (EPA, EINHEITSPREIS A.-G.) enthielt ca. 40% CaCO<sub>3</sub>, Verunreinigungen Mg, Fe, Cl, SO<sub>4</sub>, PO<sub>4</sub>), ca. 10% Glycerin, W. u. äther. Öle, nach dem Geruch hauptsächlich Pfefferminzöl. — Kropf-Tabletten (Joh. Künzle, Kräuterzentrale, Floralp, Herisau) enthielten 0,2% organ. gebundenes Jod, während die Anpreisung Jod-Freiheit erwarten ließ. — Mittel No. III "Schumacher" (Medizin- und Naturheilinstitut H. Schumacher, Niederurnen, Glarus) gegen Schlaflosigkeit, bestand aus 0,45 g Diäthylbarbitursäure je Pulver. — Fucusol (F. Sarazin, Apoth., Paris) enthielten 0,02% organ. gebundenes Jod. Deklariert: Trockenextrakt aus Fucus vesiculosus 0,15; do. aus Fucus serratus 0,05; Seignette-Salz 0,05 je Pille von 0,5 g. — Geheimmittel ORVOSS fl. (Hugo Wöllner, "Institut-Paradies", Herisau) gegen stockende Periode war eine stark trübe, braungelbe Fl., die als sehr feines Pulver pflanzliche Elemente enthielt (Kolatur eines Tecabsudes?), Oxymethylanthrachinone nachweisbar. — Geheimmittel: Weißes Pulver (K. Malzacher, Naturarzt, Herisau) bestand lediglich aus NaHCO<sub>3</sub>. — Geheimmittel: Tabletten (Herst. ders.) enthielten Phenyleinchoninsäure. — UHO-Spezial-Kropfkur (U. Ottinger, Pharm. Spezz. Teufen): Kapseln mit einem grauschwarzen Pulver, die je 0,002 g Jod enthalten, das ganz überwiegend aus anorgan. J besteht (0,23% von 0,25% Gesamtjod). J ist in der "konfusen" Deklaration nicht aufgeführt. (Pharmac. Acta Helvetiae 11. 367—78. 26/12. 1936.)

S. M. Bolotnikow und S. W. Ssowa, Verwendung von Indicatorpapieren an Stelle von Lackmuspapier in der pharmazeutischen Praxis. Zur genaueren Charakterisierung des Aciditätsgrades von pharmazeut. Präpp. schlagen die Vff. vor, die Angabe der Rk. gegen Lackmus durch Benutzung eines Satzes von 6 Indicatoren zu ersetzen; es wird dadurch das saure u. alkal. Gebiet in je drei Untergebiete unterteilt; als Indicatoren werden Dimethylgelb, Bromphenolblau, Methylrot (saures Gebiet), Alizarinrot, Phenolphthalein u. Alizaringelb (alkal. Gebiet) vorgeschlagen. (Pharmaz. J. [ukrain.: Farmazewtitschnii Shurnal] 9. Nr. 2. 21—27. 1936. Charkow, Ukrain. Inst. d. experim. Pharmazic.)

E. S. Škwirskaja, Bestimmung der Jodzahl im wässerigen Medium. Die von Fialkow (C. 1927. I. 2252. 1928. I. 271) beschriebene Meth. der JZ.-Best. in wss. Lsg. wird unter Veränderung verschiedener Faktoren geprüft. Zur Erhaltung positiver Ergebnisse ist es notwendig, eine 0,5- oder 1-n. J-Lsg. mit dem Mol.-Verhältnis J<sub>2</sub> zu KJ = 1:1 in einem Überschuß von 100% zu nehmen; die Dauer der J<sub>2</sub>-Einw. soll für nichttrocknende Öle 4 Stdn., für halbtrocknende Öle u. Fette 12—18 Stdn. betragen. Genaue Analysenvorschrift im Original. (Pharmaz. J. [ukrain.: Farmazewtitschnii Shurnal] 9. Nr. 2. 38—42. 1936. Kiew, Pharm. Inst.)

Dragutin Barković, Nachweis von Kotarnin in Kotarninchlorid und anderen pharmazeutischen Präparaten. Zum Nachweis von Kotarnin werden 0,05 g Kotarninchlorid in 5 ccm W. gelöst u. mit 2—3 ccm 15% ig. NaOH 1 Min. gekocht. Die Lsg. färbt sich orange unter Abscheidung eines amorphen Nd., der anfangs weiß, dann gelb bis braun wird; gleichzeitig entwickelt sich ein eigenartiger Geruch. Empfindlichkeit: 20 y in 1 ccm, Grenzkonz. 1:50 000. In gleicher Weise läßt sich Kotarnin in Kotarninphthalat u. in anderen Präpp. nachweisen. (III Kongres slovenskih Aptekara u Jugoslaviji 1935. 252—58.)

M. Tropp und P. Kraisman, Colorimetrische Bestimmung von Adrenalin in Arzneimittelgemischen. Zur quantitativen, colorimetr. Best. von Adrenalin für sich u. in Arzneigemischen wird auf Grund von Verss. die Benutzung von K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> in Pufferlsgg. ausgewählt. Die Verss. ergaben, daß zur Erhöhung der Beständigkeit von Adrenalinlsgg., die Novocain enthalten, ein Zusatz von Hyposulfit empfohlen werden kann; trockene Gemische von Adrenalin u. Novocain (Tabletten) sind sehr beständig. (Pharmaz. J. [ukrain.: Farmazewtitschnii Shurnal] 9. Nr. 2. 27—33. 1936. Charkow. Ukrain. Inst. d. experim. Pharmazie.)

H. Penau und J. Guilbert, Bestimmung des Lipasegehaltes des offizinellen Pankreatins. Auf Grund früherer Arbeiten (vgl. C. 1936. I. 2760) wurde folgende Best. Meth. der lipolyt. Kraft des Pankreatins ausgearbeitet: Die durch Pankreatin in gepufferter, mit Agar-Agar versetzter Lsg. aus Tributyrin freigemachte Buttersäure wird ausgeäthert u. titriert. (J. Pharmac. Chim. [8] 25 (129). 5—17. 1/1. 1937.) GORB.

Paul Hartmann A.-G., Heidenheim/Brenz, Stark saugendes und absorbierendes Verbandmaterial durch Tränken mit der wss. Lsg. eines Alkalisilicates, der eine Säure bis zur wenigstens annähernd neutralen Rk. zugesetzt ist. (Schwz. P. 185 779 vom 31/8. 1935, ausg. 2/11. 1936.)

Henry V. Lucas, übert. von: Edward Fetter und Florence Kemler, Baltimore, Md., V. St. A., Antiseptische Binde aus unvulkanisiertem Kautschuk, der als Antiseptikum Oxychinolin enthält. (A. P. 2064 898 vom 21/2. 1936, ausg. 22/12. 1936.)

ALTIETER.

Clarence K. Reiman, Newton, Mass., V. St. A., Desinfizierte Monatsbinden, die je Binde 2—3 grains reines Ca(OCl), eingebettet enthalten, wobei 2—5 g Silicagel zugemischt sein können. (A. P. 2066 946 vom 8/3. 1934, ausg. 5/1. 1937.) ALTPETER.

Sharp & Dohne Inc., V. St. A., Medizinische Kapseln, die krystallin. Hexyl-

Sharp & Dohme Inc., V. St. A., Medizinische Kapseln, die krystallin. Hexylresorcin enthalten, wobei dieses zunächst durch eine Stärkeschicht von der Gelatinekapsel getrennt u. luftfrei eingeschlossen ist. — 8 Zeichnungen. (F. P. 806 497 vom
8/5. 1936, ausg. 17/12. 1936. A. Priorr. 8. u. 10/5. 1935.)

ALTPETER.

Karl Jülicher, Duisberg, Herstellung von β-Chlorisopropylamin (I). Man erhitzt 1000 g Isopropylamin zum Sieden (28—30°) u. leitet in die Fl. in raschem Strom 1017 g Cl<sub>2</sub> ein. Bei der Vakuumdest. erhält man 1455 g I. Erhöht man die Cl-Menge, so entsteht Dichlorisopropylamin. I hat baktericide Eigg. (E. P. 445 206 vom 10/10. 1934, ausg. 7/5. 1936.)

Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin, Herstellung organischer Quecksilberterbindungen. Man läßt Hg-Salze (Hg-Acetat, -Chlorid u. -Sulfat) auf ungesätt. organ. Verbb., die eine Äthylenverb. enthalten (Äthylen, Propylen u. Cyclohexen), in Ggw. von Oxoverbb., die in Orthoform oder als Halbacetale vorliegen (Chromal-, Bromal-u. Chloralhydraten) einwirken. Hg-Acetat kann man auch mit einer Olefinverb. in Ggw. von Chloral u. aliphat. Hydroxylverbb. in Rk. bringen. Beispiel: 41,3 g Chloralhydrat werden nach Zusatz von 15,9 g Hg-Acetat durch leichtes Erwärmen verflüssigt. In die Schmelze wird Äthylen eingeleitet. Die Aufnahme von 1,4 g Äthylen erfolgt in ca. 35 Minuten. Das Rk.-Prod. ist ein glycerinartiges Öl. (Jug. P. 12616 vom 26/9. 1935, ausg. 1/10. 1936. D. Prior. 29/9. 1934.)

Winthrop Chemical Co., Inc., New York, V. St. A., übert. von: Max Bockmühl, Walter Persch und Gustav Ehrhart, Frankfurt a. M.-Höchst, Wismutverbindungen der hydroaromatischen Endomethylenbenzoesäuren. Hydroaromat. Endomethylenbenzoesäuren, z. B. Camphenilansäure (I), Isocamphenilansäure, Endomethylen-2,5-63-tetrahydro-6-methylbenzoesäure u. Camphancarbonsäure, werden in Form ihrer Alkalisalze mit Salzen des Bi zu den entsprechenden Bi-Verbb. umgesetzt. Diese sind wertvolle Heilmittel. — Z. B. werden 51 I mit 12 NaOH in 150 W. gelöst. Die Lsg. wird dann mit einer Lsg. von 48,5 Bi-Nitrat (kryst.) in 150 ccm Glycerin u. 300 W. gemischt. Der weiße Nd. wird mit W. gewaschen u. getrocknet. Er stellt das Bi-Salz der I, enthaltend 29,7% Bi, lösl. in CHCl3, Bzl., Ä. u. Ölen, dar. (A. P. 2058 403 vom 7/11. 1933, ausg. 27/10. 1936. D. Prior. 8/11. 1932.)

\* American Research Products Inc., Minneapolis, Minn., übert. von: August J. Pacini und Benjamin L. Maizel, Chicago, Ill., V. St. A., Antirachitisch wirksame Stoffe. (Vgl. auch A. P. 2015 282; C. 1936. I. 113.) Ergosterin wird im Vakuum über seinen F. erhitzt; die Dämpfe werden einer elektrodenlosen ultravioletten Bestrahlung unterworfen. (Can. P. 359 707 vom 3/12. 1934, ausg. 11/8. 1936.) ALTPETER.

Ozren Stefanović, Semlin, Jugoslawien, Herstellung eines in Lipoiden löslichen Stoffes mit baktericider Wirkung. Aus Ölen, wie Oleum jecoris aselli, Öl von der Art Flacourtiacee (z. B. Chaulmoogra, Hydnocarpus, Taraktogenos kurcii king usw.), Ol Achiot, Dilo, Margosa usw. werden entsprechende hochmolekulare Alkohole gewonnen. Dies geschieht mittels Verseifung der Öle, worauf die entsprechenden Säuren in Ester (Äthylester) übergeführt werden. Die gewonnenen Alkohole werden dann mit  $P_2O_5$  in die betreffenden Ester übergeführt, u. diese werden zweckmäßigerweise in wss. Lsg. verwendet. Die gewonnenen Ester wirken in vitro u. bes. in vivo gegen säurefeste Bakterien wie auch gegen andere Arten pathogener Bakterien baktericid; sie zeigen in den üblichen Dosen keine Nebenwrkg. u. sind mehr oder weniger atoxisch. (Jug. P. 12 733 vom 27/2. 1936, ausg. 1/1. 1937.)

(Jug. P. 12 733 vom 27/2. 1936, ausg. 1/1. 1937.)

Bayer-Semesan Co., New York, N. Y., übert. von: Max Engelmann, Wilmington, Del., V. St. A., Dispergiermittel für Desinfektionsmittel oder Insekticide, bestehend aus Harzseifen, z. B. 250 (Teilen) Harz u. 750 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder 250 Harz u. 700 trockenem Na-Silicat oder 300 Harz u. 700 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. 200 Ca(OH)<sub>2</sub>. Auch Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> oder Ba(OH)<sub>2</sub>

+  $\rm K_2SO_4$  oder  $\rm Ca(OH)_2$  + NaF-Gemische sind verwendbar. Die Prodd. werden den Desinfektionsmitteln usw. zu 2— $10^{\rm o}/_{\rm o}$  zugemischt. (A. P. 2052170 vom 13/4. 1931, ausg. 25/8. 1936.)

## G. Analyse. Laboratorium.

H. Pecheux, Thermoelektrische Elemente. Beschreibung u. Vgl. der Eigg. der am meisten benutzten Thermoelemente. (Rev. gen. Sci. pures appl. 48. 17—22. 15/1. 1937.)

GOTTFRIED.

L. Palfray, Spezialapparatur zur katalytischen Hydrierung unter erhöhtem Druck. (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. II. 746—49. 1935. — C. 1936. II. 506.) ECKSTEIN.

P. A. Thiessen und K. Herrmann, Die Herstellung höchstgereinigten, elektrolytfreien Leitfähigkeitswassers. Aus n. "Leitfähigkeitswasser" mit einer Leitfähigkeit von 1,5—2·10<sup>-6</sup> Ω<sup>-1</sup> kann man höchstgereinigtes W. mit 6,5—8·10<sup>-8</sup> Ω<sup>-1</sup> gewinnen, wenn man (unter Verwendung sorgfältig mit CrO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gereinigter, tagelang gewässerter u. ausgedämpfter Geräte) das W. 20—30 Stdn. lang in einem Jenaer Glaskolben bei 80—90° durch hochgereinigten N<sub>2</sub>-Strom von CO<sub>2</sub> u. NH<sub>3</sub> befreit, dann in einen Quarzglaskolben drückt u. aus diesem (immer noch im N<sub>2</sub>-Strom) unter Erwärmen des Kolbenhalses mit einer elektr. Heizwicklung (um Kriechen des W. zu verhindern) durch einen angeschmolzenen Quarzglaskühler in die Leitfähigkeitszelle oder das Vorratsgefäß destilliert. Eine Verbesserung kann noch durch Einbau einer Quarzglas-Dest.-Stufe zwischen den beiden Kolben erzielt werden. (Chem. Fabrik 10. 18. 6/1. 1937. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie.)

I. Polevoy, Ein Wärmeausdehnungsmesser. Es wird ein Wärmeausdehnungsmesser beschrieben, der eine Empfindlichkeit von 4  $\mu$  pro Ohm hat bei einem Gesamtwiderstand von 40 Ohm u. einer Basis von 50 mm. (Techn. Physics USSR 3. 973—81. 1936. Leningrad, Inst. of Structures.)

Edouard Rencker, Über die Anwendung des dilatometrischen Verfahrens in der Chemie. Vf. gibt die Beschreibung eines in Anlehnung an das Modell von Chevenard konstruierten Dilatometers, das bereits zu mehreren Unterss. diente (vgl. C. 1936. I. 2798. 1935. I. 1172). Es wird bes. darauf hingewiesen, daß zur Unters. chem. Vorgänge, bei denen Gase entwickelt werden, das Dilatometer mehr als bisher verwendet werden sollte. Als Beispiel wird die Entwässerung des MnCl. 2 H<sub>2</sub>O nach dem genannten Verf. untersucht. (Bull. Soc. chim. France [5] 3. 978—81. Juni 1936.) Weißer.

Alfred Fink und Philipp Gross, Über eine Mikrozelle zur Messung elektrolytischer Leitfähigkeiten. Vff. beschreiben ein Elektrolytgefäß zur Best. von Leitfähigkeiten. Das Gefäß hat einen Inhalt von nur 0,45 ccm u. soll in Fällen Verwendung finden, bei denen nur sehr geringe Substanzmengen zur Verfügung stehen, z. B. Präpp. mit Deuteriumgeh. oder Lsgg. in schwerem Wasser. Die Genauigkeit der Messungen mit der Zelle wird von den Vff. mit 0,3% angegeben. Abschließend wird über eine mit der Zelle ausgeführte Meßreihe berichtet: es wird die Äquivalentleitfähigkeit von Salzsäure u. Perchlorsäure in Gemischen von schwerem u. leichtem W. gemessen. (Mikrochemie 18 (N. F. 12). 169—74. 1935. Wien, Univ. 1. Chem. Labor.) REUSSE.

F. E. Bartell, Em einfacher und billiger Elektrodialysator. Beschreibung u. Abbildung. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 8. 247. 15/7. 1936. Ann Arbor, Univ. of Michigan.)

J. J. Bikerman, Über die Methode der wandernden Grenzflächen zur Messung der Elektrophorese. Zur Verbesserung der bekannten Methoden, bei denen die Grenzfläche Sol-Elektrolyt beobachtet wird, schlägt Vf. vor, die Grenzfläche zwischen zwei Solen ähnlicher Natur, aber verschied. Farbe, bzw. Refraktion usw., zu betrachten. Solche Unterss. sind z. B. an dem Syst. As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + HgS; As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> angestellt worden u. ergaben zuverlässige Resultate. (Trans. Faraday Soc. 32. 1648—52. Nov. 1936. Manchester, Thomas Graham Coll. Res. Labor.)

Harold A. Abramson, Laurence S. Moyer und Andr. Voet, Eine vertikale Mikroelektrophoresezelle mit nichtpolarisierbaren Elektroden. Es wird eine neue, aus einem Stück bestehende senkrechte Glaselektrophoresekammer beschrieben, u. ihre Vorteile für bes. Unterss. — Beobachtung großer Teilchen, bei der sonst Sedimentation stört;—diskutiert. (J. Amer. chem. Soc. 58. 2362—64. Dez. 1936. Long Island, Cold Spring Harbor.)

Hermann Behnken, Über die Genauigkeit der Eichung von Röntgendosismessern. Absol. Messungen der Röntgenstrahlendosis u. Eichung von Dosismessern in internationalen "Röntgen" (r) sind mit einer Genauigkeit von etwa 1% og ausführbar, relative Messungen mit entsprechend größerer Genauigkeit. Eine Steigerung der Genauigkeit ist zwar denkbar, bietet aber wegen der Schweidlerschen Schwankungen keinen Gewinn. Auch ein prakt. Bedürfnis liegt dafür nicht vor. (Physik. Z. 37. 878—81. 15/12. 1936. Berlin-Charlottenburg, Phys.-Techn. Reichsanstalt.)

V. Veksler und B. Isayev, Intensitätsmessungen von Röntgenstrahlen mit einem proportionalen Verstärker. Es wird eine Anordnung zur Intensitätsmessung von Röntgenstrahlen kurz beschrieben, die offenbar einer Zählkammereinrichtung ähnlich ist. Die Kammer besteht aus Al u. hat 17 mm Durchmesser u. 150 mm Länge. Sie ist mit einem X-Kr-Gemisch gefüllt (660 mm Hg-Druck) u. wird auf ein bes. stabilisiertes, negatives Potential aufgeladen. Die Entladungsströme, die mit einem Spiegelgalvanometer gemessen werden, erreichen die Größe von 10-6 Amp. Es werden einige Anwendungsbeispiele gezeigt. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 1936. III. 369—70. Moskau, Röntgen-Labor., All-Union. Inst. d. Elektr. Ing.)

S. Oberto, Registrierapparate mit phosphorescierenden Schirmen. Das Ablesen von Registrierapp., hauptsächlich solchen, die eine Anzahl verschied. Messungen anzeigen, wird erleichtert durch einen schmalen Lichtstrahl, der mittels eines mit dem Zeiger des App. fest verbundenen Spiegels durch eine geeignete Linse auf einen Leuchtschirm geworfen wird. Er hinterläßt eine ungefähr 1 Min. lang sichtbare Leuchtspur, die, bei geeigneter Eichung des Schirmes, eine genauere Ablesung zuläßt als die Stellung des Zeigers selbst. (Industria [Milano] 50. 373—74. Nov. 1936.) CONSOLATI.

A. I. Danilenko und M. N. Djatschenko, Über die Arbeit des Flüssigkeitsfunkenzählers. Es wird ein modifizierter Greinacher-Fl.-Funkenzähler (vgl. C. 1935.
II. 1219) für  $\alpha$ -,  $\beta$ - u.  $\gamma$ -, sowie UV-Strahlen mit ruhender Fl.-Oberfläche u. gesondertem
Ausgleich des verdampfenden W. beschrieben. (Physik. J. Ser. A. J. exp. theoret.
Physik [russ.: Fisitscheski Shurnal. Ser. A. Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi
Fisiki] 6. 365—67. 1936.)

M. Hormisdas, Ein neues Colorimeter für Serienbestimmungen. Das Gerät stellt eine Abänderung des bekannten Colorimeters mit NESSLERschen Röhren u. dem zwei Spiegel enthaltenden Colorimeterkopf dar. In einem Metallbehälter stehen aufrecht 8 NESSLERsche Röhren, unter ihnen befindet sich unter 45° geneigt ein Spiegel, der das Licht von 6 Glühlampen durch die Zylinder leitet. Der Colorimeterkopf ist auf einer Schiene beweglich, er enthält in einem NESSLERschen Zylinder die Lsg., deren Geh. zu bestimmen ist. Die Analysenlsg. kann dann mit sämtlichen 8 Standardlsgg. verglichen werden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 202. 1925—27. 8/6. 1936.) WINKL.

A. Winkel und G. Proske, Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XXXIII. Anwendungsmöglichkeiten der polarographischen Methode im Laboratorium. Vff. setzen sich für die Einführung der polarograph. Meth. ein, u. zwar bes. zum Studium von Rk.-Abläufen u. der Konst., während vor einer Überschätzung der Meth. für analyt. Zwecke gewarnt wird. Im einzelnen wird die Grundlage des Verf., die Wrkg.-Weise u. der Aufbau des Polarographen, die Auswertung der erhaltenen Polarogramme u. die Anwendung des polarograph. Verf. kurz beschrieben. (Angew. Chem. 50. 18—25. 2/1. 1937. Berlin-Dahlem, K.-W.-Inst.)

Wilhelm Staronka, Eine Vorrichtung, welche die Gegenwart von Kohlenoxyd in Luft anzeigt. Beschreibung einer billigen Vorr., welche durch ein Klingelzeichen die Ggw. von  $0.05^{\circ}/_{0}$  CO in Luft anzeigt. In einer thermoisolierten Kammer wird ständig ein Luftstrom durch ein Thermoskop durchgeleitet. Im unteren Teil des App. ist eine Glühbirne montiert zum Erhitzen des App. Im oberen Teil befindet sich das Thermoskop. Der eine Arm des Thermoskopes enthält die katalyt. M., der andere eine inerte Substanz. Im mittleren Teil des Thermoskops sind 2 Pt-Drähte in das Glas eingeschmolzen, das Thermoskop ist unten mit Hg oder einer Elektrolytlsg. gefüllt. Von den Pt-Drähten geht die Leitung zur Alarmvorr. (Klingel). Das CO wird am Kontakt des Thermoskops zu CO<sub>2</sub> oxydiert; durch die dabei entstehende Druckdifferenz in beiden Armen des Thermoskops wird die leitende Fl. an den höher eingeschmolzenen Pt-Draht gedrückt, wodurch die Alarmvorr. eingeschaltet wird. (Gaz i Woda 16. 276—78. 1936.)

A. Sieverts und K. Rehm, Der Gasrestnachweis für Blausäure. Der amtlich vorgeschriebene Gasrestnachweis für HCN mit Benzidin-Kupferacetat ist in ziemlich weiten

Grenzen von den Vers.-Bedingungen unabhängig. Wichtig ist, daß der Farbton nach der Probe sofort ermittelt wird. (Angew. Chem. 50. 88—89. 16/1. 1937. Jena.) Schuster.

#### a) Elemente und anorganische Verbindungen.

Antonino Giacalone und Francesco Russo, Über die Mitfällung des Eisensulfats mit Bariumsulfat und über die Mittel zu ihrer Verhütung. Die Mitfällung des  $Fe_2(SO_4)_3$  mit BaSO<sub>4</sub> folgt dem allg. Gesetz des Mitreißens:  $y=K\cdot x^1/n$ ; y= mitgerissene Menge in mg pro g Nd., x= Konz. des mitgerissenen Salzes in der Ausgangslsg., K ist bei n=2 konstant bis zu FeCl<sub>3</sub>-Konzz. von  $4^0/_0$  in der Lösung. — Als Maßnahme zur Verhütung des Mitreißens wird zunächst die Fällung des BaSO<sub>4</sub> in der Kälte untersucht, die jedoch gerade die entgegengesetzte Wrkg. hat, da in der Kälte mehr Fe-Salz mitgerissen wird als in der Wärme. Ein wirksames Mittel ist dagegen (wenigstens bei FeCl<sub>3</sub>-Konzz. bis  $1^0/_0$ ) der Zusatz von  $1,5^0/_0$ ig. NH<sub>4</sub>SCN-Lsg. in schwachem Überschuß FeCl<sub>3</sub>-Konzz. bis  $1^0/_0$ ) der Zusatz von  $1,5^0/_0$ ig. NH<sub>4</sub>SCN-Lsg. in schwachem Überschuß Red. von Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> zu FeSO<sub>4</sub>. Bei diesem Verf. wird in der nachfolgenden Fällung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fast vollkommen reines BaSO<sub>4</sub> erhalten. (Gazz. chim. ital. 66. 631—38. Sept. 1936. Palermo, Univ., Inst. f. allg. Chemic.)

Sept. 1936. Palermo, Univ., Inst. f. allg. Chemic.)

R. K. MÜLLER.

Paolo Agostini und Tullia Baldazzi, Über den Magnesiumverlust bet der systematischen qualitativen Analyse. Durch systemat. Unterss. wird gezeigt, daß bei der Fällung von Al(OH)<sub>3</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub> u. Cr(OH)<sub>3</sub> ein Verlust an Mg¨ entsteht, der am größten (ca. 80%) bei Al(OH)<sub>3</sub>, am geringsten bei Fällung von Fe(OH)<sub>3</sub> ist u. mit zunehmender Konz. an NH<sub>4</sub>Cl abnimmt. Bei Fällung der Erdalkalicarbonate geht ebenfalls Mg verloren, etwa gleichviel bei CaCO<sub>3</sub> u. bei BaCO<sub>3</sub>; auch hier geht der Verlust mit steigender NH<sub>4</sub>Cl-Konz. zurück, die Ggw. größerer Mengen an NH<sub>4</sub>Cl wirkt allerdings einer vollständigen Fällung der Carbonate entgegen. (Ann. Chim. applicata 26. 427—30. Sept. 1936. Rom, Univ., Chem. Inst.)

R. K. MÜLLER.

A. R. Striganow, Quantitative Spektralanalyse von Aluminium und seinen Legierungen. Inhaltlich ident. mit den früher referierten Arbeiten (C. 1936. I. 3724; 1937. I. 1740). (Light Metals [russ.: Legkije Metally] 5. Nr. 7. 20—28. Juli 1936.)

v. FÜNER.

John R. Caldwell und Harvey V. Moyer, Der Gebrauch von Crotonaldehyd zur Herabsetzung der Mitfällung von Zink auf Kupfersulfid. Es wurde gefunden, daß, wenn man Cu in Ggw. von Zn als Sulfid fällt, ein kleiner Zusatz von Crotonaldehyd das gleichzeitige Mitausfallen von Zn weitgehend herabsetzt. (J. Amer. chem. Soc. 59. 90—92. Jan. 1937. Columbus, O., Univ., Dep. of Chem.)

GOTTFRIED.

W. W. Nedler, Spektralanalyse von Erzgold. Kurze Wiedergabe der C. 1936. II. 2950 referierten Arbeit. (Soviet Gold Min. Ind. [russ.: Ssowjetskaja Solotopromyschlennost] 1936. Nr. 10. 54—55. Okt.) v. FÜNER.

#### c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Hugh Ramage, Analyse von Geweben auf Metallgehalt. Für die übliche spektrograph. Analyse, z. B. von Leber. Milz u. Herz werden Metallspuren (Alkalien, Mg, Zn, Mn, Ni usw.) durch Übergießen mit n. HCl bei Zimmertemp. in 18—24 Stdn. zusammen mit nur wenig organ. Stoffen ausgezogen. Der Auszug wird dann heiß mit HNO3 oxydiert u. in schwach salzsaurer Lsg. nacheinander mit H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>-Acetat nach Oxydation des Fe, H<sub>2</sub>S in essigsaurer Lsg. u. nach Zugabe von HCl mit K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> behandelt. Arbeitsvorschrift im Original. Das Verf. zeigt, wie an Schafslebern gefunden wurde, Spuren von Metallen (Cu, Ag, Pb, Fe, Zn, Cd, Mn, Ni, Co, Cs) wesentlich zuverlässiger an als mittels der üblichen Veraschung. (Nature [London] 138. 762—63. 31/10. 1936. Norwich, 5 Carrow Hill.)

G. Kornblum, Über die Möglichkeit der Bestimmung der Glycyrrhicinsäure auf potentiometrischem Wege. Angaben über Vork., chem. u. physikal. Eigg. von Glycyrrhizinsäure u. der bisher üblichen Best.-Methoden nach BERTOLS, PICHARD u. CORMINBOEUF. (Annales Zymol. [2] 3. 195—200. Dez. 1936.)

SCHINDLER.

H. Patzsch, Zum Nachweis verholzter Pflanzenbestandteile. Das von VON SCHICKH (C. 1936. II. 827) empfohlene 2,6-Diaminopyridin hat gegenüber Phloroglucin-HCl keine Vorteile. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 78. 3. 7/1. 1937. Osnabrück, Wehrkreissanitätspark 6.)

GORBAUCH.

Angelo Castiglioni, Bestimmung des Nicotins in Gegenwart von Pyridin. Die Meth. besteht in der Fällung des Nicotins als Pikrat. Das Pyridin fällt nicht mit Pikrinsäure, wenn die Lsg. nicht mehr als 1% Pyridin enthält, u. die Fl. auf ein pH von etwa 6,8

(Neutralrot als Indicator muß gerade rot sein) eingestellt ist. Die Fällung ist noch quantitativ (nach 5 Stdn. bei 0°), wenn das Mischungsverhältnis Nicotin/Pyridin = 1:20 ist, darüber hinaus nicht mehr. Auf 5 ccm der entsprechend verd. wss. Lsg. verwendet man 75 ccm 0,25°/oig. Pikrinsäurelösung. (Atti Congr. naz. Chim. pura appl. 5. II. 727—30. 1936. Turin.)

Marjorie Bick, Bemerkungen über die Bestimmung von Proteinen in Lösungen. Bei der quantitativen Best. von Proteinen in Lsgg. in Anwesenheit von Ammoniumsulfat werden weder nach KJELDAHL, noch durch die Meth. der Hitzekoagulation nach Hopkins zufriedenstellende Ergebnisse erhalten. Es wurde nun gefunden, daß Proteine durch Formaldehyd vollständig denaturiert werden, ohne daß ein Teil davon die Eig. zeigt, sich am isoelektr. Punkt wieder zu lösen. Es wurde daher die Hitzekoagulation verschied. Proteine (Eieralbumin, Edestin, Hämoglobin u. Serumalbumin) in Ggw. von Formaldehyd in Hinsicht auf Auswertung für quantitative Best. untersucht. Dabei zeigte sich, daß der so erhältliche Nd. unlösl. in W. ist u. daß ferner eine etwaige Absorption oder Bindung von Formaldehyd die Gewichtsverhältnisse nicht beeinflußt. Der Zusatz von  $0.2^{0}/_{0}$  Ammoniumsulfat erwies sich jedoch als notwendig. Ausführung der Bestimmung: 10 ccm der zu untersuchenden Proteinlsg. mit 30 ccm W. verd., hierzu kommen 0,5 ccm 40% ig., wss. Formaldehyd u. 0,2 ccm gesätt. (NH4) SO4-Lösung. Das Gemisch wird 1/2 Stde. auf dem W.-Bade erhitzt. Der Nd. wird auf einem Goochfilter (Asbestfilterpapier) gesammelt, mit 300 ccm W., dann mit A. gewaschen, bis zum konstanten Gewicht getrocknet u. gewogen. Der Vorteil des Verf. liegt u. a. in der nur 2-std. Durchführungsdauer. Auf den bes. Wert des Verf. für Reihenverss. wird hingewiesen. (Austral. J. exp. Biol. med. Sci. 14. 305-06. Dez. 1936. Melbourne, WALTER u. ELIZA HALL Inst.)

#### d) Medizinische und toxikologische Analyse.

H. K. Murer, Bestimmung des Calciums im Serum. An Stelle des zeitraubenden Auswaschens des Ca-Oxalat-Nd. schlägt Vf. vor, das gebildete Ca-Oxalat auf dem Filter in heißer n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu lösen u. dann mit eingestellter KMnO<sub>4</sub> zu titrieren. Es wurden mit der Meth. gute Werte erzielt. (Ind. Engng. Chem., Ahalyt. Edit. 9. 27. 15/1. 1937. Pullman, Washington Agr. Exp. Station.)

BAERTICH.

L. Jendrassik und R. A. Cleghorn, Photometrische Bilirubinbestimmung. wird eine Best.-Meth. angegeben, die unter Verwendung des Pulfrichschen Stufenphotometers den Bilirubingeh. des Blutserums in exakterer Weise als bisher zu bestimmen gestattet u. die auf der Verwendung der Eiweißfällung u. der damit verbundenen Adsorption von Azobilirubin an den Eiweißnd. beruht. — Zur Umwandlung des Bilirubins in Azofarbstoff werden als Katalysator Mischungen von Coffein, Natriumbenzoat u. CH3COONa benutzt. Mittels Kontrollsgg. wird der Einfl. anderer Serumfarbstoffe ausgeschaltet. Zur Abrechnung bräunlicher Azofärbungen wird die Lichtabsorption im grünen u. violetten Licht bestimmt. Das Ergebnis wird aus den Lichtextinktionen graph. oder mittels Formel ermittelt. Das Verf. zeigt bei Mischungen von Seren u. Bilirubinlsgg. genaue Additionswerte; es erlaubt die quantitative Best. des Verhältnisses von direkt u. indirekt reagierendem Bilirubin. Bei der Ausführung werden 2 Rk.-Gemische benutzt: I. (Hauptprobe) = 1 ccm Serum + 1 ccm Coffeinlsg. (30 g Na-Benzoat + 20 g Coffein + 70 ccm W.) + 1 ccm Na-Acetat  $^{3}$ /<sub>4</sub> gesätt. + 1,5 ccm W. + 0,5 ccm Diazomischung (wie üblich). — II. (Kontrolle) = 1 ccm Serum + 1 ccm Coffein + 1 ccm Na-Acetat + 2 ccm Wasser. Die beiden Lsgg. werden im Stufenphotometer in Gefäßen von 1 cm Schichtdicke gegeneinander untersucht u. die Extinktion im Grünlicht (Filter S 53) wie im Violettlicht (Filter S 43) (letztere nach 3-5 Min.) ermittelt. Die Bilirubinkonz. in Milli-% (C) ergibt sieh aus der Gleichung c = 5,62  $E_1^{53}$  — 1,12  $(E_1^{43}$  — s)  $(E_1^{53}$  u.  $E_1^{43}$  = gefundene Extinktionen, s = 0,03 bei Verwendung von einen Reagenzien. (Biochem. Z. 289. 1—14. 21/12. 1936. Fünkirchen [Pécs], Ungarn, Univ.)

L. Jendrassik und R. A. Cleghorn, Verfahren zur photometrischen Bestimmung des Blutbilirubins. (Vgl. vorst. Ref.) (Klin. Wschr. 15. 1922, 26/12, 1936, Ungarn, Funfkirchen [Pecs], Univ.)

Georg Sack, Ein neues Verfahren der quantitativen Veronalbestimmung. Zur Best. des Veronals werden 5 Teile Urin mit 2 Teilen Bleiacetat (30%) u. 1 Teil Essigsäure (10%) versetzt, abfiltriert, 3-mal mit 10% Essigsäure nachgewaschen. Filtrat 4-mal mit je 10—20 ccm Ä. ausgeschüttelt. Ä. durch Lufteinblasen entfernt. Zum wss. Rückstand 5 ccm dest. W. u. 10 ccm K-Bichromat-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. (2 g Bichromat u. 20 ccm

konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 100 ccm W.) zugesetzt. Lsg. <sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stde. auf dem W.-Bade erhitzt. Lsg. etwas abgekühlt, Chromat mit 0,3—0,5 ccm Peroxyd langsam reduziert. Lsg. erneut 4-mal mit je 10—20 ccm Ä. ausgeschüttelt. Ä. u. W. abdestilliert. Rückstand durch aufeinanderfolgendes Lösen in A. u. W. weiter gereinigt. Aus der wss. Lsg. wird das Veronal 4-mal mit je 10—20 ccm Ä. ausgeschüttelt. Die Fehlergrenze der Meth. beträgt 5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 183. 71—76. 20/10. 1936. Freiburg i. B., Univ., Medizin. Klin.)

Günther Anton, Zur Frage der Anwendung von Jodipin-Gummi-arabicum-Schaumölgemischen bei der Bronchographie. Zur Kontrastdarst. der Bronchien im Röntgenbild ist ein Jodipin - Gummi-arabicum - Schaumölgemisch besser geeignet als Injektionen von Jodipin allein. (Dtsch. med. Wschr. 62. 1920—21. 20/11. 1936. München, Standortlazarette I u. II.)

—, Bericht der ständigen Kommission für die biologische Standardisierung. Es werden Arbeitsgebiete der einzelnen Abteilungen besprochen: Hypophyse (Hinterlappen), Arsenobenzol, Digitalis, Insulin, Seren für verschiedenste Zwecke u. Sexualhormone. H. Dale soll untersuchen, ob die Präpp. der Nebennierenrindensubstanz u. hämatopoiet. Präpp. der Leber u. des Magens auf internationalen Einheiten geeicht werden können. In 12 Punkten bringt die zwischenstaatliche Konferenz ihre Vorschläge zur biol. Eichung zum Ausdruck. Insulin: A. Scott stellte 51 g reines kryst. Insulin dar, von dem 1 mg 22 E. entspricht. In Röhrchen, die ungefähr 20 mg Insulin enthalten, wird es bei Ggw. von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zur Konstanz getrocknet u. bei 0° in N<sub>2</sub>-Atmosphäre aufbewahrt, für Nordamerika im Insulinausschuß der Univ. Toronto, Kanada, u. für die übrige Welt im National-Institute for Medical Research Hampstead, Londres. (Bull. trimestr. Organisat. Hyg. 1936. Sond.-Nr. 623—40. Nov. Genf.) Kanitz.

Willi Kordatzki, Solln b. München, Bestimmung des Säuregrades nach der Kompensationsmethode mit unmittelbarer Temp.-Korrektur nach Patent 638 903, bei welcher die von dem Potentialgefälldraht abgegriffene, der Meßspannung gleiche Kompensationsspannung von einem in ph-Einheiten geeichten Instrument angezeigt wird, dad. gek., daß zwecks Herst. der für jede bestimmte Temp. festliegenden Beziehung zwischen der vom Potentialgefälldraht abgegriffenen Spannung u. der zugehörigen Anzeige an der ph-Eichskala das Meßinstrument, welches eine verstellbare Nulleinstellung besitzt, mit verschied. Nullpunktsmarken für verschied. zugehörige Tempp. versehen ist u. daß das Meßinstrument mit verstellbaren Vor- oder Parallelwiderständen ausgestattet ist, bei deren Einstellung auf bestimmte Ohmwerte die ph-Ableseskala des Meßinstrumentes für bestimmte Tempp. gültig ist, welche den genannten Ohmwerten jeweils zugeordnet sind. — Zeichnung. (D. R. P. 640 601 Kl. 42 l vom 31/1. 1935, ausg. 11/1. 1937. Zus. zu D. R. P. 638 903; C. 1937. I. 1492.) M. F. MÜLLER.

# H. Angewandte Chemie.

# I. Allgemeine chemische Technologie.

Siegfried Kiesskalt, Verfahrenstechnik. Neuland für den Ingenieur. (Rundschau techn. Arb. 17. Nr. 3. 1—2. 20/1. 1937. Frankfurt a. M./Höchst.) SKALIKS.

W. Lehmann, Säurepumpen mit Gummiauskleidung. (Vgl. C. 1936. II. 2186.) Die früher beschriebenen stopfbuchsenlosen Pumpen können auch unter Ausführung einzelner Teile ganz in Gummi oder "Buna" hergestellt werden. Eine Pumpe für die Förderung von verd. HCl wird näher beschrieben. (Chem. Fabrik 10. 17—18. 6/1. 1937. Berlin.)

R. K. MÜLLER.

T. G. Rochow und C. W. Mason, Das Brechen von Emulsionen durch Ausfrieren. Der Mechanismus des Brechens von Emulsionen durch Gefrieren wird in mkr. Untersverfolgt. Vff. untersuchen Öl-in-W.-Emulsionen ohne Zusatz eines Emulgiermittels u. Emulsionen mit Seifen. Beim Ausfrieren von Eis sammeln sich die Öltröpfehen vor den wachsenden Krystallen, gleichzeitig werden wasserlösl. Bestandteile konz. u. können evtl. ausfallen (wie z. B. Seife). Beim Zusammendrängen der Öltröpfehen werden diese abgeplattet, die sie umgebenden Membranen gespannt u. dünner, es bildet sich eine Doppelschicht aus, schließlich verschwindet die Membran, die die Oltröpfehen trennt, u. diese fließen zusammen. Die Zerstörung der plast. Membran u. nicht das bloße Ausfrieren der kontinuierlichen Phase wird somit als eigentliche Ursache

des Brechens der Emulsion angesehen. (Ind. Engng. Chem. 28. 1296—1300. Nov. 1936. Ithaca, N. Y., Cornell-Univ.)

R. K. MÜLLER.

W. Mehner, Gasausscheidung als Ursache des Filtereffektes. Die Abweichungen vom Poiseuilleschen Gesetz, die beim Filtrieren von Fll. ohne feste Verunreinigungen durch poröse Filtermittel beobachtet werden u. die sich im Sinne einer scheinbaren Verstopfung des Filters auswirken ("Filtereffekt"), werden damit erklärt, daß aus der Fl. Gase ausgeschieden werden, die den Widerstand des Filtermittels erhöhen. Diese Annahme wird gestützt durch Verss., in denen bei gleichbleibendem treibendem Druckunterschied die Filtration unter verschied. absol. Drucken vorgenommen wird; hierbei zeigt die Durchlässigkeit eine Abnahme mit fallendem absol. Druck, also mit zunehmender Möglichkeit der Bldg. von Gasblasen. Vf. gibt Berechnungen über den örtlichen Verlauf des Strömungszustandes. Die Gasbläschen entstehen an der gekrümmten Oberfläche des Filtermittels. Um sie loszureißen, bedarf es eines Arbeitsaufwandes. Bei der Unterdruckfiltration wird die größte Durchlässigkeit nicht durch das größte Druckgefälle, also bei niedrigstem Absolutdruck, erreicht, sondern in einem Gebiet mittleren Unterdrucks. Der Filtereffekt wird bei der Filterung von Aceton nur beobachtet, wenn mit Unterdruck filtriert wird, dagegen nicht bei Filterung mit Überdruck. An einer stark gekrümmten Oberfläche scheiden sich die Gasblasen wesentlich leichter aus als an ebenen Wänden. Vor der Filterung entgaste Fll. zeigen auch bei Unterdruckfilterung einen erheblich schwächeren Filtereffekt. — Bei der industriellen Filterung spielen die Verhältnisse im Kuchen eine bes. Rolle; Gasausscheidung im Filtermittel hat hier geringeren Einfl. als solche im Kuchen; zweckmäßig wird man für jede gashaltige Trübe nach Möglichkeit Druckfilter verwenden, bei langsam filternden Trüben besser Fl.-Druck als Gasdruck; auch vorherige Entgasung der Trübe mittels Unterdruck kann die Filterzeit verkürzen. (Chem. Fabrik 10. 2-9. 6/1. 1937. Karlsruhe, Techn. Hochsch., Inst. f. App.-Bau.) R. K. MÜLLER.

Chesman A. Lee, Kondensator für Dampfdestillation. Formelhafte Ableitung der für die Dampfdest. organ. Fll. mit hohem Kp. benötigten Kondensatoroberfläche. (Chem. metallurg. Engng. 43. 372—73. Juli 1936.)

DREWS.

Emil Kirschbaum und C. A. Andrews, Über den Wirkungsgrad von Rektifizier-kolonnenböden. (Vgl. C. 1936. I. 2984.) Bei der Best. des Wrkg.-Grades von Rektifizierböden ist zu berücksichtigen, daß die Geschwindigkeit der Veränderung in der Fl.-Konz., während sie über den Boden fließt, ihrerseits sich ändert, u. zwar in dem Sinne, daß der größere Teil der sich verflüchtigenden Fraktion zu Beginn der Strömung über den Boden entfernt wird. Unterss. an A.-W.-Gemischen verschied. Zus. lassen erkennen, daß die Annahme eines lincaren Verlaufs des Gradienten der Entfernung der flüchtigen Anteile falsch ist. Die mittlere Konz. der Fl. ist nicht das arithmet. Mittel aus den beim Eintritt u. Austritt bestimmten Konzentrationen. Die tatsächliche mittlere Konz. kann aus der planimetr. ausgewerteten Kurve der Veränderung der Konzentrationen. Während des Durchgangs ermittelt u. der Berechnung des Wrkg.-Grades zugrunde gelegt werden. (J. Instn. Petrol. Technologists 22. 803—20. 2 Tafeln. Dez. 1936. Karlsruhe, Techn. Hochsch., Inst. f. App.-Bau.)

J. H. Brunklaus, Kühlen. Grundlegende Behandlung folgender Fragen: Welche Wärmemengen müssen bei Kühl- u. Kondensationsvorgängen abgeführt werden? Welche Mittel gibt es dazu außer Absorptions- u. Kompressionskühlmaschinen? Ist die wissenschaftliche Berechnung von Kühlern auf Grund von Erfahrungswerten möglich? (Gas ['s-Gravenhage] 57. 2—7. 17—28. 15/1. 1937.) SCHUSTER.

O. Fuchs, Extraktion von Flüssigkeiten und Dämpfen mit Flüssigkeiten. Zusammenfassende Darst.: Besonderheiten u. Vorteile der Extraktionsverff.; Parkt.

O. Fuchs, Extraktion von Flüssigkeiten und Dämpfen mit Flüssigkeiten. Zusammenfassende Darst.: Besonderheiten u. Vorteile der Extraktionsverff.; prakt. Beispiele: EDELEANU-Verf., Duo-Solverf., Entfernung der Phenole aus Kokereiabwässern, Gewinnung konz. Essigsäure aus Holzessig; wirtschaftlicher Vgl. der Verf.-Ziele; techn. App. für kontinuierlichen Betrieb; Berechnung der Extraktionsapp.; Bedeutung der systemat. Durchforschung. (Chem. Fabrik 9. 457—62. 14/10. 1936. Darmstadt, Techn. Hochsch.)

K. A. Varteressian und M. R. Fenske, Die Extraktion von Flüssigkeiten mit Flüssigkeiten. Exakte quantitative Beziehungen. (Vgl. C. 1936. II. 2762.) Auf Grund von Stoffbilanzen stellen Vff. für die verschied. Extraktionsverff. (ein- u. mehrstufig, Gleich- u. Gegenstrom) mathemat. Beziehungen auf, die eine graph. Lsg. des Gegenstromverf. im rechtwinkligen Koordinatensyst. auf Grund der in Dreieckdiagrammen niedergelegten Gleichgewichts- u. Betriebsdaten ermöglichen. Das Verf. wird an dem tern. Syst. Chlf.-W.-Essigsäure erläutert. Auch die Anreicherung bzw. Erschöpfung

im Rückfluß wird durch Gleichungen erfaßt, die sich auf dem Verhältnis der Konzz. an selektiv stärker u. schwächer lösl. Komponente u. dem Verhältnis der Verteilungskonstanten aufbauen. Auf Grund der graph. dargestellten Befunde ist ersichtlich, daß die Gegenstromextraktion keineswegs immer der Gleichstromextraktion überlegen ist. (Ind. Engng. Chem. 28. 1353—60. Nov. 1936. State College, Pa.) R. K. Mü.

W. Rjabuchin, Der Einfluß der Bedingungen des Absorptionsprozesses auf die Ausbeute und die Verluste an Lösungsmittel. Aus der Praxis mitgeteilte Erfahrungen über den Einfl. der Konz. des Lösungsmitteldampfes in der Luft, der Kontaktdauer u. der Menge u. Reinheit des Kresols auf die Vollständigkeit der Absorption des Lösungsmitteldampfes. (Z. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] 13. 992—95. Aug. 1936.)

Edgar Weinberger, Prag, Dialysierverfahren. Der Dialysierfl. wird ein auf den durch Dialyse zu entfernenden Stoff adsorbierend wirkendes oder mit ihm reagierendes Mittel zugesetzt, um Rückdiffusionen zu verhüten. Z. B. unterstützt man die Diffusion von  $\rm H_2SO_4$  aus einer aus  $\rm Al_2(SO_4)_3$  gewonnenen kolloidalen  $\rm Al(OH)_3$ -Lsg. durch Zusatz von BaCO<sub>3</sub> zum Dialysierwasser. (E. P. 452 000 vom 21/1. 1936, ausg. 10/9. 1936. Tsehechosl. Prior. 22/1. 1935.)

Erik Rotheim, Oslo, Norwegen, Behandeln von Farben, Lacken, Polier-, Insektenvertilgungsmitteln o. dgl. Prodd., die feste oder fl. KW-stoffe oder in diesen lösl. feste oder fl. Stoffe anderer Art enthalten, um sie zum Versprühen unter Benutzung gasförmiger KW-stoffe als Druckmittel geeignet zu machen, dad. gek., daß im Material KW-stoffe oder KW-stoffgemische mit einem unter —20° liegenden Kp. gelöst werden, u. zwar in einer Menge, die zur Sättigung des Materials unter einem Druck von mehreren Atmosphären bei gewöhnlicher Temp. ausreichend ist. — Geeignete KW-stoffgemische sind Propylen u. Isobutan; Butan u. Äthan; Erdgasfraktionen mit einem Kp. zwischen —20 u. —70°; Blaugas oder Fraktionen davon; Propan u. CH<sub>3</sub>Cl; Äthan u. Dimethyläther; Isobutan, Methylnitrit u. Äthan; Äthan, Propylen, Isobutan u. CH<sub>3</sub>Cl. — Beispiele: Insektenvertilgungsmittel aus 69,5 (%) Petroleum, 0,5 Pyrethrumextrakt u. 30 Propan. — Celluloselack: 70 Nitrocelluloselsg. in Amylacetat (mit 15%) Nitrocellulose), 20 Propan u. 10 CH<sub>4</sub>. (N. P. 56 490 vom 31/1. 1932, ausg. 7/12. Drews.

Siemens-Lurgie-Cottrell, Elektrofilter-Gesellschaft m. b. H. für Forschung und Patentverwertung, Berlin-Siemensstadt (Erfinder: Paul Achenbach, Frankfurt a. M., Deutschland). Verfahren zur Vorbehandlung von feste oder flüssige Schwebekörper enthaltenden Gasen oder Gasgemischen vor der elektrischen Abscheidung der Schwebekörper, dad. gek., daß die Schwebeteilchen durch eine Ionenquelle mit der einen Polarität aufgeladen u. daß anschließend daran dampf- oder nebelförmige Ladungsträger der anderen Polarität in das Gas eingetragen werden, derart, daß die Teilchen nicht nur elektr. neutralisiert sondern auch durch Anlagerung der Dampf- oder Nebelteilchen im Vol vergrößerte ohne Beeinträchtigung oder Zerstörung ihrer Schwebefähigkeit in den Abscheider gelangen. Unteransprüche. (D. R. P. 634 327 Kl. 12c vom 2/11. 1932, ausg. 24/8. 1936.)

Walter L. Fleisher, New York, N. Y., V. St. A., Gasreinigung. Als Füllkörper werden nichthygroskop. Stoffe, z. B. Glas u. dgl. in solcher Form verwendet, daß die über sie im Gleichstrom zu der zu behandelnden Luft strömende Waschfl. auf der Oberfläche der Füllkörper einen dünnen Film bildet, wodurch eine Agglomeration der abzusetzenden Verunreinigungen stattfindet. Die zeitweilige Reinigung der Füllkörper erfolgt mit seifigem Ammoniakwasser. (A. P. 2054 809 vom 28/2. 1935, ausg. 22/9. 1936.)

Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: William Learmonth, Nortonon-Tees, England, Gasreinigung. Zum Entfernen von SO<sub>2</sub> u. festen Bestandteilen aus
Gasen, bes. Rauchgasen wird eine alkal. Lsg., z. B. Kalkmilch verwendet, die im Kreislauf über den Scrubber geführt wird, während ein geringer Teil derselben abgezweigt
u. vor dem Wiedereintritt in den Scrubber über ein Absitzbecken zum Ausscheiden
der Niederschläge geführt wird. (A. P. 2056 429 vom 21/6. 1934, ausg. 6/10. 1936.
E. Prior. 21/6. 1933.)

E. WOLFF.

Kelvinator Corp., übert. von: Burton E. Tiffany, Detroit, Mich., V. St. A., Külteübertragungsmittel, bestehend aus einer 17—25% jeg. Lsg. von C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH in W., gegebenenfalls unter Zusatz von ½10-2/10% eines Alkalichromats als Korrosionsschutzmittel. (A. P. 2058 924 vom 28/9. 1934, ausg. 27/10. 1936.)

E. Wolff.

Texaco Salt Products Co., New York, N. Y., übert. von: Theodore W. Langer, Tulsa, Okl., V. St. A., Krystallisation. Zur Herst. von MgSO<sub>4</sub>-Krystallen werden zunächst aus der übersättigten Lsg. durch Krystallisation in der Ruhe Nadelkrystalle gewonnen, die dann mit einer untersättigten MgSO4-Lsg. unter ständiger Bewegung u. Kühlung, beispielsweise durch Einführen von kalter Luft gemischt werden, so daß gleichmäßige, große Krystalle entstehen. (A. P. 2045301 vom 23/6.1934, ausg. 23/6. 1936.)

Texaco Salt Products Co., New York, N. Y., übert. von: Theodore W. Langer, Clarence E. Mc Bride, Russell J. Carlson, Mac Stow und Frederick B. Clardy, Tulsa, Okla., V. St. A., Krystallisation. Zur Gewinnung gleichmäßiger, großer MgSO<sub>4</sub>-Krystalle aus der übersättigten heißen Lsg. wird in bestimmten Zeitabständen ein dünner W.-Film auf die Oberfläche der Lsg. aufgespritzt, um eine Übersättigung u. Bldg. unerwünschter Krystalle auf der Oberfläche der Lsg. zu verhindern. (A. P. 2045 302 vom 23/6. 1934, ausg. 23/6. 1936.) E. WOLFF.

N. V. Octrooien Maatschappij "Activit", Holland, Durchführung von Reaktionen mit Elektrolyten. Es sollen als Ionenaustauscher Prodd. verwendet werden, die durch Einw. von wasserentziehenden Chemikalien auf organ. C-haltiges Material entstanden sind. Das Verf. dient z. B. zum Entfernen von Spuren von Fe, Cu u. anderen Metallionen aus Glucosesirup, zum Entfernen von Mn oder NaCl aus W., zur Umsetzung von CuSO<sub>4</sub> mit 2 NaCl in CuCl<sub>2</sub> u. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, zur Gewinnung von J aus Brunnenwässern, von Milchsäure aus Calciumlactatisgg. oder zur Konz. von NiSO<sub>4</sub>-Lösungen. (F. P. 805 092 vom 31/3. 1936, ausg. 10/11. 1936. Holl. Prior. 2/4. 1935.) HORN.

Blaw-Knox Co., übert. von: Willard P. Chandler Ir., Pittsburgh, Pa., V. St. A., Behandeln von Gasen mit Flüssigkeiten. Um für die Durchführung chem. Rkk. für Absorptionsvorgänge u. dgl. eine innige Berührung von Fl. u. Gas zu bewirken, wird unter Kreislauf eines Teiles der Fl. in zwei Stufen gearbeitet, indem die Fl. in einem senkrecht stehenden zylindr. Rohr durch das Gas hochgerissen u. dabei fein zerstäubt, worauf das zerstäubte Gas-Fl.-Gemisch durch eine großoberflächige Füllkörperschicht im Gegenstrom mit fein verteilter Fl. zusammengebracht wird. (A. P. 2055 336

vom 20/8. 1934, ausg. 22/9. 1936.)

Non-Poisonous Gas Holding Comp. Ltd., Vaduz, Liechtenstein, Herstellung eines ungiftigen Schutzgases für industrielle Zwecke durch Verbrennung kohlenstoffhaltiger Gase oder anderer kohlenstoffhaltiger Brennstoffe mit Luft, gek. durch eine derartige Verbrennung, daß die Summe von  $\overline{
m H}_2$  u. CO im Brenngas prakt. dem erforderlichen Endwasserstoffgeh. des zu gewinnendem Schutzgases entspricht u. daß das im Brenngas enthaltene CO mittels Dampf in CO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub> übergeführt wird. Der erforderliche Dampf wird durch Einführen von W. in das durch die Teilverbrennung mit Luft erhitzte Brenngas erzeugt. Das Verf. kann auf kohlenstoffhaltige Gase, die keinen H<sub>2</sub> oder nur geringe Mengen davon enthalten, angewandt werden. (E. P. 456 873 vom 7/4. 1936, ausg. 17/12. 1936. Oe. Prior. 29/1. 1936.)

Edouard Ledoux, Séchage des produits hygroscopiques; absorption de la vapeur d'eau. Paris-

Liége: Béranger. 1937. (VIII—93 S.) 8°.

J. F. van Oss, Warenkennis en technologie. Amsterdam: Keesing. 1937. 8°. — 8. Vruchten, genotmiddelen, specerijen, alkaloiden, actherische olien. (V—122 S.) fl. 2.50.

Annusire des produits chimiques, produits pharmaceutiques, droguerie, couleurs. 1936, XI. année. Bruxelles: G. Tacoen. 1936. (VIII—48—32—8—24—160 S.) 16°. 20 fr.

### II. Feuerschutz. Rettungswesen.

E. C. Williams, Explosionen von Äthern. In Ergänzung eines Berichtes von MORGAN u. PICKARD (C. 1936. II. 831) über die Explosion bei der Dest. von Diisopropyläther berichtet Vf. über eigene Erfahrungen auf diesem Gebiet. Hiernach bilden alle von ihm untersuchten Äther beim Lagern Peroxyde u. können beim Destillieren explodieren, so u. a. Athyl-tert.-butyläther, Athyl-tert.-amyläther u. Diisopropyläther. Ohne Gefahr können auch nach längerer Lagerung dest. werden Methyl-tert.-butyl-, Methyl-tert.-amyl- u. Methyl-tert.-hexyläther. Die Geschwindigkeit der Peroxydbldg. ist verschieden u. scheint von den Lagerbedingungen abzuhängen. Es wird weiter kurz berichtet über die Best. der Peroxyde u. über die Verhütung der Peroxydbldg. beim Lagern durch Zugabe von Stoffen, die Oxydation verhindern z. B. Diphenylamin, \alpha- u. \beta-Naphthol, Hydrochinon u. a. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. 580-81. 17/7. 1936. Emeryville, Cal., Shell Development Co.)

GOTTFRIED.

XIX. 1.

Institut für Memische Technologie der Techn. Hochschule und Uninersität Prastau

Karl Döring, Erfahrungen und Lehren für das Bauwesen aus der Explosion vom 21. September 1921 in Oppau. Vf. beschreibt einige Wirkungen des durch die Explosion verursachten Luftdruckstoßes. Für die Fortpflanzung der Erschütterung des Bodens ist das Grundwasser von bes. Bedeutung. Einen wesentlichen Anteil an den Zerstörungen hat auch der auf die Explosion bzw. den Luftstoß folgende, zum Explosionsherd gerichtete "Luftsog" u. evtl. die aufeinanderfolgende Einw. von Luftstoß u. Luftsog. Bei Ziegelmauerwerk u. bes. Stampfbeton bewirken die Erschütterungen starke Rißbldg., daneben kann seitlich wirkender Erddruck von Einfl. sein; Vf. empfiehlt die Anwendung einer kreuzweise angeordneten Bewehrung. Vf. erörtert den Einfl. der Bauweise usw. von Gebäuden auf ihre Festigkeit bei Explosionen u. zieht Schlußfolgerungen für die Ausführung von Eisenbeton-, Eisen- u. Holzbauten. (Chem. Fabrik 10. 19—22. 6/1. 1937. Ludwigshafen a. Rh., I. G. Farbenindustrie Akt-Ges.)

Albert Kaufmann, Die Faserstoffe für Atemschutzfilter. Wirkungsweise und Verbesserungsmöglichkeiten. Vf. erörtert die physikal. Eigg. von Staubteilehen u. Fasern für Staubfilter in ihrer Bedeutung für die Abscheidung u. berichtet über eine Verbesserung der Bindefähigkeit von Fasern für bestimmte Staubarten durch Überziehen mit einem geeigneten Öl. (Z. Ver. dtsch. Ing. 80. 593—99. Mai 1936. Essen.) MIELENZ.

L. Metz, Die Wirksamkeit wässeriger Salzlösungen als Mittel zur Feuerbekämpfung. Bei vergleichenden Löschverss. an Stapeln von Fichtenholz haben sich nur Lsgg. von (NH<sub>1</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl u. CaCl<sub>2</sub> wirksamer als W. erwiesen, während die Lsgg. von 6 anderen Salzen mehr oder weniger unwirksam waren, darunter auch (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>· Lösung. Auch beim Löschen von Brandsätzen zeigen Lsgg. von CaCl<sub>2</sub> u. von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub>· eine gewisse Überlegenheit gegenüber Wasser. Als Löschmittel im üblichen Sinne sind die Salzlsgg. nicht aufzufassen. (Gasschutz u. Luftschutz 6. 260—66. Okt. 1936. Berlin.)

Luigi Carella, Igiene del lavoro nei climi caldi dell' Africa Orientale. Manuale pratico per l'operaio italiano. Bari: Laterza e Polo. 1936. (109 S.) 16°. L. 5.

### III. Elektrotechnik.

C. L. Dawes und Reuben Reiter, Elektrische Charakteristiken von Hängeisolatoren. Unters. der elektr. Eigg. von Porzellanisolatoren u. solchen aus Pyrexglas 776 in bezug auf Beeinflussung durch Feuchtigkeit u. Coronaentladungen. Es wird ein üblicher Typ eines Hängeisolators in Scheibenform geprüft u. zunächst ein formal gleiches elektr. Schema aus Kondensatoren u. Widerständen aufgestellt. Die Kapazitäten entsprechen denjenigen zwischen den beiden metall. Enden des Isolators, sowie den durch Feuchtigkeit oder sonstwie erzeugten leitenden Stellen ("Inseln"), die Widerstände sind diese Inseln selbst. Der Oberflächenwiderstand steht in umgekehrter Proportionalität zur Feuchtigkeitsbelegung der Oberfläche. Bei einer bestimmten Spannung ändert sich das Isolationsvermögen des Isolators mit der Zeit (verursacht durch Joulesche Wärme u. Inseln). Es kommen Zu- u. Abnahmen des Widerstandes vor. Coronaentladungen führen zur Bldg. von Säurendd. aus den Gasen der Umgebung im Verein mit Feuchtigkeit, außerdem zu Schichten zerstäubten Metalles. Temp-Effekte wirken nur mittelbar durch Beeinflussung der Feuchtigkeitsschichten auf die Isolationsfähigkeit. Für die einzelnen Vorgänge werden Daten in Form von Kurven gebracht, außerdem Mikrophotographien von Oberflächenniederschlägen. (Electr. Engng. 56. 59-66. Jan. 1937.) REUSSE.

George Singer, Absorption von Röntgenstrahlen durch Bleigläser und Bleibariumgläser. (J. Res. Nat. Bur. Standards 16. 233—51. März 1936. — C. 1936. II. 3575.)

Georges-Albert Boutry, Ein neuer Photozellentyp. Die gebräuchlichen Vakuumphotozellen besitzen keine genaue Proportionalität zwischen Beleuchtungsstärke u. Photostrom. Die Ursachen dafür sind: 1. Die hohe Beschleunigungsspannung (40 bis 400 V), die leicht zu Stoßionisation mit den Gasresten der Zelle führt, 2. der Einfler nicht vollständig isolierenden Glaswände, 3. die kleine Oberfläche der Anode u. die damit im Zusammenhang stehende Feldverzerrung, 4. die Instabilität des Photostromes durch ungenügende Isolation der Elektroden. Der Vf. vermeidet bei der Konstruktion seiner Röhren diese Fehlerquellen weitgehend. Es wird als Kathode eine runde Silberplatte verwendet, die von einem Schutzring umgeben ist (Ag). Beide

werden mit der photoclektr. wirksamen Substanz (K) bedeckt. Die Anode besteht aus einem feinen Netz von W-Fäden u. befindet sich nahe der Kathode. Die ganze Anordnung wirkt wie ein Kondensator von kleiner Kapazität. Das Glasgefäß wird — zur Beseitigung von Wandeinflüssen — sehr groß gewählt. Es tritt die Sättigung des Photostromes bereits bei Spannungen von 3—4 V ein. Messungen über den Zusammenhang zwischen Beleuchtungsstärke u. Photostrom werden nicht mitgeteilt, jedoch werden derartige Messungen an empfindlicheren Kathoden in Aussicht gestellt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 204. 120—22. 11/1. 1937.)

BRUNKE.

Fritz Hochwald, Berlin, Verhinderung der Gasentwicklung bei der Ladung von Zellen oder Akkumulatoren. Entspricht F. P. 787 099; C. 1936. I. 1673. Es sind zwei Beispiele für die Zus. des Elektrolyten angegeben: 1. 160 (g) Al<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>, das 48 Stdn. in Luft getrocknet ist, 250 ZnBr<sub>2</sub>, 0,5 Ammoniumvanadat, das vorher in einem W.-Bad mit ganz geringem Zusatz von ZnBr<sub>2</sub> behandelt worden ist, u. 7,5 gepulvertes KClO<sub>3</sub>; 2. 100 ZnBr<sub>2</sub> u. 30 MnO<sub>2</sub>, das durch Fällung eines zweiwertigen Mn-Salzes mit KMnO<sub>4</sub> u. Luftrocknung gewonnen worden ist. (E. P. 457 806 vom 6/6. 1935, ausg. 31/12. 1936.)

Porzellanfabrik Kahla, Thüringen, Vakaumdichte Einschmelzung elektrischer Leiter durch eine Wand von anorgan. Isoliermaterial, bes. durch keram. Stoffe. Auf einen keram. Träger wird eine als Leiter dienende Metallschicht, z. B. Ag oder Pt, aufgebrannt u. dieser Träger mittels einer Glas- oder Emailzwischenschicht in die Wand eingeschmolzen. Die Zwischenschicht hat einen um 10—40°/<sub>0</sub> kleineren Ausdehnungskoeff, als der Träger u. die Wand, u. besteht z. B. aus Glas folgender Zus.: 5 (°/<sub>0</sub>) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 12 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 71,95 SiO<sub>2</sub>, 11 Na<sub>2</sub>O, 0,05 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (E. P. 454 318 vom 27/12. 1934, ausg. 29/10. 1936. D. Prior. 27/12. 1933.)

Franz Skaupy, Berlin, Leuchtkörper für elektrische Glühlampen mit einem Leiter mit rohrförmigem Querschnitt aus den üblichen Leuchtkörpersubstanzen, wie W, u. einem Kern aus schwer schm. Oxyden, Carbiden, Nitriden, z. B. ZrO<sub>2</sub> oder ThO<sub>2</sub>, mit einem dünnen Überzug aus Wolfram. — Die Leuchtkörper sind leicht u. genügend steif. (D. R. P. 640 403 Kl. 21f vom 14/11. 1931, ausg. 4/1. 1937.)

ROEDER.

Hygrade Sylvania Corp., Salem, übert. von: Laurence Burns, Revere, Mass., V. St. A., Leuchtröhre zum Aussenden von bes. grünen u. gelben Strahlen, mit einer Füllung von Hg, das im Betriebe verdampft ist, bei einem Druck von 300—3000 mm. Eine äußere Glashülle, welche die infraroten u. UV-Strahlen zwecks Wärmekonservierung der Röhre absorbiert, besteht aus Borosilicatglas mit Fe-Oxyd. Auch die Oxyde von Be, Mg, Ca, Zn, Sr, Cd u. Ba kommen in Betracht. (A. P. 2 061 892 vom 20/12. 1934, ausg. 24/11. 1936.)

Robert E. Barclay, Chicago, Ill., V. St. A., Leuchtröhre und Elektrode dafür. Leuchtröhren werden oft unbrauchbar, da die Gasfüllung von den Elektroden im Betrieb absorbiert wird. Dies wird bei Elektroden aus einer Legierung von Cu-Si-Mn, bes. in der Zus. 95,74°/<sub>0</sub> Cu, 3,06°/<sub>0</sub> Si, 1,2°/<sub>0</sub> Mn, vermieden. Röhren mit Ne, Kr oder Hg, sogar solche mit chem. akt. CO<sub>2</sub>-Füllung, haben fast unbegrenzte Lebensdauer. CO<sub>2</sub> gibt ein angenehmes blaues Licht. Die Elektroden können vorher aktiviert werden; z. B. durch abwechselndes Eintauchen in eine Lsg. von Butylderivv., z. B. Butylalkohol oder -acetat, in Cellulosenitrat u. nachfolgendes Trocknen. (A. P. 2062 959 vom 23/10. 1931, ausg. 1/12. 1936.)

Soc. An. pour les Applications de l'Electricité et des Gaz Rares, Etabl. Claude Paz & Silva (Erfinder: André Claude), Paris, Elektrode für Leuchtröhren. Um der Zerstäubung der Elektroden vorzubeugen, sind diese als Hohlkörper ausgebildet, die auf ihrem akt. Teil mit einer Substanz, z. B. einem Alkali- oder Erdalkalimetall oder einem emittierenden Oxyd, bedeckt sind, die einen kleineren Kathodenfall gibt als das eigentliche Elektrodenmaterial. Die Gasfüllung besteht aus wenigstens einem Edelgas mit Zusatz von Metalldampf, bei weniger als 5 mm Druck. (Aust. P. 24 599/1935 vom 25/9. 1935, ausg. 22/10. 1936.)

British Thomson-Houston Co. Ltd., London, Elektroden für Entladungsgefäße, z. B. Hg-Dampfgleichrichter. Um die Elektroden u. Gitter aus ganz reinem Graphit zu erhalten, werden diese Teile als Anoden in einem Elektrolysebad behandelt, bis die Verunreinigungen, bes. Verbb. von Alkalien u. Erdalkalien, zumindest aus der Oberfläche der Teile, entfernt sind. Als Elektrolyt wird Salzsäure benutzt, die zweckmäßig angewärmt wird. In manchen Fällen ist eine Nachbehandlung in einem

schwächeren Elektrolysebad empfehlenswert. (E. P. 455 256 vom 8/11. 1935, ausg. 12/11. 1936. D. Prior. 8/11. 1934.)

ROEDER.

Heintz & Kaufman Ltd., San Francisco, übert. von: William W. Eitel und Jack McCullough, San Bruno, Cal., V. St. A., Herstellung von Elektroden für Entladungsröhren. Die Elektroden werden aus Ta hergestellt u. in die Röhre eingebaut. Nach Entgasung bei vermindertem Druck wird ein H<sub>2</sub>-haltiges Gas oder ein KW-stoff, z. B. Acetylen, eingelassen u. die Röhre durch Stromdurchgang oder durch Wirbelströme erhitzt. Hierbei nehmen die Elektroden H<sub>2</sub> auf, wodurch sie gehärtet werden, u. halten das Gas auch im Betrieb fest. Gleichzeitig wird der Glühfaden durch Carbonisierung aktiviert. Das eingelassene Gas wird dann entfernt. (A. P. 2061759 vom 7/11. 1933, ausg. 24/11. 1936.)

Sirian Lamp Co., Newark, N. J., übert. von: Chester H. Braselton, New York, V. St. A., Kurzwellenlampe für therapeut. u. photochem. Zwecke. Die stromführenden Elektroden bestehen aus einem schraubenförmig gewickelten Draht aus W, Mo, Ni-Cr oder Ta, der mit emittierender Substanz bedeckt ist. Die Gasfüllung besteht aus einem inerten Gas, welches bei Ionisierung eine nahe dem Violett liegende Strahlung abgibt, z. B. Ar mit Ne u. He, etwa im Verhältnis Ar 100 mm, Ne 10 mm, He 5 mm, mit Zusatz von Hg-Dampf. Weitere Zusätze von Cs u. Ca erhöhen die Leitfähigkeit des Gases. (A. P. 2007 920 vom 7/12. 1931, ausg. 9/7. 1935.)

Sirian Lamp Co., Newark, N. J., übert. von: Chester H. Braselton, New York, V. St. A., Hochspannungsstrahler mit in einer Glashülle befindlichem, wendelförmigem, mit emittierender Substanz bedecktem Draht. Zur Aktivierung wird der Draht mit einer Mischung von 40 g BaCO<sub>3</sub>, 40 g CaCO<sub>3</sub>, 8 g BaNO<sub>3</sub> u. mit in Amylacetat aufgelöster Nitrocellulose als Bindemittel bedeckt. Während der Evakuierung wird die Lampe im Ofen auf ca. 400° u. gleichzeitig der Draht durch Stromdurchgang auf ca. 600° erhitzt. Dies wird fortgesetzt, bis im Hochspannungsfeld keine Fluorescenz in der Röhre mehr auftritt, also bei ca. 0,5 µ Gasdruck. Es folgt eine weitere Erhitzung auf 800 u. 1200°, wonach die Pumpe abgenommen u. ½ mm Ne eingelassen wird. Jetzt wird die Entladung eingeleitet; erfüllt sie die ganze Röhre, dann ist die Formierung des Drahtse beendet. Die Röhre wird nun mit dem Betriebsgas gefüllt, z. B. 50 mm Ne u. 150 mm Ar. Auch andere einatomige Gase, wie Kr u. He, oder Metalldämpfe, wie Hg u. Cs, können verwendet werden. (A. P. 2007 922 vom 22/8. 1930, ausg. 9/7. 1935.) Roeder. Sirian Lamp Co., Newark, N. J., übert. von: Chester H. Braselton, New York,

Sirian Lamp Co., Newark, N. J., übert. von: Chester H. Braselton, New York, V. St. A., Entladungslampe. Die Aktivierung des Drahtes geschieht gemäß A. P. 2 007 922 (vorst. Ref.). Die Einführung der Metalldämpfe geschieht in der Weise, das cine geringe Menge Salz, z. B. das Chlorid des betreffenden Metalles, zusammen mit Mg oder Ca in eine Kapsel eingeschlossen in die Röhre gebracht wird. Bei Erhitzung verbindet sich das Mg oder Ca mit dem Salz zu MgCl<sub>2</sub> oder CaCl<sub>2</sub>, u. das freie Metall kondensiert auf der Röhrenwand u. verdampft wieder durch Erhitzung im Betrieb. (A. PP. 2 007 923 vom 4/12. 1931, u. 2 007 925 vom 9/10. 1930, beide ausg. 9/7. 1935.) ROEDER.

Sirian Lamp Co., Newark, N. J., übert. von: Samuel Ruben, New Rochelle, N. Y., V. St. A., Kurzwellenlampe. Die Lampe enthält mehrere elektronenemittierende Elemente, die durch kurze Verb.-Stücke aus Ni zusammengehalten werden. Die Entgasung der Röhre geschieht nach A. P. 2 007 922 (vorvorst. Ref.), die Gasfüllung nach A. P. 2 007 923 (vorst. Ref.). Zur Reflexion der Strahlen in einer bestimmten Richtung dient ein an der Innenseite elektrolyt. oxydierter Reflektor aus Al. Hierzu kommt der Reflektor als Anode in ein Bad mit 3°/<sub>0</sub> Borax u. 10°/<sub>0</sub> B(OH)<sub>3</sub>. (A. P. 2 007 924 vom 23/8. 1930, ausg. 9/7. 1935.)

Sirian Lamp Co., Newark, N. J., übert. von: Chester H. Braselton, New York, Langwellenstrahler, z. B. für Infrarotstrahlen, zum Anschluß an n. Spannungen. Der Emissionsdraht u. seine Aktivierung erfolgt nach A. P. 2 007 922 [vgl. oben]. Die Gasfüllung besteht aus 200 mm He. Die Einführung der Metalldämpfe erfolgt nach A. P. 2 007 923 [vgl. oben]. Der Metalldampf in der Nähe des Glühfadens wird ionisiert u. dient neben dem Glühfaden als Strahlungsquelle. Wegen der leitenden Gase empfiehlt sich eine Isolierung der Stützteile. Diese werden hierzu mit einer Paste aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. AlCl<sub>3</sub> u. in einer O<sub>2</sub>-haltigen Atmosphäre erhitzt. Durch Rk. des AlCl<sub>3</sub> mit O<sub>2</sub> bildet sich eine fest haftende Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht. (A. P. 2 007 927 vom 7/12. 1931, ausg. 9/7. 1935.)

Sirian Lamp Co., Newark, N. J., übert. von: Robert Harding jr., Elmsford, N. Y., V. St. A., Entladungslampe. Zwei Entladungselemente, die gemäß A. P. 2007 922 (vgl. oben) aktiviert sind, befinden sich in einem gewissen Abstand von-

einander, über den die Entladung erfolgt. Die Gasfüllung besteht aus Ne mit 50 u. Ar mit 150 mm Druck u. gibt ein intensives, bläulichweißes Licht. (A. P. 2 007 928 vom 17/11. 1930, ausg. 9/7. 1935.)

Sirian Lamp Co., Newark, N. J., übert. von: Chester H. Braselton, New York, V. St. A., Elektrische Strahlungsvorrichtung. Die Strahlungsquelle bildet eine hochaktivierte leitende Schicht eines ionisierten Gases in Verb. mit einem metall. Leiter. Dieser Leiter ist gemäß A. P. 2 007 922 (vgl. oben) ausgebildet u. aktiviert. Die Gasfüllung der Röhre entspricht ebenfalls jenem Patent. Beiderseits an den Leiter anschließend sind mit den offenen Enden dem Leiter zugekehrte Hohlkörper angeordnet, die aus W oder aus Stoffen bestehen, die bei Erhitzung selektiv strahlen, z. B. den Oxyden von Mg, Th, Ce, Y oder deren Mischungen. Die Hülle der Lampe kann aus Glas oder, für UV-Strahlen, aus Quarz oder bestimmten Silicaten bestehen. (A. P. 2007 929 vom 19/8. 1930, ausg. 9/7. 1935.)

Sirian Lamp Co., Newark, N. J., übert. von: Chester H. Braselton, New York, V. St. A., Energiestrahler. Die Aktivierung u. Formierung des strahlenden Körpers erfolgt nach A. P. 2 007 922 (vgl. oben). Die Gasfüllung besteht aus 10—50 mm Ne, 100—150 mm Ar, 1—100 mm Cs, 1—100 mm Hg in verschied. Zus., je nach Bedarf für therapeut. u. photograph. Zwecke. Der Gesamtdruck soll 150—200 mm betragen. (A. P. 2 007 930 vom 19/8. 1930, ausg. 9/7. 1935.)

Sirian Lamp Co., Newark, N. J., übert. von: Samuel Ruben, New Rochelle, N. Y., V. St. A., Strombegrenzer. In einer gasgefüllten Röhre befindet sich ein Stromfaden, der nach A. P. 2 007 922 [vgl. oben] aktiviert u. formiert ist. Die Gasfüllung besteht aus 75% Ar u. 25% Ne mit einem Druck von 200 mm. Etwas Metall wird gemäß A. P. 2 007 923 [vgl. oben] eingebracht. In der Nähe des Stromfadens befindet sich eine oder mehrere geerdete Spitzenelektroden. (A. P. 2 007 932 vom 23/8. 1930, ausg. 9/7. 1935.)

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, Herstellung photoelektrischer Elektroden. In einer inerten Umgebung wird ein Nd. von Ag gebildet, dessen Partikel durch geeignete Wahl von Druck u. Konz. des inerten Gases, z. B. Ar, kleiner als 0,5, vorzugsweise ca. 0,01 Mikron groß sind. Die z. B. durch Kathodenzerstäubung erzeugte Ag-Schicht wird dann ganz oder teilweise oxydiert u. mit einem photoelektr. Metall, wie Cs, überzogen. Die Photozelle besitzt hohe Empfindlichkeit. (E. P. 454 839 vom 20/4. 1936, ausg. 5/11. 1936. D. Prior. 29/7. 1935.) H. Westphal.

Telefunken Ges. für drahtlose Telegraphie m. b. H., Berlin (Erfinder: Fritz Michelssen, Berlin, und Arthur Schleede, Leipzig), Luminescenzschirm für Entladungsröhren, insbesondere Braunsche Röhren, gek. durch Mischungen von reinstem, hellblau leuchtendem ZnS mit andersfarbig leuchtenden Zn-Cd-Sulfiden u. bzw. oder anderen Luminescenzpräparaten. (D. R. P. 640 929 Kl. 57b vom 21/8. 1931, ausg. 15/1. 1937. Zus. zu D. R. P. 622 302; C. 1936. I. 1932.) GROTE.

Farnsworth Television Incorporated, Cal., V. St. A., übert. von: Russel H. Varian, San Francisco, Cal., V. St. A., Fluorescenzschirm. Für Leuchtschirme in Kathodenstrahlröhren verwendet man eine Mischung von reinem ZnS mit Manganzinkborat, das etwa 2,5% MnO enthält. Das Mn-Zn-Borat wird in üblicher Weise durch Erhitzen einer Mischung von ZnO, MnO u. Borsäure bei etwa 800—900% hergestellt. Solche Leuchtschirme leuchten kräftig u. fast weiß. (A. P. 2056545 vom 13/3. 1935, ausg. 6/10. 1936.)

Farnsworth Television, San Francisco, Cal., V. St. A., Fluorescenzmaterial für Braunsche Röhren. Zn wird dest., in HNO<sub>3</sub> gelöst u. mit NH<sub>3</sub> neutralisiert. Das gebildete Zn(OH)<sub>2</sub> wird gefiltert u. gewaschen. Ferner wird aus W-Säure u. NH<sub>3</sub> Ammoniumparawolframat gebildet, dann bis zur Krystallisation gekocht u. die überschüssige Fl. abgegossen. Das gefällte Krystall wird gewaschen u. 4 Stdn. in Königswasser gekocht, dann gefiltert u. gewaschen. Die so gewonnenen Zn(OH)<sub>2</sub> u. W-Säure werden unter Erwärmung zur Rk. gebracht, bis sich Zn-Wolframat bildet. Dies ist chem. außerordentlich rein (0,000 001 Verunreinigungen) u. wird als wss. Suspension in der Röhre aufgebracht. Der Stoff fluoresciert glänzend blau-weiß, hat keine Verzögerung u. verhältnismäßig hohe Ergiebigkeit. (E. P. 456 561 vom 2/3. 1936, ausg. 10/12. 1936. A. Prior. 13/3. 1935.)

Deutsche Edelstahlwerke Akt. Ges., Krefeld (Erfinder: August Rehmann, Berlin-Charlottenburg), Herstellung von Polschuhen für permanente Magnete. Die Polschuhe werden unter Anwendung von Druck fertiggeformt u. gesintert. Die Verb. mit dem Magnetkörper erfolgt entweder durch bes. Sintern oder besser bereits bei

dem zur Herst. der Polschuhe erforderlichen Sintern. Bei dem Zusammensintern dienen als Bindemittel Co-Oxalat, -Acetat oder dgl. Das Verf. ermöglicht die Herst. von Polschuhen gewünschter Abmessungen ohne mechan. Bearbeitung. (D. R. P. 632 946 Kl. 21 g vom 14/10. 1931, ausg. 7/9. 1936.)

H. WESTPHAL.

#### IV. Wasser. Abwasser.

P. Kaschinski und K. Lasarew, Die Analysenergebnisse der dem Chanski- und Gnilojesce (in der Nähe von Jeisk) im Jahre 1932 entnommenen Schlamm- und Soleproben. (Hydrochem. Mater. [russ.: Gidrochimitscheskije Materialy] 9. 51—94.
1936.)
R. K. MÜLLER.

K. Lasarew, Die Radioaktivität der im Jahre 1932 aus dem Gnilojesee entnommenen Schlammproben. (Vgl. vorst. Ref.) Die Radioaktivität des untersuchten Schlammes beträgt in feuchtem Zustand durchschnittlich 0,3, in trockenem Zustand 0,8 Mache-einheiten. (Hydrochem. Mater. [russ.: Gidrochimitscheskije Materialy] 9. 95—101. 1936.)

R. K. MÜLLER.

G. P. Alferjew, Der Chansker Salzsee und seine Vorräte an Heilschlämmen. Der Geh. des in das Asowsche Meer mündenden Sees an Heilschlamm wird auf 7280 cbm oder 10 348 t geschätzt, die Gesamtfläche beträgt 8,5 ha. (Hydrochem. Mater. [russ.: Gidrochimitscheskije Materialy] 9. 102—21. 1 Kartenblatt. 1936.) R. K. MÜLLER.

Gidrochimitscheskije Materialy] 9. 102—21. 1 Kartenblatt. 1936.) R. K. MÜLLER.

J. S. Burksser und M. J. Schapiro, Der Gehalt an Bor in einigen Mineralwässern und Schlämmen der Sowjetunion. Einen größeren Geh. an B finden Vff. in den Schlammvulkanen der Halbinsel Kertsch, von denen jedoch nur einige eine vorteilhafte Ausbeutung erwarten lassen. Die B-haltigen Mineralwässer der Gegend von Melitopol scheinen mit den genannten Schlammvulkanen in Verb. zu stehen. Eine weitere systemat. Unters. des B-Geh. in verschied. Wässern bleibt vorbehalten. (Hydrochem. Mater. [russ.: Gidrochimitscheskije Materialy] 9. 154—63. 1 Tabelle. 1936.) R. K. Mü.

J. D. Gnessin und L. S. Dorossinski, Die Nachforschung nach Bor in den Wässern der Solen und in den Salzablagerungen der Ukraine. In den untersuchten Salzablagerungen u. Gesteinen werden, wenn überhaupt, nur unbedeutende Mengen an B gefunden. Soweit in den untersuchten Wässern B gefunden wird (bis 6,7 mg B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Liter), scheint es aus im Gestein enthaltenen organ. Stoffen zu stammen (Hydrochem. Mater. [russ.: Gidrochimitscheskije Materialy] 9.164—69.1936.) R. K. Mü-

R. L. Patterson, Erfahrungen in Newport Beach, Californien. I. Infiltration in Entwässerungsleitungen. Bericht über das durch Erdbeben verstärkte Eindringen von salzigem Grundwasser in die Kanalisation. (Sewage Works J. 8. 597—99. Juli 1936.)

MANZ.

W. F. Langelier, Die analytische Erfassung der Wasserbehandlung zur Verhinderung der Korrosion. Zur Kennzeichnung der Fähigkeit, einen Kalkschutzbelag zu bilden bzw. aufzulösen, wird die für ein W. mit gegebener Alkalität, Kalk- u. Gesamtsalzgeb. u. Temp. für CaCO<sub>3</sub>-Sättigung erforderliche Wasserstoffionenkonz. aus der Beziehung p<sub>H<sub>S</sub></sub> = (p<sub>K</sub>'<sub>2</sub> - p<sub>K</sub>'<sub>3</sub>) + p<sub>Ca</sub> + p<sub>Alk</sub> berechnet u. die Differenz zwischen dem tatsächlichen p<sub>H</sub> u. dem berechneten p<sub>H<sub>S</sub></sub> als Calciumcarbonatsättigungsindex eingeführt, dessen positives Vorzeichen auf Übersättigung hinweist. (J. Amer. Water Works Ass.
 28. 1500-21. Okt. 1936. Berkeley, Cal., Univ.)
 Manz. Karel Vesely, Anwendung von Blei- und Kupferrohren für innere Kanalisations-

Karel Vesely, Anwendung von Blei- und Kupferrohren für innere Kanalisationsleitungen. Auf Grund der Literaturberichte u. eigener Unterss. sind innen verzinnte Kupferrohre Bleirohren vorzuziehen. (Plyn, Voda zdravotni Technika 16. 281—86. 1936.)

Arnošt Kutal, Aggressivität des Grundwassers und Bodens gegen Eisenkanalisationsrohre. Über die Ursachen der Rohrangriffe durch die Salze des W. u. Bodens u. Korrosionsschutzmaßnahmen. (Plyn, Voda zdravotní Technika 16. 263—65. 1936.) Schönf.

Emil Marek, Einige Beobachtungen über die aggressiven Eigenschaften des Leitungswussers nach Erfahrungen des Analytikers. Allg. über die Wrkg. der Luft, von CO. H.S. u. a. Bestandteilen des W. auf die W.-Leitungen. (Plyn. Voda zdravotni Technika 16. 266—71. 1936.)

R. Strohecker, K. Schilling und E. Budenbender, Über die Grundlagen der Bestimmung der Angriffslust (Aggressivität) von Wässern. Zusammenfassender Bericht über Verss. mit dem Ergebnis, daß Best. der freien HCO<sub>3</sub>' durch Titration Fehler aufweist, die nur auf umständliche Weise auszuschalten sind. Einzelheiten im Original. (Z. Unters. Lebensmittel 72. 299—307. Okt. 1936.)

GROSZFELD.

P. Kaschinski, Über die Schätzung der Richtigkeit der Wasseranalysenresultate unter den Arbeitsbedingungen bei der Feststellung des Wasserkatasters. Bei der Aufnahme von W.-Analysen innerhalb größerer geograph. Bezirke ist Angabe der jeweils vom Untersucher angewandten Meth. u. des geschätzten Fehlers erforderlich. Vf. erläutert die Notwendigkeit dieser Maßnahme u. gibt einige Vorschläge zur prakt. Durchführung. (Hydrochem. Mater. [russ.: Gidrochimitscheskije Materialy] 9. 34—50. 1936.)

P. Kaschinski, Zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an Alkalimetallen im Wasser und in den Wasserauszügen des Bodens und des Seeschlamms. Aus einer größeren Anzahl von Flußwasser- u. Seeschlammanalysen zieht Vf. den Schluß, daß der Alkaligeh., nach der Äquivalentdifferenz berechnet, gegenüber der direkten Best. um durchschnittlich 3% zu niedrig ausfällt, wenn der K-Geh. 10% des Gesamtalkali bzw. des Na nicht übersteigt. Eine direkte Best. ist in den meisten Fällen unnötig, zweckmäßig wird die ersparte Zeit zur Best. beider Alkalimetalle verwendet. (Hydrochem. Mater. [russ.: Gidrochimitscheskije Materialy] 9. 143—53. 1936.)

R. K. MÜLLER.

N. Gussew, Zur Bestimmung der Wasserhärte nach Blacher und zur Bestimmung des Calciums auf Grund der dabei erhaltenen Resultate, sowie des Magnesiums — jedes für sich. Das Härtebest.-Verf. nach Blacher ist auch für sehr hartes W. anwendbar. Der Unterschied gegenüber der gravimetr. Meth. beträgt etwa 0,5 Härtegrade bzw. 2%. Vf. gibt folgende Anweisung: 100 ccm W. werden mit 0,1-n. HCl unter Durchleiten CO<sub>2</sub>-freier Luft gegen Methylrot titriert, dann wird mit 0,1-n. alkoh. KOH gegen Phenolphthalein titriert u. wieder mit HCl bis zur Entfärbung des Phenolphthaleins. Nach Zugabe von 0,1-n. K-Palmitatlsg. wird wieder auf beständige Rosafärbung titriert. Wenn entweder Ca." oder Mg" bekannt ist, kann man aus dem Ergebnis der Best. nach Blacher die andere Komponente berechnen, zweckmäßig die im Überschuß vorliegende Komponente. (Hydrochem. Mater. [russ.: Gidrochimitscheskije Materialy] 9. 25—33. 1936.)

Wilhelm Nümann, Die Leitfähigkeit des Calciumbicarbonates und die Bestimmung der Sulfate und Gesamthärte in natürlichen Gewässern mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit. Die indirekt aus Gesamtleitfähigkeit u. aus der nach Neutralisation mit HCl unter Vgl. mit einer CaCl<sub>2</sub>-Eichkurve bestimmten Restleitfähigkeit berechnete Bicarbonatleitfähigkeit beträgt  $k_{18} \cdot 10^6 = 29,8-28,4$  bei einer Carbonathärte von  $4-12^\circ$ . Bei geringem Cl-Geh. kann die Restleitfähigkeit zur Berechnung von Sulfatgeh. u. Nichtcarbonathärte u. zur Klärung von Fragen der Durchmischung in Seen verwendet werden. (Naturwiss. 24. 693-96. 30/10. 1936. Langenargen a. B., Inst. f. Seenforschung.)

N. Gussew, Zur Bestimmung des Magnesiums in natürlichen Wässern durch Titrieren nach Pfeifer. Für die Meth. von Pfeifer (Z. angew. Chem. 15 [1902]. 199) schlägt Vf. bei Unters. natürlicher Wässer folgende Ausführung vor: In einem 200 bis 250-ccm-Kolben werden 100 ccm des W. mit 0,05-n. HCl neutralisiert unter Verwendung von 5 Tropfen 0,25% ig. Alizarinlsg. als Indicator; Endpunkt: eitronengelbe Färbung, die bei 3—5 Min. Sieden nicht mehr verschwindet. Man bringt in einen 200-ccm-Meßkolben u. setzt titrierte fast gesätt. Ca(OH), Lsg. im Überschuß zu, füllt bis zum Hals mit gekochtem dest. W., stellt 1—2 Stdn. in ein W.-Bad, füllt etwa 5 ccm über den Strich hinaus (bei n. Temp. auf den Strich eingestellt), hebert die über dem Mg(OH), überstehende klare Lsg. ab u. titriert ein aliquotes Vol. mit 0,05-n. HCl. Wichtig für das Gelingen ist, daß der Mg-Geh. in der zu untersuchenden Fl. ca. 10 bis 30 mg beträgt u. an Ca(OH), eine ca. 0,01-n. Konz. eingehalten wird. Ferner ist auf Übereinstimmung des Titers bei Einstellung der Ca(OH), Lsg. u. bei der Mg-Best. zu achten. (Hydrochem. Mater. [russ.: Gidrochimitscheskije Materialy] 9. 17—24. 1936.)

N. Gussew, Zur jodometrischen Bestimmung der Sulfate in den natürlichen Wässern. Vf. schlägt für die jodometr. Best. von SO<sub>4</sub>" in Wässern folgenden Arbeitsgang vor: In einen enghalsigen Kolben (300—400 ccm) bringt man 200 ccm der Probelsg. (mit ca. 0,03—0,05 g SO<sub>4</sub>"), erhitzt zum Sieden, fügt 5 ccm einer wss. Suspension von BaCrO<sub>4</sub> u. tropfenweise 1—1,5 ccm HCl zu, erwärmt 3—5 Min. (bis zu deutlicher Orangefärbung), neutralisiert gegen Lackmuspapier durch tropfenweise Zugabe von NH<sub>4</sub>OH u. bestimmt in der abfiltrierten Lsg. jodometr. CrO<sub>4</sub>". Vf. untersucht die Genauigkeitsgrenzen des Verfahrens. Bei natürlichen Wässern werden leicht etwas zu niedrige Ergebnisse erhalten. Der Fehler der Meth. beträgt durchschnittlich 2°/0. (Hydrochem. Mater. [russ.: Gidrochimitscheskije Materialy] 9.3—16. 1936.) R. K. Mü.

H. Iveković und L. Dančević, Eine volumetrische Methode zur schnellen Bestimmung von Jod in Mineralwasser. Nach Zusatz von 2—3 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wird ein bestimmtes Vol. W. auf 200—300 ccm eingedampft; die ausgefällten Carbonate werden abfiltriert u. mit heißem W. ausgewaschen. Das Filtrat wird im Erlenmeyer mit Glasstöpsel mit HCl angesäuert. Das Jod wird mit 0,2—0,3 g KNO<sub>2</sub> als freies Jod ausgeschieden. Man setzt nun NaHCO<sub>3</sub>-Pulver so lange zu, bis die Fl. dicarbonatalkal. erscheint. Nach Aufhören der Gasentw. werden 25 ccm einer ca. ¹/50-n. Na-Arsenitlsg. zugesetzt u. nach Zugabe von Stärkelsg. mit ¹/50-n. Jodlsg. bis zur Blaufärbung zurücktitriert. (Arh. Hemiju Farmaciju 10. 51—53. 1936. Agram [Zagreb].) Schönf.

### V. Anorganische Industrie.

S. L. Bychowski, Nebelförmige Schwefelsäure. Bemerkungen zur Arbeit von Amelin (C. 1936. II. 4032). (Z. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] 13. 1169. Okt. 1936.)

E. K. Seiberlich, Nitrosefreies Verfahren der Schwefelsäuregewinnung. Unters. der Rk. zwischen trockenem SO<sub>2</sub> u. trockenem NO<sub>2</sub>. Bei Vermischen der 100% jeig. Gase findet bereits bei Raumtemp. eine heftige Rk. statt unter Bldg. weißer Krystalle. Die Krystalle zerfließen beim Erwärmen unter Schäumen zu einer gelben Fl.; sie sind leicht lösl. in 93—100% jeg. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ohne Gasentw. (bei der Sättigung u. Erwärmung entwickelt sich ein farbloses Gas). Die Krystalle werden durch W. u. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> stürm. zers. unter Bldg. von NO u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; die Lsg. färbt sich je nach Konz. gelb bis violett. Die Krystalle sind anscheinend ident. mit den von Manchot, König u. a. beschriebenen. Daß Manchot andere Tempp. des Rk.-Beginns angegeben hat, ist darauf zurückzuführen, daß die Stickoxyde abgeblasen u. das Gasgemisch verd. wurde. Auf Grund dieser Beobachtung wurde ein geschlossener Kreislauf der nitrosefreien H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Herst. u. des Kreislaufes NO<sub>2</sub> → NO<sub>2</sub> ausgearbeitet. Die Rk.-Geschwindigkeit zwischen trockenem SO<sub>2</sub> u. NO<sub>2</sub> erreicht ein Optimum bei 255%, wobei eine Leistung von 20—21 t Monohydrat pro chm Rk.-Raum u. ein SO<sub>2</sub>-Umsatz von 99% erreicht wird. Die Konz. der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kann bis auf Oleum gebracht werden. (Z. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] 13. 1164—69. Okt. 1936.) Schönf.

F. Holt, Die Handhabung und der Gebrauch von flüssigem Chlor. Nach einem kurzen histor. Überblick über die Chlorindustrie u. die Eigg. von fl. Cl<sub>2</sub> wird ausführlich auf die Aufbewahrung von fl. Cl<sub>2</sub> eingegangen u. die in den verschied. Ländern bestehenden Bestimmungen über die Bezeichnung, den Handel u. den Transport von fl. Cl<sub>2</sub> in Tabellen zusammengestellt. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. 245—55. 27/3. 1936.)

L. M. Tschaschnik, Über die Gewinnung von Ammonsalpeter unter Ausnutzung der Reaktionswärme. Beschreibung einer geeigneten Apparatur. (Z. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] 13. 1154—59. Okt. 1936.) SCHÖNFELD.

C. W. Seibel, Beiträge des "U. S. Bureau of Mines" zur Heliumproduktion. Entw.-Geschichte der He-Industrie in Amerika sowie Angaben über die App. u. die Produktion. Vgl. C. 1937. I. 399. (Trans. Amer. Soc. mech. Engr. 59. 55—59. Jan. 1937.)

DREWS.

W. L. Wolkow und A. M. Ginstling, Gewinnung von Phosphorsäure nach der Methode der Phosphoroxydation mit Wasser unter Druck. Fortsetzung zu der C. 1937. 1. 151 referierten Arbeit. Der gelbe P gelangt über ein Filter unter Druck in den Rk. Turm. Das entlüftete H<sub>2</sub>O wird unter Druck in den Rk. Turm zugeleitet, ebenso die Katalysatorlösung. Im Rk. Turm bildet sich eine 50% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> enthaltende Lsg., u. verläßt mit H<sub>2</sub> zusammen oben den Turm; die Säure gelangt in einen Verdampfer, während H<sub>2</sub>, im Gemisch mit W.-Dampf u. Phosphinspuren in eine Vorr. geleitet wird, in welcher das Gas vom Phosphin u. H<sub>2</sub>O befreit wird. Die H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Lsg. wird auf 70% konzentriert. Der P wird durch elektrotherm. Dest. von Rohphosphaten hergestellt. Der bei der Rk. gebildete, auf 150—200 at komprimierte H<sub>2</sub> genügt zur Umwandlung von 85% der erhaltenen H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in Ammophos (nach vorangehender Umwandlung des H<sub>2</sub> in synthet. NH<sub>3</sub>). (Z. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] 13. 987—91. Aug. 1936.)

Aldo Chiappero, Über einige Methoden der technischen Herstellung der Goldschwefel. Es werden folgende Verff. zur techn. Darst. von Goldschwefelpräpp. beschrieben: 1. Goldschwefel mit 7—9% freiem S: Herst. von SCHLIPPEschem Salz Na<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub>·9 H<sub>2</sub>O aus Na<sub>2</sub>S, Antimonglanz u. S, Herst. von Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub> aus der Lsg. des Salzes durch Ein-

gießen in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Rückgewinnung des H<sub>2</sub>S; 2. Goldschwefel mit 15—17°/<sub>0</sub> freiem S u. 35–37% CaSO4: Herst. von  $Ca_3(SbS_4)_2$  aus  $Ca(OH)_2$ , Antimonglanz u. S u. Fällung des Prap. in analoger Weise wie unter 1.; 3. Antimonkermesit (Sb<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O): aus salzsaurer SbCl<sub>3</sub>-Lsg. durch Umsetzung mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Ggw. von CaCO<sub>3</sub>, das zur Bindung der freiwerdenden HCl zugesetzt wird; die SbCl<sub>3</sub>-Lsg. muß in die Suspension von CaCO<sub>3</sub> in Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lsg. eingegossen werden, nicht umgekehrt, man muß ferner vor dem Waschen den Nd. gut absitzen lassen, um eine Verunreinigung mit SbOCl zu vermeiden. (Chim. e Ind. [Milano] 18. 389—92. Aug. 1936. Turin, Univ., Inst. f. pharm. u. toxikolog. Chemic.) R. K. MÜLLER.

Déribère, Die Industrie des Calciumcarbids. Entw.-Geschichte der CaC, Industrie in Frankreich u. Angaben über die Weltproduktion sowie den Verbrauch. (Electricité 20. 453-56. Dez. 1936.)

J. D. Leitch, Radium. Angeregt durch Funde von Pechblende am großen Bärensee in Kanada wird auf Nachweis, Eigg., Herst. u. Verwendung von Ra eingegangen. (Canad. Chem. Metallurgy 20. 342—44. Nov. 1936. Ontario.) GEISZLER.

E. Erdheim, Über die entfärbende Wirkung einiger Bleichmittel, insbesondere einiger Bleicherden. Inhaltlich ident. mit den C. 1936. II. 1650 u. 2197 referierten Arbeiten. (Metaller Greicherden)

Arbeiten. (Matières grasses — Pétrole Dérivés 28. 10 925—26. 10 951—53. 11 006—08. 15/12. 1936.) NEU.

"Montecatini" Soc. Generale Per L'Industria Mineraria Ed Agricola, Mailand, Italien, *Reinigen von Schwefel*. Organ. Verunreinigungen enthaltender S wird durch Lösen in CS<sub>2</sub> von anderen Bestandteilen befreit, dann der größte Teil des CS<sub>2</sub> dest. u. die M. in einem weiteren Behälter auf etwa 400° erhitzt. Die organ. Stoffe zers. sich hierbei in flüchtige C-Verbb. u. C. Letzterer wird nach Lösen des S in CS., in einem Drehfilter abgetrennt. Nach erneuter Dest. des CS, verbleibt reiner S. Das Lösungsm. wird im Kreislauf geführt. Vorrichtung. (It. P. 332 628 vom 1/10. HOLZAMER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Hyposulfiten. Alkalibisulfitlsgg. (etwa 18%)oige) werden als Katholyt an einer Kathode aus 0,25 mm starken Metallfäden unter Anwendung eines Porzellandiaphragmas, einer Graphitanode u. einer gesätt. NaCl-Lsg. als Anolyt bei einer Stromdichte von 4 Amp./qdcm u. einer Stromkonz. von 8 Amp./100 ccm elektrolysiert. Der Katholyt wird während der Elektrolyse mittels einer Pumpe in Umlauf gesetzt. Wird das erhaltene SO<sub>2</sub> außerhalb der Zelle dem Katholyt zugesetzt, so erhält man eine etwa 120/0ige Hyposulfitlösung. Wird es am Boden des Kathodenraumes eingeleitet, dann steigt die Konz. auf 13°/<sub>0</sub> bei einer Stromausbeute von 68—70°/<sub>0</sub>. Unterbricht man den Katholytumlauf u. leitet ein Gemisch von SO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub> ein, so werden 14°/<sub>0</sub>ige Lsgg. bei einer Stromausbeute von 76—80°/<sub>0</sub> erhalten. Elektrolysiert man 23°/<sub>0</sub>ige NaHSO<sub>3</sub>-Lsg. mit einer 20% jig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Anolyt u. leitet CO<sub>2</sub> in den Katholyt, so erhält man 14% jige Hyposulfitlsg. bei einer Stromausbeute von 86%. Die Anode kann auch aus Pb oder V.A bestehen. Als Anolyt kann auch Alkalihydroxydlsg. verwendet werden. In den Katholyt wird dann SO, eingeleitet. Die Lsgg. können durch Verdampfen oder Fällen mittels A. bzw. NaCl auf festes Hyposulfit verarbeitet werden. (F. P. 806 126 vom 8/5. 1936, ausg. 8/12. 1936. D. Priorr. 10/5. u. 7/6. 1935.) HOLZAMER.

Antoine Regnouf de Vains, Frankreich, Trennen von Kohlensäure vom Elektrolytchlor. Das CO, enthaltende Cl, wird in CCl, von -50 eingeleitet. Cl, scheidet sich in fester Form ab, während CO2 entweicht. Unter Dest. bei 1 kg/qcm Druck u. 600 wird die Fl. dest. u. das gasförmige Cl<sub>2</sub> zwecks Abscheidung des mitdest. CCl<sub>4</sub> entsprechend gekühlt. (F. P. 806 191 vom 2/9. 1935, ausg. 9/12. 1936.)

Dow Chemical Co. (Erfinder: Edwin O. Barstow und Sheldon B. Heath, Midland, Mich., V. St. A., Herstellung von Chlorwasserstoff. Cl<sub>2</sub> wird mit einem Überschuß von W.-Dampf in Abwesenheit von reduzierenden Mitteln auf Tempp. zwischen 950 u. 1600° erhitzt. Der Überschuß an H.O muß über dem der Gleichung

 $2 \text{ Cl}_2 + 2 \text{ H}_2 \text{O} = 4 \text{ HCl} + \text{O}_2$ entsprechenden liegen. Cl<sub>2</sub> kann auch mit Luft gemischt sein. Die erforderlichen Tempp. können auch durch Verbrennen von Brennstoff mit Luft, bes. von KW-stoffen, u. Einleiten der Rk.-Teilnehmer in die Verbrennungszone erzeugt werden. (Can. P.

358 384 vom 7/5. 1934, ausg. 9/6. 1936.)

Antoine Regnouf de Vains, Frankreich, Konzentrierte Hypochloritlösungen.
Ca(ClO)<sub>2</sub>-CaClClO-Lsgg. werden mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (wasserfrei) umgesetzt. Unter Abscheidung

von CaCO<sub>3</sub> wird eine konz. Lsg. von NaOCl gebildet, die 190 g akt. Cl<sub>2</sub>/Liter enthält. Man kann ferner auch diese Lsg. noch durch Behandlung mit NaOH u. Cl<sub>2</sub> bei nicht über 15° verstärken. NaCl scheidet sich hierbei ab u. kann abgetrennt werden. Eine weitere Verstärkung kann durch Zugabe von HClO, die mit NaOH weiteres NaOCl bildet, erreicht werden. HClO wird durch Umsetzung von CaCO<sub>3</sub> mit Cl<sub>2</sub> unter Dest. in Ggw. von CCl<sub>4</sub> hergestellt u. dann unmittelbar in die zu verstärkende Lsg. eingeleitet. (F. P. 806 002 vom 30/8. 1935, ausg. 5/12. 1936.)

André Leseurre, Frankreich, Herstellung von Chlordioxyd. Alkalichlorate werden mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (33° Bé) u. H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> umgesetzt. Das entstehende CO führt eine milde Red. der Chlorate herbei, so daß Explosionen vermieden werden. In 2 I H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird z. B. ein Gemisch aus 500 (g) Chlorat, 500 Oxalsäure u. 1500 Kieselgur eingetragen. Die entweichenden Gase werden gekühlt. Ausbeute 75°/<sub>0</sub> ClO<sub>2</sub>. (F. P. 806 187 vom 2/9. 1935, ausg. 9/12. 1936.)

Giuseppe Camillo Manuelli, Rom, Italien, Bromwasserstoff. Br<sub>2</sub> (520 Teile) wird mit W. (800) in Ggw. von S (34,3) bei Tempp. über 100° nach der Gleichung: 4 H<sub>2</sub>O + 6 Br + S = H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 6 HBr hergestellt. Der HBr dest. bei 123—125° über. (It. P. 331 203 vom 5/5. 1934.)

Zjednoczone Fabryki Związków Azotowych w Mościcach i w Chorzowie (Erfinder: Stanisław Hempel und Tadeusz Rabek, Mościce, Polen), Absorption von Stickoxyden, dad. gek., daß man eine Lsg. von 400—550 g Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 11 anwendet, in welche gleichfalls Ca(OH)<sub>2</sub> in solchen Mengen eingeführt wird, daß seine Löslichkeitsgrenze in Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> nicht überschritten wird u. sich kein Nd. bildet. Die Zers. des entstandenen Ca(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> erfolgt stufenweise: erst in einem Behälter durch Zugabe von HNO<sub>3</sub> u. dann in einem Reinigungsturm, der vor dem alkal. arbeitenden Absorptionsturm aufgestellt ist. Vorrichtung. (Poln. P. 22 462 vom 6/11. 1934, ausg. 25/1. 1936.) KAUTZ-

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab, Oslo, Norwegen (Erfinder: M. Fjellanger), Gewinnung von Edelgasen, insbesondere Argon, aus den Umlaufgasen der NH<sub>3</sub>-Synth., dad. gek., daß man durch eine gesonderte NH<sub>3</sub>-Synth. N<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub> aus den Umlaufgasen entfernt, vorzugsweise unter Wärmezufuhr u. bei erhöhtem Druck.

— Der für die NH<sub>3</sub>-Synthese erforderliche N<sub>2</sub> wird durch Rektifikation fl. Luft gewonnen, wobei die Rektifikation so geleitet wird, daß man möglichst Ar-reichen N<sub>2</sub> erhält. (N. P. 57 331 vom 12/9. 1935, ausg. 7/12. 1936.)

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab, Oslo, Norwegen (Erfinder: M. Fjellanger), Gewinnung von Edelgasen, insbesondere von Argon. Als Ausgangsmaterial verwendet man NH<sub>3</sub>, bes. fl. NH<sub>3</sub>, das auf synthet. Wege gewonnen ist. Man läßt das fl. NH<sub>3</sub> expandieren, entfernt aus dem erhaltenen Gas das NH<sub>3</sub>. Das NH<sub>3</sub>-freie Gas wird verdichtet u. zur Entfernung von N<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub> einer NH<sub>3</sub>-Synth. unterworfen, vorzugsweise unter Wärmezufuhr u. bei erhöhtem Druck. (N. P. 57 332 vom 12/9. 1935, ausg. 7/12. 1936.)

Warren R. Seyfried, Birmingham, Ala., V. St. A., Aufschluß von Rohphosphaten. Das nicht zerkleinerte Rohphosphat wird mittels am Boden des Behälters eingeleiteter HCl im Kreislauf ausgelaugt, die oben überlaufende Lsg. aus CaCl<sub>2</sub> u. CaH<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird auf H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> oder andere Phosphate verarbeitet, während die CaCl<sub>2</sub>-Lsg. wieder in den Behälter zurückgeleitet wird. Frisches Rohphosphat wird oben langsam zugegeben, während am Boden der unlösl. Rückstand mittels eingepumptem W. abgeführt wird. Um etwa entstehende Dämpfe oben niederzuschlagen, kann dort noch CaCl<sub>2</sub>- oder Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. zerstäubt werden. Ist überschüssiges CaCl<sub>2</sub> vorhanden, so wird HF nicht freigemacht, sondern als unlösl. CaF<sub>2</sub> gebunden. Die Konz. der HCl beträgt etwa 20°/<sub>0</sub>. Vorrichtung. (A. P. 2061 639 vom 12/12. 1934, ausg. 24/11. 1936.)

Union Carbide & Carbon Corp., New York, übert. von: James F. Eversole. Charleston, W.Va., V. St. A., Katalysator zur Oxydation von Kohlenoxyd. Der Katalysator des A. P. 1 995 274 wird nach folgendem Beispiel verwendet: CO enthaltende Gasgemische werden bei 525° über diesen Katalysator geleitet. Er verliert länger als 11 Monate seine Aktivität bei ständiger Beanspruchung nicht. Vgl. A. P. 1 995 274; C. 1935. II. 417. (A. P. 2 063 302 vom 9/4. 1932, ausg. 8/12. 1936.) Holzamer.

Luigi Achille, Italien, Herstellung von Alkali- oder Erdalkalisulfiden. Alkalioder Erdalkalisalzlsgg. werden der Elektrolyse unterworfen, z. B. unter Verwendung von Hg-Kathoden. Die gebildeten Amalgame werden mit zugegebenem fein verteiltem S innig verrührt. Man kann auch ohne Hg arbeiten u. Sulfide hinzufügen. Als Elektrolyte werden NaCl oder KCl-Lsgg. verwendet. (F. P. 805 270 vom 24/4. 1936, ausg. 16/11. 1936. It. Prior. 15/6. 1935.)

HOLZAMER.

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Akt. Ges., Gampel-Basel, Schweiz, Herstellung von SiO<sub>2</sub>-armer Tonerde aus Erdalkalialuminaten. Hierzu vgl. E. P. 381 520; C. 1933. I. 283. Abweichend hiervon soll das verwendete Erdalkalialuminat vor dem Auslaugen einer oxydierenden Behandlung bei erhöhter Temp. (ca. 800—900°) unterworfen werden, was die Behandlung mit Kalk entbehrlich macht. Ferner sollen solche Erdalkalialuminate Verwendung finden, die auf 1 Mol Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ca. 1,2—2,2 Mole CaO enthalten. Schließlich soll die Alkalicarbonatlsg. einen großen Geh. an Alkalicarbonaten (bis ca. 18°/<sub>0</sub>) besitzen. (Jug. P. 12 789 vom 24/3. 1936, ausg. 1/1. 1937. Zus. zu Jugosl. P. 10531; C. 1934. l. 4418.)

Fuhst.
United Colour and Pigment Co., Inc., Newark, N. J., V. St. A. (Erfinder: Winfred Joseph Cauwenberg), Aufschluß von Titanerzen. Einer (auf etwa 125°)

United Colour and Pigment Co., Inc., Newark, N. J., V. St. A. (Erfinder: Winfred Joseph Cauwenberg), Aufschluβ von Titanerzen. Einer (auf etwa 125°) erwärmten Mischung aus (1 Teil) gepulvertem (Ilmenit-)Erz u. (2 Teilen) konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> werden geringe Mengen einer organ. Verb. zugegeben, die durch Rk. mit der Säure feinverteilten C ausscheidet unter Erhöhung der Viscosität der M. während des ohne weitere Wärmezufuhr verlaufenden Aufschlusses. Infolge der höheren Viscosität werden wesentliche Mengen des während des Aufschlusses entwickelten W.-Dampfes in der M. zurückgehalten. Der dadurch porös anfallende Aufschlußkuchen läßt sich leicht mit W. auslaugen. Als Zusatz eignen sich bes. Kohlenhydrate, z. B. Dextrin (etwa 0,6°/<sub>0</sub> des Erzgewichtes) oder Zucker. (E. P. 457 719 vom 27/1. 1936, ausg. 31/12. 1936. A. Prior. 4/3. 1935.)

### VI. Silicatchemie. Baustoffe.

D. S. Connelly und J. O. Lord, Mikroskopische Untersuchungen der Wiederaufkocherscheinungen. Vff. bringen Mikroaufnahmen von bei hohen Tempp. emaillerten Blechen, die die verschied. Stadien des Wiederaufkochens u. der Blasenbldg. zeigen. Durch Oxydation des Metalls gebildetes CO liefert das Gas, um Blasen aufsteigen zu lassen. Dieser Gasbldg. ist durch die Mengen an vorhandenem Sauerstoff eine Grenze gezogen. Die gebildete Blase kann platzen oder bei hoher Temp. wieder absorbiert werden. Ist eine Blase von CO-Gas mit FeO bei über 570° in Kontakt, so dürfte ohne weiteres das letztere ausreichende reduzierende Kraft besitzen, um C zu bilden, das sich im Eisen löst. Beim Abkühlen zers. sich FeO in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> u. Fe. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dürfte üblicherweise auf C oxydierend wirken. Es kann sich also bei erneuter Temp. Steigerung CO bilden. Diffusion im festen Zustand dürfte solches fördern, so daß bei der nächsten Erwärmung dann plötzliche Entw. von Blasen erfolgt, wenn das Email plast. wird. Bei über 570° tritt wieder Red. ein. (J. Amer. ceram. Soc. 20. 10—16. Jan. 1937. Columbia, Ohio, State Univ., Dept. Metallurgy.)

Richard Aldinger, Die Rolle der Borsäure im Email. Da Deutschland zur Beschaffung von Borax u. Borsäure in der Hauptsache vom Auslande abhängig ist, wurde untersucht, wie die Borsäure durch andere Stoffe bei Emails ersetzt werden kann. Solches ist nur in geringem Ausmaß möglich. Am besten gelingt eine Verringerung des Borsäuregeh. bei der Verwendung von Glasmehl an Stelle von Quarz. Es wird an 2 Beispielen gezeigt, wie man bei derartigen Umstellungen verfahren kann. Es wird endlich darauf hingewiesen, daß in allen Fällen erst Vers.-Reihen durchzuführen sind, weil der Vers. oft andere Resultate liefert, als man rechner. ermittelt hat. (Glashütte 67. 76—78. 30/1. 1937.)

Vielhaber, Austauschstoffe. Vf. bespricht zunächst die Entw., die zu den bleifreien Majolikaemails geführt hat, ein Problem, das heute als völlig gelöst gelten darf, um dann den Ersatz von Borax in Emails zu diskutieren. (Emailwaren-Ind. 14. 27 bis 28. 1937.)

PLATZMANN.

K. Litzow, Ein Beitrag zur Kenntnis der einfachen, ungefritteten Bleiglasuren. Unter Mitarbeit von Brigitte Jaeschke und Ilse Friedrich. Die oft bei Bleiglasuren beobachtete Krustenbldg. beruht nicht auf der Schwerschmelzbarkeit der betreffenden Glasur, sondern auf Entglasung. Diese Entglasungserscheinung kann durch Zusatz von Tonerde vermieden werden. Diese wird als Tonsubstanz zugesetzt. Es ergab sich, daß nicht ½10 der Kieselsäure in der Formel notwendig ist, sondern schon weit geringere Mengen den beobachteten Fehler abstellen können. Die Mengenangabe erfolgt viel geeigneter in ½0 der Zus. (Sprechsaal Keram., Glas, Email 70. 43—46. 28/1. 1937. Bunzlau, Physikal. Labor. Staatl. keram. u. schles. Glasfachschule.)

R. Schultze, Erläuterungsbedürftige glastechnische Fachausdrücke. Zusammenstellung in der Glasindustrie üblicher Fachausdrücke mit Erläuterungen u. genauer Begriffsbestimmung. (Glastechn. Ber. 14. 456—58. Dez. 1936. Frankfurt a. M.) RÖLL.

Salvador del Mundo, Asche aus philippinischer Bagasse als Rohstoff für die Glasfabrikation. Die Asche der Zuckerrohrbagasse hat die durchschnittliche Zus. 75 bis 85% SiO<sub>2</sub>, 2% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4—8% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2—3% CaO, 1,5—3% MgO, <1% MnO, 4—7% K<sub>2</sub>O, 2—4% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Da die Bagasse industriell wertlos ist u. fast ausschließlich verfeuert wird, kann die Asche prakt. ohne Kosten gewonnen werden. Auf Grund ihrer Zus. kann sie für die Herst. von Flaschenglas verwendet werden, wobei es nur fallweise einer Ergänzung des CaO- oder Alkaligeh. bedarf. Hergestellte Probeflaschen zeigten gute techn. u. Haltbarkeitseigenschaften. (Philippine J. Sci. 60. 125—34. Juni 1936. Manila, Burcau of Science.)

S. J. Raf, Ausarbeitung einer Methode zur Befeuchtung des Sandes zum Zwecke der Erzielung eines homogenen Gemenges. Vf. hat Verss. über die Zweckmäßigkeit u. die beste Ausführungsform einer Zuführ einer geringen Menge von Feuchtigkeit zum Gemenge angestellt. Es wurden sowohl der Sand allein, als auch das fertige Gemenge angefeuchtet. Es erwies sich am zweckmäßigsten, nur den Sand zu befeuchten u. die übrigen Gemengebestandteile mit ihrer natürlichen Feuchtigkeit zu verwenden. Die zugesetzte W. Menge betrug 1,5—2°/0. Zur gleichmäßigen Dosierung des W. erwiesen sich Zerstäubungsdüsen als bes. geeignet. Als Vorteile der Anfeuchtung des Sandes wird bessere Homogenität des Gemenges, sowie vermindertes Stauben beim Eintragen in die Wanne konstatiert. Über den Einfl. auf die Schmelze werden Angaben nicht gemacht. (Keramik u. Glas [russ.: Keramika i Steklo] 12. Nr. 10. 11—14. Okt. 1936.)

W. Schneekloth und W. Spielvogel, Verfahren zur Erforschung der Glasströmungen in Wannenösen. Die bisher für die Erforschung der Glasströmung angewendeten Unters.-Verff. werden beschrieben. Es handelt sich meist um Verwendung von Schwimmkörpern, wobei für das Material dieser Körper die erschwerende Vorschrift gilt, daß die Beschaffenheit des Glases der untersuchten Wanne unter keinen Umständen beeinträchtigt werden darf. Daneben sind chem. Verff. angewendet, sowie die an Wänden u. Boden auftretenden Erosionsrillen zur Feststellung der hier herrschenden Strömungen herangezogen worden. Aus letzteren Beobachtungen haben Vff. ihr Bohrlochverf. abgeleitet, wobei durch systemat. Anlegung von flachen Bohrlöchern an interessierenden Wannenteilen der Zufall bei der Entstehung der Erosionsrillen ausgeschaltet wird. (Glastechn. Ber. 15. 1—14. Jan. 1937. Berlin-Siemensstadt, Osram-Maschinenglaswerk.)

Guy E. Stong, Der Elastizitätsmodul des Glases. I. Es wurde ein App. konstruiert, der es gestattet, den Elastizitätsmodul des Glases mit einem Fehler von  $\pm 0,2^0/_0$  zu messen. Die beigebrachten Vers.-Ergebnisse zeigen, daß der Elastizitätsmodul des untersuchten Kalkglases über einen Bereich von  $7^0/_0$  schwankte u. abhängig von der thermalen Vorgeschichte des Glases war. Wärmebehandlung bei niedriger Tempbedingte höheren Modul. Es wurden Modulbestimmungen bis zu  $450^\circ$  mit Proben von verschied. thermaler Vorgeschichte ausgeführt. Es stellte sich heraus, daß der Modul gleichförmig abnimmt. Das Maß der Änderung nimmt mit steigender Temp. zu. (J. Amer. ceram. Soc. 20. 16—22. Jan. 1937. Corning, N. Y., Corning Glass Works, Physic. Labor.)

P. Gilard, L. Dubrul, G. Henry, Scohy und Pieret, Die Viscosität des Glases. (Vgl. C. 1936. II. 3456.) Vff. diskutieren die Meth. zur Viscositätsbest. nach Margules auf Grund einer schr eingehenden Unters. der Apparatur. Ausführliche tabellar. u. graph. Zusammenstellung der Ergebnisse s. Original. (Bull. Soc. chim. Belgique 45. 379—437. Juli 1936.)

A. A. Appen, Die Rolle der Oberflächenspannung beim Läuterungsvorgang vährend der Glasschmelze. Vf. verwendet zu Modellverss. Zuckersirup u. untersucht die Einw. von Zusätzen von A., Ä. u. Isoamylalkohol auf das Verschwinden kleiner Blasen. Diese werden erzeugt durch Mischen gleicher Teile Sirup, die mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Isg. bzw. HCl versetzt sind u. anschließendes längeres Rühren. Eine Herabsetzung der Öberflächenspannung des Sirups beschleunigt seine Läuterung stark; am wirksamsten sind Ä. u. Isoamylalkohol. Für ein Glas der Zus. Na<sub>2</sub>O·2 SiO<sub>2</sub> wird der Einfl. einer Reihe von Schwermetalloxyden bzw. Alkalisulfaten u. -halogeniden auf die Oberflächenspannung festgestellt. Die Zusätze entsprechen der Formel Na<sub>2</sub>O·2 SiO<sub>2</sub> + 0,06 R<sub>m</sub>O<sub>n</sub> bzw. M<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bzw. MHal. Es zeigt sich, daß bes. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. die Alkalisulfate in der Reihen-

folge Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die Oberflächenspannung des Glases herabsetzen. Nach einer ausführlichen Diskussion der bestehenden Theorien über die Wirkungsweise der Läuterungsmittel folgert Vf. aus seinen Verss., daß ihre Wrkg. dadurch bedingt ist, daß sie einerseits die Oberflächenspannung herabsetzen, andererseits in Lsg. eine hohe Dampftension haben. Durch diese Eigg. wird ein rasches Wachsen u. Zusammenfließen der ursprünglich kleinen Blasen ermöglicht. (Opt.-mechan. Ind. [russ.: Optiko-mechanitscheskaja Promyschlennost] 6. Nr. 5. 5—12. Mai 1936.) Röll.

M. A. Besborodow, N. D. Sawjalow und E. N. Seliger, Der Einfluß von

M. A. Besborodow, N. D. Sawjalow und E. N. Seiger, Der Einfluβ von Scherben auf die Reaktionen der Glasbildung. (Keramik u. Glas [russ.: Keramika i Steklo] 12. Nr. 10. 26—30. Okt. 1936. — C. 1936. II. 2771.)

N. S. Manuilowa, Der Auflösungsvorgang von Schamottesteinen in einem Natron-Kalkglas. Durch Mikroaufnahmen der einzelnen Auflösungsstadien illustrierte Darst. des Auflösungsvorganges vom Schamottestein über Korund, Nephelin bzw. Carnegieit zum Knoten oder zur Schliere. (Keramik u. Glas [russ.: Keramika i Steklo] 12. Nr.10. 31—34. Okt. 1936.)

W. N. Werzner und M. A. Jurjew, Versuche zur Entfernung von Blasen mit Hilfe von gasfreiem Glas. Um aus Glas, dessen Läuterung Schwierigkeiten bereitet, die Blasen zu entfernen, machten Vff. den Vers., solchem Glas in der Schmelze einen Zusatz von im Vakuum entgastem Glas zu geben. Sie gingen dabei von dem Gedanken aus, daß die Gasblasen einen im Glas unlösl. Gasüberschuß darstellen u. sich daher in einem gasfreien Glas wieder lösen würden. Die Entgasung wurde durch Schmelzen des zerkleinerten Glases im elektr. Ofen bei etwa 10—30 mm Hg-Säule vorgenommen. Das Glas schäumte sehr stark, durch geeignete Konstruktion wurde ein Überschäumen der Tiegel vermieden (s. Original). Einige Proben wurden mehrfach entgast, wobei die Gasentbindung nur noch geringfügig war. Der Zusatz des entgasten Glases zum blasenhaltigen in Mengen bis zu 15% erwies sich als völlig zwecklos. Eine Verminderung der Blasen konnte nicht beobachtet werden. (Opt-mechan. Ind. [russ.: Optikomechanitscheskaja Promyschlennost] 6. Nr. 8. 3—5. Aug. 1936.)

A. I. Stosharow und W. A. Florinskaja, Das Tempern von Glas bei tiefen Temperaturen. Glasplatten von 5 × 5 × 1,5 cm wurden etwas unter ihrer n. Kühltemp. längere Zeit gehalten u. die Spannungsabnahme mit der Zeit verfolgt. Die Tempp. betrugen 400 u. 330°; bei letzterer Temp. wurden Proben bis zu 1 Jahr aufbewahrt. Es zeigte sich, daß die Spannungen anfangs schnell, später langsamer absanken u. daß ein schließlich konstant bleibender Spannungsrest hinterblieb, der bei dieser Temp. durch noch so lange Temperung nicht verschwand. Das untersuchte Glas verlor bei 400° 95°/o seiner Spannungen, bei 330° 25°/o, bei 230° 5°/o. — Es wurde weiterhin ein frisch hergestelltes, durch Kühlung bei höherer Temp. auf eine gewisse Spannungshöhe gebrachtes Glas zusammen mit einem solchen, das durch langsames Tempern bei 330° eine ähnliche Spannungshöhe erreicht hatte, bei 390° getempert. Während bei dem ersteren Glas die Spannungen rasch abnahmen, blieben sie bei dem letzteren fast unverändert. — Vff. schließen aus den Verss., daß die Theorie von ADAMS u. WILLIAMSON keine Allgemeingültigkeit habe u. daß sich für dickere Glasstücke eine Kühlung bei höherer Temp. empfiehlt. (Opt.-mechan. Ind. [russ.: Optiko-mechanitscheskaja Promyschlennost] 6. Nr. 4. 10—11. April 1936.)

M. Thomas, Über das Verhalten von Glüsern beim Verarbeiten vor der Lampe. Die beim Verarbeiten von Gläsern vor der Lampe auftretenden Fehler werden besprochen. Die Hauptschwierigkeiten entstehen durch die leichter aus dem Glase verdampfbaren Glasbestandteile. Schwärzung bzw. Trübung werden durch As, Sb, Pb u. Mn verursacht, Hofbldg. u. Rauhwerden allem Anschein nach durch die Alkalien, Schaumbldg. der Borsäuregläser durch starke B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verdampfung. Das Auftreten von Blasen bei Glühlampengläsern ist noch nicht geklärt; da sie H<sub>2</sub> bzw. O<sub>2</sub> enthalten, sind sie vielleicht auf Hincindiffundieren dieser Gase aus der Flamme in das erhitzte Glas zu erklären. Das sehr starke Schäumen der Gläser des Syst. SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-BaO ist noch nicht geklärt. (Glastechn. Ber. 14. 341—50; J. Soc. Glass Technol. 20. 152 bis 161. Okt. 1936. Berlin-Siemensstadt, Osram G. m. b. H.)

K. Fuwa, Eisenoxyd enthaltende Gläser. XI. (X. vgl. C. 1937. I. 1227.) Kalk in Kali-Kalk-Kieselsäuregläsern wurde in wachsenden Mengen durch Ferrooxalat ersetzt. Es wurden die anwesende Menge an FeO, Gesamtgeh an Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. das Verhältnis FeO/(FeO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in % bestimmt. Beim Vgl. der Lichtdurchlässigkeitskurven mit den entsprechenden Kali-Kalk-Kieselsäuregläsern ergab sich nur ein geringer Unterschied in der Wellenlänge für die maximale Durchlässigkeit bei weniger als 2% Gesamt-

eisenoxyd. Bei höherem Geh. war kein merklicher Unterschied mehr vorhanden. Bei niedrigem Geh. an Gesamteisenoxyd war die Farbe der Gläser bläulich, während bei höherem Geh. die Farbe von grünlich bis dunkelgrün schwankte. (Dainippon Yogyo Kyokwai Zasshi [J. Japan. ceram. Ass.] 44. 796—99. Nov. 1936. Kawasaki, Japan, Tokyo Electr. Co., Glass Res. Labor. [Nach engl. Ausz. ref.])

PLATZMANN.

K. Fuwa, Eisenoxyd enthaltende Gläser. XII. (XI. vgl. vorst. Ref.) Lithiumoxyd-Kalk-Kieselsäuregläser wurden derart untersucht, daß der Kalk in wachsendem Maße durch Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ersetzt wurde. Der Geh. dieser Gläser an Tonerde war erheblich, da das Lithiumoxyd heftig mit den feuerfesten Tiegeln reagierte. Es wurde wiederum die Durchlässigkeit untersucht. Hierbei ergab sich, daß Kaligläser den besten Wert liefern, dann folgen die Natrongläser u. an letzter Stelle die Li<sub>2</sub>O-Gläser. Die Farbe der Lithiumoxydgläser schwankt mit dem Eisenoxydgehalt. Bei kleinen Mengen ist die Farbe bläulich. Bei steigenden Mengen schwankt die Farbe von Bläulich nach Grünlich oder selbst einem trüben Dunkelblau. (Dainippon Yogyo Kyokwai Zasshi [J. Japan. ceram. Ass.] 44. 872—76. Dez. 1936. [Nach engl. Ausz. ref.]) Platzmann.

Roger S. Estey, Die colorimetrische Beschaffenheit roter Signalgläser. Vf. gibt die colorimetr. Konstanten von 3 in USA hauptsächlich verwendeten Signalgläsern (für Eisenbahn, Kraftverkehr u. Flugverkehr) an. Es werden die spektralen Verhältnisse für diese colorimetr. Daten angegeben u. die Bedingungen, denen ein gutes Signalglas genügen muß, festgelegt. (Glass Ind. 17. 409—11. Dez. 1936.) Röll.

Roger S. Estey, Der Einfluß der Dicke auf die Farbe roter Signalglüser. (Glass Ind. 18. 21—23. Jan. 1937.) Röll.

H. Muthreich, Erfahrungen mit dem Austauschstoff Glas für Rohrleitungen und Innenbehülter elektrischer Heiβwasserspeicher. Es wird über Verss. zur Umstellung der bisher in Cu ausgeführten Elektroheißwasserspeicher u. Rohrleitungen auf Glasberichtet. Die Erfahrungen waren durchweg günstig. (Glastechn. Ber. 15. 18—21. Jan. 1937. Berlin.)

—, Über Schaumglas. Überblick über Herst. u. Eigg. u. Literaturnachweis. (Keram. Rdsch. Kunstkeram. 44. 621—22. 29/12. 1936.) RÖLL.

S. Moriyasu, Elektrische Widerstandsfähigkeit von Porzellan. Es wurde die Widerstandsfähigkeit im Syst. Quarz-Kaolin-Feldspat bestimmt. Das Verhältnis zwischen der Widerstandsfähigkeit u. der Zus. der Massen wird erörtert. (Dainippon Yogyo Kyokwai Zasshi [J. Japan. ceram. Ass.] 44. 856—66. Dez. 1936. [Nach engl. Ausz. ref.])

E. H. Fritz, Gegenwärtiger Betrieb und Entwicklung beim Brennen von elektrischem Porzellan. Beim gegenwärtigen Brennen elektr. Porzellane sind Fehler durch Leichtbrand oder Überbrennen ganz ausgeschaltet worden. Auch in sonstiger Beziehung sind die Erzeugnisse verbessert worden. Brenn- u. Abkühleyelen sind auf 72 Stdn. abgekürzt worden, wodurch große wirtschaftliche Vorteile bedingt sind. Die Güte des Fabrikats ist gleichzeitig unverändert geblieben. (J. Amer. ceram. Soc. 20. 26 bis 30. Jan. 1937. Derry, Pa., Westinghouse Electr. & Manuf. Co.) PLATZMANN.

—, Entwicklungen in der feuerfesten Industrie, Überblick vom amerikanischen Standpunkt. Literaturbericht über 1935/36 erschienene Veröffentlichungen. (Refractories J. 13. 10—19. Jan. 1937.) PLATZMANN.

G. Taubin und B. Pindrik, Die Quarzite des Vorkommens von Owrutsch. Die kryst. Quarzite aus dem untersuchten Vork. eignen sich zur Herst. erstklassiger Dinassteine. Sie können in Mengen von 30—50% des Gemisches verwendet werden. (Feuerfeste Mater. [russ.: Ogneupory] 4. 505—14. Aug. 1936. Charkow, Inst. f. feuerfeste Stoffe.)

W. Eitel, Der heutige Stand des Sillimanit-Mullitproblems. Vf. berichtet an Hand zahlreicher Literatur über den Stand des fraglichen Problems u. berücksichtigt bes. die von W. H. TAYLOR aufgestellte Anschauung, nach der der Mullit bei weitgehender Ähnlichkeit dem Sillimanit gegenüber durch eine systemat. Substitution von Sillicumu. Aluminiumionen sich unterscheide. Weiter wird das Problem vom physikal. chem. Standpunkt betrachtet, insofern ob in diesem Falle das Gesetz der multiplen Proportionen geltungsberechtigt ist. (Ber. dtsch. keram. Ges. 18. 2—11. Jan. 1937.)

Léon Scheepers,  $Einflu\beta$  der Erhitzungsgeschwindigkeit auf die Erweichungstemperatur bei konstanter Belastung der mullitartigen feuerfesten Materialien. Eine Steigerung der Erhitzungsgeschwindigkeit bei Belastung bedingt eine Temp.-Erhöhung des Erweichungspunktes feuerfester Materialien. Das Intervall schwankt mit der Art der

Stoffe gemäß ihrer chem. Zusammensetzung. (Chim. et Ind. 36. 1109—13. Dez. 1936. Lüttich [Liége], Univ., Labor. f. industr. Mineralchemie.)

PLATZMANN.

Marcel Lépingle, Anwendung feuerfester, mullitartiger Materialien in Feuerungen. Vf. untersucht die Möglichkeiten der Verwendung tonerdereicher, feuerfester Steine von der Sillimanitart in Feuerungen. Bisher ist eine derartige Anwendung ziemlich selten gewesen, obwohl grundsätzlich gegen eine solche keine Bedenken bestehen. Vf. beschreibt einen Fall der Anwendung u. verbreitet sich weiter über das Ergebnis von Laboratoriumsverss. mit diesen Steinen. Endlich lenkt er die Aufmerksamkeit auf die hauptsächlichen Fehler, die bei gewissen dieser Erzeugnisse vorkommen können. Er weist auch auf die Mittel hin, mit denen man solche Fehler ersichtlich machen kann. (Chim. et Ind. 36. 1087—94. Dez. 1936.)

Yoshiaki Sanada und Gunkichi Nishi, Über die Mahlfeinheit des Zementrohmehls. V.—VI. (IV. vgl. C. 1936. I. 4961.) Kalkstein, gebrannter Tuff, Ton, Flußspat u. Kiesabbrände wurden gemahlen u. durch Windsichtung in 5 Kornfraktionen zerlegt  $(0-15~\mu, 15-27~\mu, 27-43~\mu, 43-58~\mu, >58~\mu)$ . 8 Rohmischungen aus diesen Stoffen wurden in einem kleinen Soloofen  $40~\times 55~\times 700$  cm gebrannt; Flußspatzusatz kann zu grobe Mahlung des Rohmehles ausgleichen. Die Steigerung der Festigkeit der Zemente im Mörtel 1:3 bei Feinmahlung wird auf die gerimgere Größe der Alitkrystalle zurückgeführt. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 39. 9B-10B. 1936. [Nach engl. Ausz. ref.])

B. G. Skramtajev, Auffrischen von zu lange abgelagertem Portlandzement. Wenn Portlandzement durch 4—28 Tage mit einem gleichmäßigen Kohlensäurestrom behandelt wurde, ging seine Festigkeit im Normenmörtel 1: 3 auf etwa die Hälfte zurück. Dieser Zement konnte durch Anmachen mit einer 4º/oig. Lsg. von HCl wieder auf die Normenfestigkeit des frischen Zements gebracht werden. Diese Wrkg. wird auf die Lsg. der undurchlässigen Schicht auf den Zementkörnehen zurückgeführt, die sich unter der Einw. auch der Luftkohlensäure bildet u. aus CaCO<sub>3</sub> u. amorpher freier SiO<sub>2</sub> besteht. Bei diesem Zusatz von HCl bildet sich zwar CaCl<sub>2</sub>, das die Erhärtung der Zemente beschleunigt. CaCl<sub>2</sub>-Zusatz allein beim Anmachen genügt jedoch nicht zum Auffrischen durch zu langes Ablagern geschädigter Portlandzemente, weil CaCl<sub>2</sub> nicht lösend auf CaCO<sub>3</sub> u. die amorphe SiO<sub>2</sub> auf der Oberfläche des Zementkornes wirkt. (Cement, Cement Manuf. 10. 15—16. Jan. 1937. Moskau, Zentralinst. für Bauforsch.)

Lewis H. Tuthill, Der Widerstand von Zement gegen den zerstörenden Einfluß von Glaubersalzlösungen. Von einer Behörde (Metropolitan Water District of Southern California) wurden für den Colorado River Aqueduct die Anforderungen an korrosionsbeständigen Portlandzement wie folgt festgesetzt: Geh. an  $C_3A < 4^0/_0$ ,  $C_3A + C_4AF < 12^0/_0$ ,  $C_3S < 50^0/_0$ . Hinsichtlich der Gehh. an  $C_3A < C_3S$  u.  $C_2S$  werden also ähnliche Anforderungen gestellt, wie sie bereits früher auf Grund von Verss. für sulfatbeständige Zemente aufgestellt wurden. Neu ist die Beschränkung des  $C_4AF$ -Geh. u. die Forderung einer Mahlfeinheit des Zements von mindestens 2000 qcm/g (Best. mit dem lichtelektr. Trübungsmesser von WAGNER) mit Rücksicht auf eine hinreichende Frühfestigkeit. Eine Steigerung der Temp. der aggressiven Lsgg. von 21 auf 77° vergrößerte nicht die zerstörende Wirkung. Als Schnellmeth., die innerhalb längstens von einem Monat die Sulfatbeständigkeit eines Zements angeben soll, eignen sieh nur die chem. Analyse u. die "Verbiegungsprobe". Etwa  $5\times12$  cm große, 3 mm starke Platten aus Purzementmörtel werden nach 7-tägiger W.-Lagerung in eine 10% ig. Lsg. von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gebracht, nachdem zuvor die eine Seite der Mörtelplatte mit einem wasserabweisenden Überzug versehen war. Mit einem Sphärometer wird dann die innerhalb von 3 Wochen eingetretene Verbiegung der Platte bestimmt. Sie ist ein Maß für die Angreifbarkeit des betreffenden Zements. Hochresistente Zemente zeigten bei dieser Probe keine Verbiegungen des Kuchens, wohl aber alle Zemente mit hohem Tonerdegeh., die gegen die Einw. von Sulfaten bes. empfindlich sind. Tonerdezementmörtel (Geh. an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 40°/<sub>0</sub>, an CaO 37°/<sub>0</sub>) erwiesen sich bei genügender anfänglicher Feuchtlagerung als gut beständig, ein Tonerdezement französ. Ursprungs ähnlicher Zus. erwies sich in gut gekörnten 1: 3-Sandmörteln (w = 0.90) jedoch als wenig widerstandsfähig selbst in nur  $1^{\circ}/_{0}$  Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg., so daß die Eignung eines Zements für Bauten in aggressivem W. in jedem Fall vorher durch Verss. Diese Feststellung wird vor allem hinsichtlich der Eignung marktgängiger puzzolanartiger Zusatzstoffe zum Portlandzement auf Grund umfangreicher Verss. getroffen. (J. Amer. Concrete Inst. 8. 83-106. Nov./Dez. 1936.) ELSNER V. GRONOW.

H. F. Gonnerman, A. G. Timms und T. G. Taylor, Einfluß von Calcium- und Natriumchloriden auf das Betonieren bei Frost. Werden im Winter durch Eisüberzug glatt gewordene Betonstraßen durch Aufbringen von NaCl oder CaCl₂ aufgetaut, so tritt häufig ein Abblättern des Zementmörtels an der Oberfläche ein. Diese Schäden sind gering bei lange vorerhärtetem Beton (Bldg. von CaCO₃ als Schutzschicht an der Oberfläche) u. bei Beton, der in trockenem Zustand mit einer Schutzschicht aus gekochtem Leinöl versehen wurde. Andere Anstriche, z. B. mit Wasserglaslsgg., stearinoder bitumenhaltigen Fll., erwiesen sich als weniger wirksam. (J. Amer. Concrete Inst. 8. 107—22. Nov./Dez. 1936.)

Hermann Schneider, Lehm als Säureschutz bei Ortpfählen. Durch Einführen einer Hülse geringeren Durchmessers in das Bohrrohr u. Ausfüllen des Zwischenraumes mit Lehmbrei kann der Pfahl, der unter Nachziehen der Hülse hochbetoniert wird, in billiger Weise geschützt werden. Nach dem Verf. von J. Keller in Frankfurt a. M. kann durch Einfüllen von reinen Zuschlagstoffen in die Hülse zunächst auch der Lehmmantel mit Kies durchsetzt werden. Der Kies wird dann schichtweise unter Rütteln u. geringem Überdruck mit Zementbrei durchtränkt. So wird die Minderung der Reibung des Pfahles durch den Lehmmantel herabgedrückt, weil dieser mit Zuschlagstoffen durchsetzt ist. (Bautenschutz 8. 11—13. 5/1. 1937.)

T. E. Stanton, Der Druck von frischem Beton auf die Verschalung. Der hydrostat. Druck des Betons auf die Schalungen nimmt mit steigendem W.-Geh. zu u. sinkt rasch mit zunehmender Erhärtungszeit. Der Druck wurde mit Manometern gemessen, die mit einer Gummimembran in Verb. standen, die in einen Metallring eingeklemmt war (Durchmesser 15 u. 30 cm). Die Korngröße der Zuschlagstoffe kann den gemessenen Druck beeinflussen. Es wurde gelegentlich mit der Membran Durchmesser 30 cm ein größerer Schalungsdruck ermittelt als mit der Membran von 15 cm Durchmesser. Mittels Vibration wird in USA meist ein so trockener Beton verdichtet, daß der maximale Druck auf die Schalungen nur 0,3—0,5 kg/qcm beträgt. (Concrete, Cement Mill. Edit. 45. 5—6. Jan. 1937.)

Heinrich Spurny, Beton in zementgefährlichen Böden. Der Stand der heutigen Erkenntnisse über die Zementgefährlichkeit von Böden u. Wässern wird an Hand von 34 Literaturstellen dargelegt. Wichtige Vorkk. sulfathaltigen, betonschädlichen Gesteins in Mitteleuropa werden angegeben. Durch Best. der bleibenden Härte von Grundwässern kann man auf das Vorhandensein gipshaltiger Schichten sehließen. Über 300 mg SO<sub>3</sub> im Liter kennzeichnen ein W. als betonschädlich, 3 mg freie CO<sub>2</sub> haben dieselbe Wirkung. Der gelegentlich in Betonzuschlagstoffen gefundene SO<sub>3</sub>-Geh. (Basalt, Gabbro) ist unschädlich, wenn Beton u. Gestein sehr dicht sind, da dann eine Oxydation des Pyrits nicht stattfinden kann. In der Praxis werden meist SO<sub>3</sub>-Gehh. unter 0,5% zugelassen. (Bautenschutz 8.3—11.5/1.1937.) ELSNER v. GRONOW.

Paul Lechler, Über das Verhalten von Betonschutzmitteln gegenüber der Einwirkung angreifender Flüssigkeiten. Die vom deutschen Moorausschuß für die Prüfung der Wrkgaufliegender Schutzanstriche gegen aggressive Wässer benutzten Normenwürfel sind unzweckmäßig, wenn nicht ein bes. Ecken- oder Kantenschutz benutzt wird. Denn die Würfel wurden entsprechend den Gebrauchsanweisungen für Beton flächen angestrichen; in allen Fällen begannen die Zerstörungen an den scharfen Kanten. (Bautenschutz 8. 13—16. 5/1. 1937.)

Elsner v. Gronow.

E. F. Mactaggart, Gips, der neue Baustoff. 1. Die Geschichte des Gipses als Baumaterial. Stuck- u. Estrichgips werden nach Geschichte, Herst. u. Verarbeitung beschrieben. Bes. Aufmerksamkeit schenkt Vf. den Stuckgipsabarten, wie sie gegenwärtig in den V. St. A. hergestellt werden. (Cement, Lime Gravel 11. 60-61. Jan. 1937.)

D. B. Butler, Bemerkungen über Kalk. Die Herst. gebrannten Kalkes u. die Zus. von Weißkalk, Graukalk u. Zementkalk werden dargelegt. (Cement Lime Manuf. 10. 36—38. Jan. 1937.) ELSNER V. GRONOW.

E. Bakewell, Die Bedeutung der Sande bei Putzarbeiten. Mit dem Übergang von den Fettkalkmörteln zu den verschied. Gipsmörteln, Mörteln mit Portlandzement oder hydraul. Kalk ist die Bedeutung der Sandgüte in der Neuzeit stark gestiegen. Vf. bespricht die Eigg. der Sande u. deren Bedeutung für die Erzielung eines guten Putzmörtels. Hierher gehören: Kornabstufung, Mahlfeinheit, Lehmgeh., unlösl. Salze (CaCO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usw.), lösl. Salze (Chloride, Gips, lösl. Sulfate), organ. Verunreinigungen. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. 829—32. 23/10. 1936.) PLATZMANN.

Chas. H. Behre, Schiefer. (Vgl. C. 1936. I. 2413.) Wirtschaftsbericht 1935. (Mineral Ind. 44. 535—40. 1936.) PANGRITZ.

H. H. Hughes und M. A. Cornthwaite, Sand und Kies. (Vgl. hierzu C. 1936. I. 3888.) Bericht 1935. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1936, 841—48.)

PANGRITZ.

W. Gründer und M. Heller, Kennzeichnung des Feinstkorns von Ein- und Mehrsloffsystemen durch Körnungs- und Fallgeschwindigkeitslinien. Schwierigkeiten bei der Ausstellung der Körnungskennlinien bei Vielstoffsystemen im Feinstkorngebiet, das durch subanalyt. Unters. Methoden nicht erfaßt werden kann. Aufstellung der Körnungskennlinien bei Einstoffsystemen nach sieb- u. sedimentanalyt. Untersuchungen. Ermittlung von Fallgeschwindigkeitslinien von Vielstoffsystemen. Bei Kenntnis der stofflichen Zus. der Fraktionen ist Ermittlung der Korngröße aus der Fallgeschwindigkeitskennlinie auch bei Mehrstoffsystemen möglich. (Metall u. Erz 34. 25. 1937. Breslau, Techn. Hochsch., Aufbereitungslabor.)

G. K. Tereschtschenko, Laboratoriumsmäßige Vakuumvorrichtung zur Bearbeitung keramischer Massen. (Vgl. C. 1937. I. 1758.) Vf. beschreibt eine Vakuumanordnung nach amerikan. Vorbild in Verb. mit waagrechtem u. senkrechtem Tonschneider. Der App. dient zur Unters. des Einfl. der adsorbierten Luft u. zur Ermittlung der optimalen Bedingungen der Vakuumbearbeitung im Betrieb. (Feuerfeste Mater. [russ.: Ogneupory] 4. 569—73. Sept. 1936. Leningrad, Staatl. Keramikinst.) R. K. Mü.

A. K. Lyle, Berechnung der Glaszusammensetzung. Vorschriften zur Berechnung der Zus. eines Glases aus dem Gemengerezept, des Gemenges aus der bekannten Zus. eines Glases u. zur Anpassung eines beliebigen Zusatzes von Glasbrocken bekannter Zus. an ein Gemenge mit dem Ziel der Herst. eines Glases bestimmter Zusammensetzung. Zur Berechnung sollen stets die Analysenwerte der Rohmaterialien, nicht ihre theoret. Werte verwendet werden; dadurch wird eine gute Annäherung an die Praxis erreicht. (Glass Ind. 18. 9—13. Jan. 1937.)

W. B. Boast, Eine Leitfähigkeitsanalyse von Portlandzementbrei und Mörteln und einige ihrer Anwendungen. Beim Zusammenbringen von Zement mit W. steigt die Leitfähigkeit infolge der Ionisation zunächst an, nimmt aber dann wieder mit zunehmender Erhärtung ab. Als Resultierende beider Effekte ergibt sich ein Maximum auf der Leitfähigkeitskurve. Höherer W.-Zusatz beim Anmachen bewirkt langsamere Ausscheidung der Koll. u. daher langsameren Abfall der Leitfähigkeit mit der Zeit. Der Überschuß an W. in Mischungen von Sand mit W. ist bei guter Kornabstufung nicht größer als in Mischungen mit einer einzigen staubfeinen Kornfraktion. Mit zunehmendem W.-Zementfaktor nimmt die Leitfähigkeit (z. B. 15 Min. nach dem Anmachen) zunächst rasch u. dann langsamer zu. Dieser Knickpunkt in der Leitfähigkeitskurve zeigt die Füllung der Hohlräume der Probe mit Fl. an u. kennzeichnet den W.-Geh., dem die höchste Mörteldruckfestigkeit im Alter von 28 Tagen entsprach. Bei konstantem W.-Zementfaktor entspricht einem Anstieg des elektr. Leitvermögens auch ein Anstieg der Druckfestigkeit. Eine allg. gültige Abhängigkeit der Festigkeit vom elektr. Leitvermögen kann jedoch nicht nachgewiesen werden. (J. Amer. Concrete Inst. 8. 131—46. Nov./Dez. 1936.)

R. W. Stenzel, Bestimmung der Widerstandsfähigkeit von Portlandzement gegen Sulfatwässer. Zwecks Feststellung der Sulfatbeständigkeit von Zementen werden Platten 5 × 11,25 × 0,32 cm mit 40% annachwasser hergestellt, 7 Tage lang in W. erhärtet u. anschließend auf der einen Seite mit einem wasserundurchlässigen Überzug versehen u. in 10% ig. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·Lsg. gebracht. Die darauf eintretende Verkrümmung der Platten wird mit einem Sphärometer gemessen; meist genügt die Feststellung der Verkrümmung nach 7- u. 21-tägiger Einw. der aggressiven Lösung. Mit steigendem W.-Zementfaktor nimmt die Krümmung der Probekörper auffallend rasch zu, also auch die nach diesem Verf. bestimmte "Angreifbarkeit". Eine einfache geometr. Überlegung zeigt, daß die Verbiegung 4-mal so groß sein muß wie die Längenänderung in der Oberfläche des Probekörpers, also jedenfalls bequemer als diese gemessen werden kann. Gemäß Übereinkunft wird die Angreifbarkeit eines Zements angegeben als Differenz der Ablesungen nach 7 u. 21 Tagen. Bleibt diese Verbiegung unter 0,025 mm, so kann der betreffende Zement als sulfatbeständig gelten. Bei dieser Probe ist die Wrkg. von MgSO<sub>4</sub> nicht merklich verschied. von der des Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Das Verf. liefert reproduzierbare Werte. Man kann auch den Angriff von Böden auf Zementbeton erfassen, wenn man in eine wss. Aufschlämmung des Bodens die Testplatten der STENZELschen Schnell-prüfung einlegt. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 8. 263—66. 1936.) E. v. Gronow.

Glaswerk Gust. Fischer (Erfinder: Hellmuth Fischer), Ilmenau, Thür., Verstärkung der Luminescenz anorganischen Glases nach Pat. 607 090, dad. gek., daß die Sulfide der Erdalkalien bzw. des Zn nicht als solche dem Glasgemenge oder der schon fertigen Glasmasse beigegeben werden, sondern daß man diese Sulfide sich in der Glasschmelze selbst durch Zugabe der entsprechenden Verbb. bzw. elementaren Stoffe bilden läßt. (D. R. P. 639 941 Kl. 32b vom 16/11. 1932, ausg. 16/12. 1936. Zus. zu D. R. P. 607 090; C. 1937. I. 974.)

Non-Metallic Minerals, Inc., V. St. A., Herstellung feuerfester Gegenstände. 400 (Teile) Dolomit werden mit 83 Quarzsand vermischt u. in Ggw. von W. gemahlen. Die M. wird im Drehrohrofen bei 1540° zu einem dichten Klinker gebrannt. Dieser wird zerkleinert u. unter Zusatz von 6-8°/<sub>0</sub> W. zu Steinen geformt, die gebrannt werden. Diese Formlinge enthalten im wesentlichen Merwinitkrystalle, durchsetzt mit etwa 20°/<sub>0</sub> Periklas. (F. P. 805 091 vom 31/3. 1936, ausg. 10/11. 1936.) HOFFM.

Mahlon J. Rentschler, Willoughby, O., V. St. A., Herstellung feuerfester Gegenstände. Feinverteilter C, körniger Koks u. feinverteilter Ton werden gemischt u. verformt, worauf die Formlinge bei 1800—2800° F in oxydierender Atmosphäre so lange gebrannt werden, bis C aus der Außenschicht bis zur gewünschten Tiefe ausgebrannt ist. Die Außenschicht besteht somit in dem fertigen Gegenstande lediglich aus gebranntem Ton. (A. PP. 2057348 vom 9/3. 1936 u. 2057349 vom 22/5. 1936, beide ausg. 13/10. 1936.)

H. H. Robertson Co., übert. von: Dean S. Hubbell, Pittsburg, Pa., V. St. A., Zementmischungen. Um die Wasserbeständigkeit von Gegenständen aus Oxychloridzementen aller Art, wie sie beispielsweise durch Vermischen von MgO oder von halbentsäuertem Dolomit mit MgCl<sub>2</sub>-Lsg. erhalten werden, zu erhöhen, wird den Mörtelmassen CuO in Mengen von 3—10°/<sub>0</sub> zugesetzt. (A. PP. 2058 984 vom 12/10. 1934, 2058 985 vom 3/10. 1935, 2058 986 u. 2058 987 vom 13/2. 1936, alle ausg. 27/10. 1936.)

North American Cement Corp., übert. von: Howard F. Kichline, Catskill, N. Y., V. St. A., Zementmörtel. 73 (Teile) gemahlener Zement werden mit 27 Kalk u. <sup>1</sup>/<sub>8</sub>—1 eines Öles als Plastifizierungsmittel vermischt u. miteinander vermahlen. Diese Mörtelmischung zeichnet sich nach dem Abbinden durch besondere Festigkeit aus. (A. P. 2057 382 vom 8/4. 1935, ausg. 13/10. 1936.)

HOFFMANN.

Stephan Cséti, Ungarn, Beschleunigen der Bindefähigkeit von Bindemitteln für Baumaterialien, indem man die Klebstoffe (Casein, Fischleim, Stärke u. dgl.) den Bindemitteln (Zement, Bauxit, Gips, Kalk, MgCl.) beifügt, wenn der Bindevorgang derselben bereits begonnen hat. Man kann auch noch andere Stoffe, wie Wasserglas, Trikosal, zumischen. (Ung. P. 115 403 vom 11/2. 1935, ausg. 16/11. 1936.) König.

Johnson-March Corp., übert. von: Arthur A. Johnson, Great Neck, N. Y., V. St. A., Wasserdichtmachen von Gebäudeteilen. Diese werden mit einer Asphalt-Kautschukemulsion überzogen. Auf diesen Überzug werden Faserstoffe aufgebracht, worauf ein weiterer wasserabweisender Überzug u. schließlich eine Mörtelschutzschicht auf die so vorbehandelte Unterlage aufgetragen wird. (A. P. 2061098 vom 24/5. 1933, ausg. 17/11. 1936.)

Gertrude Schless geb. Winkler, Deutschland, Herstellung farbiger Kunststein-platten. Eine Mischung aus Zement, Asbest u. Farbstoffen wird mit nur 5%, W. befeuchtet, welches der Mischung in einer Zentrifugalmühle in Form eines feinen Regens zugesetzt wird. Die M. wird hierauf zu Platten verpreßt, die zur Abbindung zwischen feuchten Pappdeckeln gelagert werden. (E. P. 455 343 vom 27/4. 1936, ausg. 12/11. 1936 u. F. P. 805 223 vom 22/4. 1936, ausg. 14/11. 1936. Beide: D. Prior. 26/4. 1935.)

Continental Investment Syndicate Ltd., England, Herstellung poröser Kunststeine. Gebrannter u. zerkleinerter Kaolin wird mit 20% Kalk, 0,1% Al-Pulver, 4% Gips u. 84%. W. vermischt, worauf die M. verformt u. mit W.-Dampf gehärtet wird. Der Gipszusatz bewirkt eine erhebliche Steigerung der Festigkeit des Formlings. (F. P. 804 871 vom 10/4. 1936, ausg. 4/11. 1936. E. Prior. 13/4. 1935.) HOFFMANN.

K. Schneble, Zürich, Schweiz, Wärme- und schallisolierende Überzugsmasse für Wände oder dgl., bestehend aus einem Gemisch aus Korkklein, calcinierter Infusorienerde, Portlandzement u. Casein; der M. kann gegebenenfalls noch Kalk u. NaF zugesetzt werden. (Belg. P. 410 444 vom 17/7. 1935, ausg. 27/11. 1935.) HOFFMANN.

Patrick Hamilton, The Plains of cement. Ch. ed. London: Constable. 1937. (287 S.) 3 s. 6 d. [russ.] N. F. Mitrofanow, Die Kalkgewinnung. Moskau-Leningrad: Kois. 1936. (III, 120 S.) Rbl. 2.40.

# VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

D. N. Prjanišnikov, 100 Jahre seit Gründung der neuzeitlichen landwirtschaftlichen Chemie durch die Arbeiten von Boussingault. Histor. Überblick. (Věstník českoslov. Akad. Zemědělské 12. 721—28. 1936.)

SCHÖNFELD.

H. Lehrecke, Die Anwendung von Schwefelsäure mit 55-60° Be für die Superphosphatfabrikation. (Vgl. C. 1936. II. 1601.) Beschreibung von Betriebsergebnissen nach dem Nordengren-Verf. (Ind. chimique 23. 888-90. Dez. 1936.) R. K. Mü. F. W. Turtschin, Die Wirksamkeit der durch Salpetersäureextraktion von Phosphat-

F. W. Turtschin, Die Wirksamkeit der durch Salpetersäureextraktion von Phosphatrohsloffen erhaltenen Phosphordüngemittel. Kalkammonitrophos, d. h. das durch Zers. von Apatit mit HNO3 u. darauffolgende Absättigung mit NH3 erhaltene Gemisch von Ca3(PO4)2 u. NH4NO3 entspricht in der Düngewrkg. einem Gemisch von Phosphorit u. NH4NO3. Eine solche Rohphosphataufarbeitung ist deshalb unzweckmäßig. Das Nitrosuperphosphat zeigt selbst dann, wenn das P2O5 voll zugänglich gemacht worden ist, höhere Hygroskopizität; die Summe N + P2O5 beträgt kaum 20% vom Düngergewicht. Ein Gemisch von CaHPO4 u. NH4NO3 zeigt unter russ. Bodenverhältnissen befriedigende Wirkung. Am zweckmäßigsten erscheint die Verarbeitung der mit HNO3 erhaltenen Phosphatprodd. auf Präzipitat u. granuliertes Ca(NO3)2, namentlich für Flachs. Auf Tschernosem hat Präzipitat + Ca-Salpeter gleiche Wrkg. wie Ammophos + NH4NO3. Das nicht granulierte Gemisch von Ammophos + NH4NO3, das man aus Rohphosphaten u. HNO3 erhält, ist aber physikal unbefriedigend u. muß deshalb granuliert werden. Günstige N: P2O5-Verhältnisse: 1: 1, 1: 1<sup>1</sup>/<sub>4</sub>, 1: 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>. (Z. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] 13. 1141—47. Okt. 1936.)

Á. W. Ssokolow, Konzentrierte zusammengesetzte Düngemittel. Vergleichende Unters. von 2 konz. Düngemitteln u. einfachen Düngemittelgemischen der gleichen Zusammensetzung. Das erste Gemisch der konz. Dünger bestand aus (NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, KCl u. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, das zweite u. das Konzentratgemisch aus (NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub> u. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Zus. der einfachen Gemische: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NaNO<sub>3</sub> + Superphosphat + Sylvinit u. Superphosphat + KCl + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NaNO<sub>3</sub>. Beim Vers. mit Flachs auf Podsolboden war bei hoher Feuchtigkeit die Wrkg. der einfachen niedrig-% Gemische derjenigen der zusammengesetzten konz. Dünger annähernd gleich. Bei ungenügender Bodenfeuchtigkeit waren die zusammengesetzten Düngergemische erheblich wirksamer. Ähnlich verliefen Topfverss. mit Hanf auf ausgelaugtem Tschernosem. Der Anwendungsbereich der konz. Düngemittel erstreckt sich nach den Verss. vor allem auf die Zone ungenügender Bodenfeuchtigkeit. Das günstigste Verhältnis der Nährelemente hängt von der verwendeten Düngemittelmenge ab. (Z. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] 13. 1173—77. Okt. 1936.) Schönfeld.

K. Aoi, Über einen Versuch zur Beschleunigung der Gärung von Weizenstroh durch Beimischung von Reisstroh. Es wurden je 2 Serien (Weizenstroh u. Weizen+ Reisstroh) unter Zusatz von 2 u. 3% Ca-Cyanamid angesetzt. Die Beigabe von Reisstroh bewirkt eine bedeutend erhöhte Gärung (Temp. 68 statt 52%). Vf. führt dies vor allem auf die Verbesserung der physikal. Bedingungen (bessere Durchlüftung usw.) zurück. (J. Sci. Soil Manure, Japan 10. 377—85. Dez. 1936. [Nach engl. Ausz. ref.]) GRIMME.

G. F. Selenski, Kalkscheidung als Faktor zur Erhöhung der Bodenertragsfähigkeit. Über den Filterpressenschlamm der Kalkscheidung als Ca-Dünger. Der Schlamm vermindert die Bodendispersität u. steigert die Aeration. Die Nitrifikation wird verbessert, der Humus- u. N-Geh. des Bodens nehmen zu. Hafer ergab schon im ersten Jahre der Düngung mit Kalkschlamm eine Kornertragzunahme von 20%. (Soviet Sugar [russ.: Ssowjetski Ssachar] 1936. Nr. 8. 11—15.)

Jahre der Düngung mit Kalkschlamm eine Kornertragzunahme von 20%. (Soviet Sugar [russ.: Ssowjetski Ssachar] 1936. Nr. 8. 11—15.) SCHÖNFELD.

Jackson B. Hester, Der Einfluß nicht Säure bildender Mischdünger auf das vegetabilische Pflanzenwachstum und die Ausnutzung von Pflanzennährstoffen. Bericht über die Vorgänge der Bodenversäuerung durch Pflanzenwachstum u. biol. u. chem. saure Düngemittel u. die dadurch bedingten Ertragsrückgänge. Exakte Verss. unter Beigabe von fein gemahlenem Kalkstein oder Dolomit ergaben bedeutend intensivere Ausnutzung von K<sub>2</sub>O, N u. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. erheblichen Schutz der beiden ersteren gegen Auswaschung. (Amer. Fertilizer 85. Nr. 10. 7—8. 24—26. 14/11. 1936. Norfolk [Virg.])

2664

Meyer-Bahlburg, Die Düngung des Getreides. Die Düngung der Winter- u. Sommergetreidearten wird im einzelnen besprochen. (Superphosphat [Berlin] 12. 129—33. Dez. 1936. Hamburg.) LUTHER.

E. Truninger, Soll dem Wintergetreide im Herbst eine Stickstoffdüngung gegeben werden? Vers.-Plan: Teilstücke mit saurer, schwach saurer u. neutraler Rk.; N-Dünger: Gülle, CaCN<sub>2</sub>, Chilesalpeter u. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; N-Gabe: ganze Menge (50 kg/ha N) im Herbst vor der Einsaat, 1/2 im Herbst, 1/2 im Frühjahr als Kopfdüngung, u. ganze Menge im Frühjahr. Die höchsten Erträge erbrachte die letzte Reihe, während die Pflanzen der 1. leichten N-Mangel erkennen ließen (Auswaschung des Nitrat-N). 1 kg Salpeter-N brachte bei Herbstdüngung auf den sauren Teilstücken 59,8 kg Pflanzensubstanz hervor, auf den schwach sauren 65,0 kg u. auf den neutralen 100 kg, bei Frühjahrsdüngung dagegen 160,0; 189,8 u. 185,8 kg. Für schweizer. Verhältnisse mit großen winterlichen Nd.-Mengen kommt also nur die Frühjahrs-N-Düngung in Betracht. (Landwirtsch. Jb. Schweiz 50. 881-88. 1936. Liebefeld-Bern, Eidg. Agrik. chem. Anstalt.) LUTHER.

Friedrich Tobler, Düngung zu Winterflachs. Bei Winterflachs machte sich die Wrkg. der Düngung auf die Faser verhältnismäßig intensiv bemerkbar; recht vorteilhaft war die Düngung mit schwefelsaurem Kali. (Faserforschg. 12. 153-57. LUTHER. 18/12. 1936.)

W. G. Alexandrow, Dünger für Baumwolle in der Trockenzone der südlichen Teile der RSFSR. (Chemisat. socialist. Agric. [russ.: Chimisazija ssozialistitscheskogo Semledelija 5. Nr. 7/8. 14—25. Juli/Aug. 1936.) SCHÖNFELD.

Herbert Ulbricht, Die technische Prüfung von Weidenruten nach Sorte und Düngung. Die näher beschriebene techn. Prüfung der Weidenruten auf Biegsamkeit, Knickfestigkeit u. Elastizität bestätigte vor allem die günstige Wrkg. des K. Düngungsratschläge. (Faserforschg. 12. 142—53. 18/12. 1936. Dresden, Techn. Hochschule.) LUTHER. Walter Kubiena, Beiträge zur Kenntnis des Gefüges kohärenter Bodenmassen. (Bodenkunde u. Pflanzenernährg. 2. (47.) 1—23. 1936/37. Wien, Hochsch. f. Boden-

LUTHER.

L. Pozdena, Untersuchungen über den Aufbau der organischen Komponente von Humusböden unter besonderer Berücksichtigung colorimetrischer Methoden. Charakterisierung einiger Profile u. Einzelproben von Flach- (FM.) u. Hochmooren (HM.) (physikal. u. chem. Analysen). Bei Unters. der organ. Substanz der Proben nach WAKSMAN (C. 1928. I. 961) ergaben sich charakterist. Unterschiede zwischen HM.- u. FM.-Torfen. Bei Zerlegung der organ. Komponente unter Vermeidung stark alkal. u. stark saurer Agenzien durch Auflsg. in Fraktionen griffen nur Na-, NH<sub>4</sub>- u. K-Salze die natürlichen Humussubstanzen nennenswert an. Colorimetr. Unters. der Lsgg. unter Zugrundelegung eines wss. Extraktes von Ac. hum. MERCK. Ergebnisse: Die Humussubstanz scheint aus Komponenten verschied. colorimetr. Wertes zu bestehen. Die Lsg.-Kurven gestatten mit Sicherheit eine Unterscheidung von HM. u. FM. Die lösende Wrkg, eines Neutralsalzes wird in 1. Linie bedingt durch das Anion, indem z. B. FM. Torfe vor allem von Oxalaten, HM. Torfe dagegen von Citraten u. Phosphaten angegriffen werden. Der Einfl. des Kations äußert sich derart, daß Na-Salze meist etwas stärker wirken als die analogen NH<sub>4</sub>-Salze, die K-Salze dagegen bald stärker, bald schwächer als die NH4-Salze. A. greift HM.-Torfe deutlicher an als FM.-Torfe, die für lösende Agenzien meist bedeutend stärker angreifbar sind als erstere. (Bodenkunde u. Pflanzenernährg. 2. (47.) 55-73. 1936/37. Wien, Hochsch. f. Bodenkultur.)

E. Rauterberg und A. Kawe, Über die Beweglichkeit der Kalisalze im Boden. (Vgl. KAWE, C. 1936. I. 4203 u. früher.) Die Unterss. zeigten, daß alle Böden unter bestimmten Bedingungen an das durchfließende W. Kali abgeben, in der Bodenlsgalso immer K vorhanden ist. Die K-Konz. ist in den einzelnen Fraktionen verschieden. Es werden die Ergebnisse von Verss. mitgeteilt, bei denen KCl als Salz oder Lsg. in die oberste Bodenschicht gebracht wurde. Das KCl wurde unter den gewählten Bedingungen nicht ausgewaschen. (Bodenkunde u. Pflanzenernährg. 2. (47.) 45—55. 1936/37.

Halle a. S., Univ.)

N. R. Dhar und E. V. Seshacharyulu, Stickstoffixierung und Azotobactermenge

N. R. Dhar und E. V. Seshacharyulu, Stickstoffixierung und Azotobactermenge

Roden auf dem Felde. I. (Vgl. C. 1935) bei der Gabe von Melassen und Zucker zum Boden auf dem Felde. I. (Vgl. C. 1935. II. 3427.) Melasse- oder Zuckerbeigaben fördern das Wachstum von Azotobacter u. demzufolge auch die N-Fixierung. Es besteht jedoch kein direktes Verhältnis zwischen Azotobacterzahl u. der Menge des fixierten N. Die N-Fixierung in trop.

Böden ist nicht ausschließlich ein biol. Vorgang, sondern wird auch beeinflußt durch photochem. u. katalyt. Vorgänge. Nicht nur der ausnutzbare N, sondern auch der Gesamt-N steigt durch Melassezusatz. Melassegedüngter Boden zeigt erhöhten W.-Gehalt. (Proe. Nat. Acad. Sci. India 6. 99—109. Mai 1936. Allahabad.) GRIMME.

Adam Wiadrowski, Untersuchung der Oberflächenspannung von wässerigen Cyanamid- und Harnstofflösungen. Die Sorption von Kalkstickstoff u. Harnstoff an Lehm (in Konzz. von 19—730 mg pro 100 g Boden) entspricht der Gleichung der Adsorptionsisotherme. Die Oberflächenspannung der Kalkstickstoff- u. Harnstofflsgg. in W. zeigten, daß beide Verbb. die Oberflächenspannung erniedrigen. (Przemysł Chem. 20. 245—46. 1936.)

Horst Engel, Gibt es eine Acidosis bei den Pflanzen? Umfangreiche Verss. mit etiolierten Keimlingen von Mais, gelber Süßlupine, Acker- u. Feuerbohne sowie Erbse zur Nachprüfung der Ergebnisse von Priantschnikow (C. 1929. II. 1577). Die Wurzeln wurden durch Aciditätsgrade von  $p_H=2,0-3,5$  mehr oder weniger stark geschädigt. Die Schädigung (Nachlassen des Turgors) erfolgte sehr rasch u. war schon nach 2-3 Stdn. deutlich erkennbar. Nach etwa 24-std. Einw. der Säure waren die Wurzeln im allg. abgestorben, nachdem sie 50-80% ihres Zellsaftes an das Außenmedium abgegeben hatten. Lupine schied überwiegend Asparagin ab, Ackerbohne Asparagin u. Aminosäuren zu etwa gleichen Teilen u. Erbse vor allem letztere. Der Anteil des NH3 war bei allen Pflanzen im Vgl. zu den Ausscheidungen organ. Natur nur sehr gering. Die sich auf den abgestorbenen Wurzeln sehr rasch entwickelnden großen Pilz- u. Hefemengen trugen durch Zers. der in den abgetöteten Zellen lagernden organ. N-haltigen Stoffe unter NH3-Abspaltung sek. zur Vermehrung des NH3 in der Lsg. bei. Unter dem Einfl. der Säure wurde der gesamte Stoffwechsel der Zellen in den betroffenen Wurzeln zum Stillstand gebracht; Auf- u. Abbau hörten vollständig auf. Am widerstandsfähigsten gegen zu hohe Acidität waren Erbse u. Feuerbohne, dann folgte Ackerbohne u. zuletzt die außerordentlich empfindliche Lupine; diese Reihenfolge entsprach etwa dem Geh. der Samen an Reservekohlenhydraten. Die von Prjanischnikow beobachteten Erscheinungen (NH3-Anhäufung u. a.) bei säurevergifteten, etiolierten Keimlingen wurden als postmortale Vorgänge festgestellt, die mit der lebenden Pflanze nichts zu tun haben. (Bodenkunde u. Pflanzenernährg. 2. (47.) 73—109. 1936/37. Berlin, Univ.)

R. Hanne, Bekümpfung des Kartoffelschorfes durch die Düngung. Auf Grund der Unterss. von Eichinger (vgl. C. 1933. I. 4018) u. Berkner (C. 1936. II. 2776) kann der Schorfbefall durch eine physiol. saure oder neutrale Düngung weitgehend vermindert werden, obwohl die Neigung hierzu genet. in der Kartoffelpflanze verankert ist. (Superphosphat [Berlin] 12. 133—34. Dez. 1936. Hamburg.)

Ctibor Blattný, Ein neues Adhäsivum zu Pflanzenschutzflüssigkeiten. Über Pflanzenleime, hergestellt unter Anwendung von verflüssigtem Knochenleim. (Sborník českoslov, Akad. Zemědělské 11. 372—74. 1936.)

SCHÖNFELD.

Ed. M. Searls und Fred M. Snyder, Bezichungen zwischen Viscosität und Tropfenform und die Anwendung von Olen durch Atomisierung. Verss. ergaben, daß der nötige Atomisierungsgrad in hohem Maße von der Viscosität des verwendeten Öles abhängt, so daß die empfohlenen App. von Fall zu Fall eingestellt werden müssen. (J. econ. Entomol. 29. 1167—70. Dez. 1936. Madison [Wisc.].)

Grimme.

C. B. Wisecup, Abnahme der Wirksamkeit von gelagertem Pyrethrummehl, fest-

C. B. Wisecup, Abnahme der Wirksamkeit von gelagertem Pyrethrummehl, festgestellt durch biologische Prüfungen an der Sellerieblattlaus. In geschlossenen Behältern
aufbewahrt, behielt unverd. Pyrethrummehl länger als 3 Jahre seine Wirksamkeit.
Auch die übliche Tabakstaub-Pyrethrummischung zeigte bei dieser Art Aufbewahrung
nach 1—2 Jahren noch gute Wirkung. An der Luft ging jedoch das Wirkungsvermögen
schnell zurück. (J. econ. Entomol. 29. 1000—03. Okt. 1936.)

GRIMME.

T. Roy Hansberry und Charles H. Richardson, Giftigkeit gewisser Magengifte bei verschiedenen Lepidopteruslarven. Tabellar. Wiedergabe der Ausfallswerte eigener u. fremder Verss. mit zahlreichen Fraßgiften. (J. econ. Entomol. 29. 1160—66. Dez. 1936. Ames [Io.].)

Joseph M. Ginsburg und Chester J. Cavallito, Arsenersatzmittel. II. Beziehungen zwischen der Molekularstruktur und der Giftigkeit organischer Verbindungen bei der Seidenraupe, Bombyx mori. (I. vgl. C. 1935. II. 2112.) Bericht über Verss. mit 121 in W. unlösl. organ. Verbb. (Tabelle) auf Geeignetheit als Fraßgift. Nur 26 Verbb. ergaben brauchbare Resultate, nur 7 davon Mortalitäten von 55—100%. Generell folgt aus den Verss., daß nur solche Verbb. Aussichten auf brauchbare Werte bieten,

die Amino- u. Thiogruppen im Mol. enthalten. (J. econ. Entomol. 29. 856—59. Okt. 1936. New Brunswick [N. J.].) GRIMME.

Je. N. Ssawtschenko, Die Anwendung von Nicotin- und Anabasinsulfat bei der Bekämpfung der Zuckerrübenläuse. Nicotinsulfat ist für die Bekämpfung des Schädlings wirksamer als Anabasinsulfat. Unter günstigen meteorolog. Verhältnissen u. bei Zusatz von fl. Seife zur Lsg. genügen:  $0.06^{\circ}$ /oig. Nicotin- u.  $0.08^{\circ}$ /oig. Anabasinlösung. Bei Anwendung von hartem W. zur Lsg. müssen die Konzz. auf 0.07-0.08 bzw. 0.09 bis  $0.1^{\circ}$ /o erhöht werden. Die Seife läßt sich durch den Petrow-Kontaktspalter ersetzen. Notfalls können den Lsgg. statt Seife Soda oder Kalkmilch zugesetzt werden. (Soviet Sugar [russ.: Ssowjetski Ssachar] 1936. Nr. 8. 9—10.)

Sugar [russ.: Ssowjetski Ssachar] 1936. Nr. 8. 9—10.)

C. L. Burkholder und O. W. Ford, Vergleichende Methoden zur Entfernung von Bleirückständen einer starken Öl-Bleispritzung. Vergleichende Verss. mit steigenden Konzz. von HCl + ,,Vatsol". Beste Ergebnisse mit 2,25% HCl + 0,75% Vatsol. Die Pb-Bestimmungen selbst wurden nach der Dithizonmeth. durchgeführt. (J. econ. Entomol. 29. 827—30. Okt. 1936. Lafayette [Ind.].)

GRIMME.

A. Petrossjan, A. Kirakossjan, R. Mirsabekjan und A. Megrabjan, Bestimmung des Düngerbedarfs der Böden des Oktemberian- und Stalindistrikts (Armenien) mit Hilfe der mikrobiologischen Methode. Die Meth. von USSPENSKI, KRJUTSCHKOWA u. OKSSENTJAN der mikrobiol. Best. des P-Bedarfs hat sich als gut brauchbar für die armen. Böden erwiesen. (Microbiol. [russ.: Mikrobiologija] 5. 657—68. 1936.) SCHÖNF.

R. Thun, Die Löslichkeit der Nährstoffe Kali und Phosphorsäure in kochendem Wasser. Nachprüfung der Beobachtungen Rohdes (C. 1933. II. 1744) über die Beziehungen zwischen wurzellösl. Nährstoffen u. den durch Auskochen des Bodens mit W. gefundenen Werten. Bei P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wurde bei Anwendung von 12,5 g Boden u. 1 l W. bei <sup>1</sup>/<sub>2</sub>-std. Auskochen ein prakt. gleicher <sup>0</sup>/<sub>0</sub>-Satz vom Neubauer-Wert gefunden, der, abgeschen von extrem armen Böden, vom Nährstoffvorrat unabhängig war. Auf 100 g Boden umgerechnet wurde nach dem Auskochverf. durchschnittlich <sup>1</sup>/<sub>4</sub> mehr als nach Neubauer gefunden. Bei K ergab sich im Gegensatz zu Rohde bei gleichen Lsg.-Bedingungen keine feste Beziehung zu den Neubauer-Werten. Die Verhältniszahl nach Rohde galt nur für reiche Böden, während für ärmere die Ausschüttelung in kaltem W. (1: 2,5) sich besser eignete. Das Verf. von Rohde kann für P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> eine recht brauchbare Ergänzung der Keimpflanzenmeth. darstellen. Bei der K-Best. sind jedoch 2 Best.-Formen anzuwenden: Die Ausschüttelung des Bodens mit kaltem W. u., bei mehr als 2 mg K<sub>2</sub>O/100 g Boden, das Verf. des Kochens. (Bodenkunde u. Pflanzenernährg. 2. (47.) 34—44. 1936/37. Rostock.)

F. Alten, B. Wandrowsky und E. Knippenberg, Die Bestimmung des Ammoniakstickstoffes in grünen Pflanzen. Bei der Best. des NH<sub>3</sub>-N in grünen Pflanzen können Natron- u. Barytlauge zur Dest. nicht verwendet werden, da sie die Aminosäuren u. Säureamide zersetzen. Zur NH3-Austreibung ist ein Boratpuffer geeignet, der bei 2—3-facher Verdünnung einen p<sub>H</sub>-Wert von ca. 9,0 hat. Harnstoff, Asparagin, Asparaginsäure u. Tyrosin bleiben bei Dest. mit diesem Puffer bei 45° u. 60—70 mm Hg unverändert. Das im Destillat befindliche NH3 wird colorimetr. mit NESZLERS Reagens bestimmt. Die Abtrennung der festen Pflanzensubstanz vom Pflanzensaft u. die Ausfällung des mit Tannin fällbaren Eiweißes sind wegen NH3-Verlustes nicht möglich. Der fein zerriebene Pflanzenbrei wird mit W. verd. u. durch längeres Stehenlassen im Kühlschrank so weit ausgelaugt, daß bei der Dest. das NH3 quantitativ überdest. wird. Zur NH3-Best. kann nur frisches Material verwendet werden. Frisch zerriebenes, mit Toluol versetztes u. luftdicht verschlossenes Pflanzenmaterial hält sich aber im Kühlschrank mehrere Tage unverändert. Bei 55° getrocknete Pflanzen liefern zu hohe, bei 110° getrocknete zu niedrige NH3-Werte. Zur Verhinderung des Schäumens während der Dest. werden Octylalkohol u. Paraffin verwendet. (Bodenkunde u. Pflanzenernährg. 2. (47.) 120—25. 1936/37. Berlin-Lichterfelde, Landw. Vers.-Stat. des Dtschn. Kalisynd.) LUTHER.

F. Haun, Giftwirkung und Nachweis von Metallphosphiden. Zum Nachw. von Zn-Phosphid zur Bekämpfung von tier. Schädlingen gibt man 5—10 (nötigenfalls 20—30 g) des Unters.-Materials (Giftweizen u. a.) in ein 50- oder 100 ccm-Kölbchen, säuert mit Cu- oder Cd-haltiger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an u. setzt einen Korkstopfen mit eingeklemmtem HgBr<sub>2</sub>-Papier (frisch bereitet) auf. Bei Ggw. von Phosphid färbt sich das Papier gelbvon einer Wasserdampfdest. ist wegen Explosionsgefahr abzuraten. Zum Zn-Nachwempfiehlt Vf. Mitfällung von Co-Hg-Rhodanid nach Feigl, wie näher beschrieben. Zn-Phosphid ist selbst nach Aufgehen des ausgelegten Weizens darin noch nachweisbar.

(Z. Unters. Lebensmittel 72. 307—12. Okt. 1936. Kassel-Harleshausen, Landw. Versuchsanstalt.)

GROSZFELD.

Röchling'sche Eisen- und Stahlwerke Akt.-Ges., Völklingen, Saar (Erfinder: Hermann Passow, Völklingen, Saar), Herstellung eines Düngemittels aus Hochofenschlacke, dad. gek., daß die Schlacke mit Gips, Gipsstein oder Anhydrit (roh oder gebrannt) zusammen fein vermahlen, das Gemisch nach der Feinmahlung in W. zur Quellung gebracht u. anschließend getrocknet wird. Die Quellung kann noch durch Zusatz von geringen Mengen an Alkalien, Silicaten, gelöschtem Kalk oder Alkali- oder Erdalkalisalzen begünstigt werden. Der Kalkgeh. der Schlacke wird in verwertbare Form gebracht, während SiO<sub>2</sub> u. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Gelform übergeführt werden. (D. R. P. 640 652 Kl. 16 vom 12/4. 1934, ausg. 9/1. 1937.)

Hubert Kappen, Bonn a. Rh., Herstellung von Stickstoff und Magnesium- oder Calciumcarbonat enthaltenden Düngemitteln aus Mg-Salze enthaltenden Kalisalzen oder aus einfachen Mg- oder Ca-Salzen durch Behandlung mit NH<sub>3</sub>- u. CO<sub>2</sub>-Gasen im Überschuß u. Befreiung der Rk.-Prodd. von dem dabei überschüssig aufgenommenen (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> durch längeres Liegen an der Luft in dünner Schicht oder durch Erhitzen oder durch Behandeln mit einem erhitzten Gasstrom, sowie Überführung derselben in den streufähigen Zustand, dad. gek., daß die genannten Gase auf die in geschlossenen Gefäßen befindlichen Salze, gegebenenfalls unter Anwendung von Druck u. unter Bewegung der Salze, zur Einw. gebracht werden. Es wird eine wesentliche Verkürzung der Rk.-Zeit erzielt. (D. R. P. 640 370 Kl. 16 vom 3/5. 1933, ausg. 31/12. 1936.) Karst.

Heinrich Herczog, Ungarn, Düngemittel, bestehend aus zerkleinerten Kohlen, bes. Braunkohlen, mit einem p<sub>H</sub>-Wert von 6 oder weniger u. geschlämmtem Gestein, wie Mergel oder Kalkstein mit einem p<sub>H</sub>-Wert von 7,3 oder höher. Bei kalkarmem Boden kann man auch CaO anwenden. (Ung. P. 115 412 vom 17/2. 1936, ausg. 16/11. 1936.)

Carl Oetling, Berlin-Steglitz, Behandlung von Pflanzen. Die Pflanzen werden mit natürlicher feingemahlener Kieselsäure gedüngt, welche wenigstens zu 40—60% durch ein Sieb geht, das 10 000 Maschen pro qcm besitzt. Bes. geeignet ist eine Kieselsäure in feinst gemahlener Form, die aus dem Tertiär stammt. Fe- u. Mn-Salze können noch zugefügt werden. Die Bldg. von Duft- u. Aromastoffen in den Pflanzen wird durch die Anwendung der SiO<sub>2</sub> erhöht. (A. P. 2065 241 vom 21/12. 1934, ausg. 22/12. 1936. D. Prior. 1/12. 1933.)

Comp. Belge des Fertilisants, Brüssel, Organische Düngemittel. Pflanzliche Stoffe werden in einer alkal. Lauge gekocht. Die erhaltene Fl. wird als solche, vermischt mit Torf oder Humuserde, oder zur Trockne eingedampft, als Düngemittel verwendet. (Belg. P. 409 499 vom 17/5, 1935, ausg., 30/9, 1935.)

KARST.

(Belg. P. 409 499 vom 17/5. 1935, ausg. 30/9. 1935.)

Salo Rosenzweig, Wien, Mittel zur Förderung des Pflanzenwachstums, dad. gek., daß es als wirksamen Bestandteil Lebertran bzw. fettreiche Stoffe ähnlicher Zus., wie Leberöle oder die bei der Gewinnung solcher Stoffe anfallenden fettreichen Nebenprodd., gegebenenfalls gemischt mit anderen an sich bekannten indifferenten oder auf Pflanzen wirksamen Stoffen, unter Ausschluß von isolierten Hormonen, Lipoiden oder hormonähnlichen Stoffen in reinem oder rohem Zustand, enthält, wobei der Lebertran oder dgl. in einer Konz. von 1: 10 000 oder geringer in der Nährfl. bei Hyacinthen oder ähnlichen Zwiebelpflanzen als Testobjekt ein früheres Blühen u. eine Vergrößerung des Längenwachstums der Blätter u. des Blütenschaftes, gemessen bei Vollblüte, um mindestens 40% bewirkt. In dem Nährboden oder der Nährfl. der Pflanzen werden die genannten Prodd. ein oder mehrmals in solcher Menge verteilt, die dem Zusatz von 1 Teil Lebertran auf 1000—100 000 Teile Boden der Wrkg. nach entspricht. (Oe. P. 148 359 vom 23/6. 1933, ausg. 11/1. 1937.)

# VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

J. Mc Killop, Werkstoffe für die Herstellung chemischer Anlagen. Allg. gehaltene Übersicht über die in der chem. Industrie verwendeten Werkstoffe, wie Holz, Natursteine, Glas, Metalle u. Legierungen, besonders Cr-Ni-Stähle, Fe-Si-Legierungen, Aluminium, Cu-Legierungen, Nickel u. nickelplattierte Bleche, bleiüberzogene Stähle u. emailliertes Gußeisen. (Trans. Instn. chem. Engr. 13. 63—76. 1935.) FRANKE.

Hansheinrich Pontani, Werkstoffumstellung in der deutschen Metallwirtschaft. Die Umstellung auf deutsche Werkstoffe wird an einigen Beispielen aus der Praxis auf-

gezeigt. (Mitt. Arbeitsbereich Metallges. Frankfurt/Main 1936. 24—32. Dez. Frankfurt a. M., Metallgesellschaft A.-G., Techn. Abtlg.)

BARNICK.

- A. F. Kapustinsky und Anna Silberman, Eine statische Methode zur Bestimmung der Gleichgewichte von Metallen mit Kohlendioxyd. Eine Meth. zur Messung von Gleichgewichten des Typs:  $Me + CO_2 \Rightarrow MeO + CO$  wird ausgearbeitet. Das Gleichgewicht:  $Sn + 2 CO_2 \Rightarrow SnO_2 + 2 CO$  wird gemessen. Die freie Energie, der Wärmeinhalt der Rk.-Komponenten, die Dissoziationskonstante für Kassiterit u. die Gleichgewichtskonstante für:  $2 SnO_2 + 3 C \Rightarrow 2 Sn + CO_2 + 2 CO$  werden berechnet. Abschließend wird der Anwendungsbereich des angegebenen App. besprochen. (Acta physicochim. URSS 4. 495—504. 1936. Moskau, Inst. f. angew. Mineralogie.)
- R. F. Hudson, Form- und Kernschutzschlichten bei Raum- und erhöhten Temperaturen. Zus. von C-haltigen u. mineral. Schlichten für Formen u. Kerne, ihre Anwendbarkeit bei Eisen u. Nichteisenmetallen, Zubereitung der Mischungen, Anwendungsverff., Schlichten für Raum- u. erhöhte Tempp., ihre Druckfestigkeit im getrockneten Zustand. (Foundry Trade J. 55. 427—31. 3/12. 1936.) HOCHSTEIN.

Herman Christiansen, Eisenherstellung in Norwegen. Entw. der Eisenerzeugung in Norwegen. Norwegens wichtigste Erzlagerstätten in Sydvaranger u. Dunderland. Ausnutzung der Kohlevorkommen in Spitzbergen u. der W.-Elektroenergie. Beschreibung von elektr. beheizten Hochöfen u. eines Stahlherst.-Verf. durch Red. mit C in Spigerverk-Elektrodenschmelzöfen. (Metals and Alloys 7. 225—28. Sept. 1936.)

J. Asstachow und M. Abramowitsch, Werkstoffe für die Verhinderung der Roheisendurchbrüche durch das Gestell. Unters. der Ursachen von Roheisendurchbrüchen im Gestell von Hochöfen (Konstruktion u. Werkstoff der Blasformen, Gestellauskleidung, mangelhafte Ausführung von Reparaturen, Zus. des Roheisens u. der Schlacken, bes. Arbeitsbedingungen des Hochofens) u. Vorschläge zu ihrer Behebung, bes. durch geeignete Ausbldg. u. Anordnung der Blasformen. (Stahl [russ.: Stal] 6. Nr. 4. 1—10. April 1936.)

W. Ukolow, A. Panew und W. Owtscharenko, Der Kampf um eine vollständige Ausnutzung des Gichtstaubes und der Feinerze. Herst. von Erzkoks durch Zusatz von 25—30% Gichtstaube oder Feinerzen zu der Beschickung von Koksöfen zwecks wirtschaftlicher Verwendung des im Hochofenbetrieb anfallenden Gichtstaubes u. der Feinerze. Die Herst. von Erzkoks läßt sich ohne Nachteile für den Betrieb der Koksöfen durchführen. Vorteile der Verwendung von Erzkoks im Hochofen. (Stahl [russ.: Stal] 6. Nr. 4. 11—16. April 1936.)

T. Négresco und W. J. Crook, Über die Konstitution des Systems SiO<sub>2</sub> + FeO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CaO (+ MgO). Das zur Festlegung der Gleichgewichte in metallurg. Schlacken wichtige Syst. SiO<sub>2</sub> + FeO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CaO bzw. MgO wird mkr. untersucht. Die Vers. Proben wurden durch Erhitzen von Gemischen der Einzeloxyde auf 1650° im elektr. Widerstandsofen in Luft dargestellt u. ihre Zuss. durch chem. Analyse ermittelt. Es traten folgende Krystallarten auf: SiO<sub>2</sub> als Cristobalit, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MgO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), (CaO, FeO)·2 SiO<sub>2</sub>, CaO·SiO<sub>2</sub>, CaO·MgO·2 SiO<sub>2</sub>, 2 CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 MgO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), (CaO, FeO)·2 SiO<sub>2</sub>, CaO·SiO<sub>2</sub>, CaO·MgO·2 SiO<sub>2</sub>, 2 CaO·FeO·2 SiO<sub>2</sub>, 2 FeO·SiO<sub>2</sub> u. 2 (CaO, MgO)·SiO<sub>2</sub>. Die Ergebnisse werden im Zustandsschaubild in Form einer Pyramide schemat. dargestellt u. erläutert. Das Gesamtsyst. setzt sich aus 12 quasiquaternären Einzeldiagrammen zusammen: I SiO<sub>2</sub> + (CaO, FeO)·SiO<sub>2</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, II (CaO, FeO)·SiO<sub>2</sub> + FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, II (CaO, FeO)·SiO<sub>2</sub> + FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, II (CaO, FeO)·SiO<sub>2</sub> + FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe

Sect. sei. Acad. roum. 18. 67—73. 1936. Bukarest, Polytechn. Schule "König Carol II", Labor. f. Metallurgie. [Orig.: franz.])

Weibke.

M. J. Osstrouchow, Zusammensetzung und Eigenschaften von primären Hochofenschlacken. Schrifttumsübersicht über die der Schmelzung im Hochofen vorhergehenden Sinterungserscheinungen. Unters. von Sinterungsgemischen einiger Oxyde unter Erörterung des Unters.-Verf. u. des Unters.-Materials. Sinterung von Gemischen SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO mit verschied. Zuss. sowie von Gemischen SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO, die aus Quarz-Kaolin u. Kalk bestehen. Unters. des Einfl. von Na<sub>2</sub>O u. MgO auf den Sinterungsverlauf der Gemische SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO. Sinterung von Gemischen CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Vgl. der Sinterungsfähigkeit von Schmelzverbb. u. von synthet. Gemischen bei sonst gleicher Zusammensetzung. Einfl. der physikal. Eigg. der schlackebildenden Teile auf den Sinterungs- u. Schmelzverlauf. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 11. Nr. 10. 61—72. Okt.)

B. A. Andrejew, Untersuchung der die Produktivität der Robert-Konverter beeinflussenden Faktoren. Vf. untersucht den Betrieb von Robert-Konvertern in Abhängigkeit von der Temp. des Futters, der Anfangstemp. des Fe, der Zus. der Ausgangsstoffe, der Fe-Menge usw. (Gießerei [russ.: Liteinoje Djelo] 7. Nr. 8/9. 26—31. 1936.) R. K. MÜ.

Max Paschke und Eugen Peetz, Die Entschwefelung beim Schmelzen von Gußeisen. (Foundry Trade J. 55. 454—57 u. 459. 10/12. 1936. — C. 1936. II. 4250.) HOCHSTEIN.

J. H. Williams, Herstellung dichter Gußstücke. Chem. Zus., Graphitausbldg., Zusätze von Si-Formlingen, neuere Theorien, Roheisen mit hohem O<sub>2</sub>-Geh., nichtmetall. Einschlüsse, eutekt. Graphitausbldg., Gasblasen, Gattierungsfehler, hoher Schrottzusatz, Neueinstellung der Zus., Al als Desoxydationsmittel, P-Regelung, Stahlschrottzusätze, perlit. Gußeisen, Unters. der das Gefüge bestimmenden Einflüsse, Einfl. des Kupolofenschmelzverf., Mn als Reinigungsmittel, Schlackenzus., Schlacke u. S-Mn-Gleichgewicht sowie Blasbedingungen beim Kupolofen. (Foundry Trade J. 55. 449 bis 452. 10/12. 1936.)

Roland Mitsche, Das Primärgefüge des Gußeisens. Es wurde das Primärgefüge von üblich erschmolzenem weißen u. grauen, sowie von überhitztem grauem Gußeisen untersucht, wobei neben der von F. Roll angewendeten Baumann-Probe die Brauchbarkeit des Oberhoffer-Ätzmittels für die Entw. des Primärgefüges nachgeprüft wird. Dabei zeigte sich, daß das Oberhoffer-Ätzmittel für eine große Gruppe von weißen u. grauen Gußeisensorten geeignet ist, während es bei anderen Sorten versagt. Weißes Gußeisen besitzt hauptsächlich ein dendrit. Primärgefüge, während beim grauen Gußeisen sowohl dendrit., als auch globulit. Erstarrung vorkommt. Dabei wird die Ausbldg. eines dendrit. Primärgefüges des grauen Gußeisens durch Überhitzung begünstigt. Hinsichtlich des Zusammenhanges von Primärgefüge u. Graphitausbldg. zeigt sich, daß der Graphit in feiner Verteilung vorliegt, falls die Überhitzungstempso hoch gewählt wird, daß das Gußeisen vollkommen dendrit. erstarrt, während umgekehrt beim stellenweisen Fehlen dendrit. Erstarrung die Erhitzungstemp. zur vollkommenen Graphitverfeinerung nicht hoch genug war. (Arch. Eisenhüttenwes. 10. 263—66. Dez. 1936. Leoben, Techn.-Montanist. Hochschule Graz-Leoben, Eisenhüttenist).

J. W. Donaldson, Weitere Beiträge zur Wechselfestigkeit von Gußeisen. (Vgl. C. 1936. II. 2782.) Ergänzung der Schrifttumsübersicht über die Wechselfestigkeit von Gußeisen durch zwei weitere amerikan. Veröffentlichungen, in denen die Wechselfestigkeit von mit Ni, Cr. Mo, Ti u. Cu legiertem Gußeisen behandelt wird. (Foundry Trade J. 55. 432 u. 442. 3/12. 1936.)

Rudolf Stotz, Über die Probenahme und Prüfung von Temperguß. Auf Grund von Unterss. über den Einfl. der Wandstärke u. des C-Geh. auf die mechan. Eigg. des Tempergusses wird die Forderung aufgestellt, an Stelle des seitherigen einzigen Normalstabes mit 12 mm Durchmesser auch noch andere Normalstäbe mit kleineren u. größeren Durchmessern, die den Wandstärken der Tempergußstücke entsprechen, auszuführen, ferner die n. Meßlänge von dem 5-fachen auf 3-fachen Durchmesser zu verkürzen u. die Mindestwerte für die Zugfestigkeit u. Dehnung von hochwertigem Temperguß heraufzusetzen. (Gießereipraxis 58. 25—28. 17/1. 1937.) EDENS.

A. I. Krynitsky und C. M. Saeger jr., Ein verbesseries Verfahren zur Herstellung

A. I. Krynitsky und C. M. Saeger jr., Ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Probestäben für die Biegeprüfung von Guβeisen. Inhaltlich ident. mit der C. 1936. II. 1606 referierten Arbeit. (Foundry Trade J. 55, 485—88, 24/12, 1936.) EDENS.

II. 1606 referierten Arbeit. (Foundry Trade J. 55. 485—88. 24/12. 1936.) EDENS.
G. Delcroisette, Der Widerstand des Gußeisens bei gleitendem Verschleiß. Best. der Abnutzung von Gußeisen bei gleitendem Verschleiß auf einer rotierenden Scheiben-

prüfvorrichtung. Unters. des Einfl. der Rotationsgeschwindigkeit, des Druckes u. der Berieselung sowie der chem. Zus., bes. des Graphitzustandes u. -anteiles, der Gehh. an Ni, Cr, Si, As, P u. Cu u. der Brinellhärte des Gußeisens auf den Verschleißwiderstand. Durch Cr-, Cu-, As- u. P-Gehh. wird der Verschleiß des Gußeisens verringert, ebenfalls durch Steigerung der Brinellhärte nach verschied. Warmbehandlung. (Rev. Fond. mod. 30. 353—55. 25/12. 1936.)

**P. A. Karchanin**, Beständiges Guβeisen für Kokillen. Auf Grund von Unterss. an verschied. Gußeisensorten zwecks Ermittelung der Eignung als Werkstoff für Kokillen, bei denen die Erwärmungs- u. Abkühlungsbedingungen den prakt. Betriebsbedingungen angepaßt waren, empfiehlt der Vf. ein Gußeisen der Zus.: 3,2—3,6% C, 1,4—1,8% Si, 0,6—1,2% Mn,  $\leq$  0,1 P,  $\leq$  0,08 S, 0,7—1% Cr u. 0,25—0,5% Ni. (Metallurgist [russ.: Metallurg] **11**. Nr. 10. 94—97. Okt.)

G. Dubercet, Die Zementation von Gußeisen mit Beryllium. Zementationsunterss. von Gußeisen mit metall. Be von 98% Reinheit oder mit einer 80% ig. Eisenberylliumlegierung. Von Tempp. von über 800% bildet sich an der Oberfläche des Gußeisens eine aus einer festen Lsg. von C, Be u. Fe bestehende Schicht. Die Dicke der Schicht nimmt mit der Zementationszeit zu. Nach 10 Stdn. Behandlungsdauer wird eine Schicht von 0,8 mm Stärke erhalten. Die Oberflächenhärte des n. Gußeisens von 194 VICKERS-Einheiten wird durch die 10-std. Behandlungsdauer bei 1000% auf 1561 VICKERS-Einheiten erhöht. Durch die Be-Anreicherung wird die Oberflächenschicht des Gußeisens gegen Witterungseinflüsse u. Seewasser beständiger als n. Gußeisen. (Rev. Fond. mod. 30. 360—61. 25/12. 1936.)

L. F. Reinartz, Neuere Entwicklung im Bau und Betrieb von Siemens-Martinöfen. (Min. and Metallurgy 17. 296—98. Juni 1936. — C. 1936. II. 3718.) HOCHSTEIN.

N. Winogradow, Die Arbeit mit Vormetall als eine beträchtliche Hilfsquelle für die Leistungssteigerung der Siemens-Martinöfen. Unters. über den Einfl. der chem. Zus., Entkohlungsgeschwindigkeit u. Desoxydation im Verlaufe der Herst. verschied. Stahlschmelzen auf die mechan. Eigg. des fertigen Stahls. (Stahl [russ.: Stal] 6. Nr. 4. 25—28. April 1936.)

P. W. Umrichin und J. I. Ssuchowa, Untersuchung einer neuen Kokillenform der Kirowhütte. Einfl. der Kokillenform, bes. der Konizität auf die Lunkerbldg., Gasblasen, Seigerungsverteilung u. Transkrystallisation von Stahlblöcken. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 11. Nr. 6. 10—18. Juni 1936.)

HOCHSTEIN.

G. Metkaf, Gütesteigerung von Stahlblöcken durch Anwendung von Warmhauben Bauart "C" und "D". Vorzüge der Anwendung von mit feuerfestem Material ausgekleideten Warmschutzhauben besonderer Bauart auf die Verbesserung der Lunkerbldg. in Stahlgußblöcken. (Stahl [russ.: Stal] 6. Nr. 6. 23—25. Juni 1936.) HOCHST.

P. P. Tschikanow und W. J. Tschuprakow, Vergleich von niedriggekohltem Thomas-, Bessemer- und Martinstahl. Die mechan. Eigg. von weichem Thomas-, Bessemer- u. Martinstahl unterscheiden sich bei Raumtemp. nicht voneinander. Die im Thomas- u. Bessemerstahl enthaltene N<sub>2</sub>-Menge ist 2—3-mal so groß wie im Martinstahl. Während die Kerbschlagzähigkeit der Konverterstähle bei Tempp. von —25° sehr gering ist, besitzt der Martinstahl unter den gleichen Bedingungen noch ca. 40 bis 50°/0 derjenigen Kerbzähigkeit, die er bei Raumtemp. hatte. Bei 2 Vgl.-Stählen, die sich bei sonst gleicher Zus. nur durch einen As-Geh. von 0,23°/0 unterschieden, wurden Unterschiede in den Festigkeitseigg. nicht festgestellt. Bei der Verwendung von Thomas- u. Bessemerstählen als Baustähle z. B. beim Brückenbau, bei Schienen u. dgl. ist Vorsicht zu üben. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 11. Nr. 10. 78—83. Okt.)

N. F. Wjasnikow und F. K. Michalew, Cyanierung durch Calciumcyanid. Bei der Oberflächenhärtung von Stahl durch Behandlung in Ca(CN)<sub>2</sub>-Bädern wird zur Herst. einer cyanierten Schicht von 0,3—0,4 mm bei 825° eine Einw.-Dauer von 40 Min benötigt. Nach 2 Betriebsstdn. muß hierbei das Cyanidbad durch Einführung von neuem Ca(CN)<sub>2</sub> aufgefrischt werden. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 11. Nr. 10. 73—77. Okt.)

R. L. Rolf, Örtliche Oberflächenhärtung von Stahl mittels der Acetylenflamme. Stand der Technik der Oberflächenhärtung von Stählen mittels des Schweißbrenners u. Vorzüge des Verfahrens. Unters. über die Eignung bestimmter Stahlsorten für das Oberflächenhärteverfahren. Angaben über Geräte u. Arbeitsweise bei Zahnrad-Oberflächenhärtungen u. bei der Behandlung großer Tempergußstücke. (Steel 99. Nr. 22. 32—36. 30/11. 1936.)

I. T. Barusdin, Blankglühen von Stahl. Unter- u. übereutektoide Stähle werden in einem Schutzgas aus dissoziiertem NH<sub>3</sub> bei Tempp. unter 650° nicht entkohlt. Erst bei Tempp. von 700° u. bei 3-std. Glühdauer zeigt nur der übereutektoide Stahl eine schwache Entkohlung. Bei 775° u. bei einer Glühzeit von 3 Stdn. entkohlen Stähle mit 0,74°/0 u. 1,11°/0 C schon sehr empfindlich. Art u. Tiefe der Oberflächenentkohlung hängen von der C-Diffusionsgeschwindigkeit vom Kern zur Oberfläche u. von der Diffusionsgeschwindigkeit des H<sub>2</sub> in den Kern des behandelten Gutes ab. Dissoziierter NH<sub>3</sub> ist bis 775° bei einer Glühzeit von 1 Stde. für beliebige Stähle nicht oxydierend, jedoch findet hierbei eine schwache Trübung der polierten Oberflächen des Gutes statt. Die Oberfläche von kaltgewalztem Blech wird bei Tempp. bis 650° keiner feststellbaren Veränderung durch Oxydation unterworfen. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 11. Nr. 6. 66—77. Juni 1936.)

G. Pischtschalko, Über die Möglichkeiten einer Überwachung der Oxydationsfähigkeit der Schlacke zur Verminderung des Ausschusses beim Walzen. Unters. über den Einfl. der Zus. u. der Beschaffenheit von vor der Desoxydation aus dem Siemens-Martinofen entnommenen Schlackenproben auf die Vermeidung von Ausschuß beim Auswalzen der Stahlblöcke. Unters. der Abhängigkeit zwischen Entkohlungsgeschwindigkeit u. Walzwerksausbringen. (Stahl [russ.: Stal] 6. Nr. 4. 17—24. April 1936.)

S. Michailow, Die Leistungssteigerung der Walzwerke und die Verbesserung der Erzeugnisse bei einem höheren Gehalte von Kohlenstoff im Bleche für Feuerbüchsen. Herst., chem. Zus. u. Auswalzen von Kessel- u. Feuerbüchsenblechen mit C-Gehh. von 0,14—0,2%. Unters. der Festigkeitseigg., bes. der Neigung zur Alterung dieser Bleche in Abhängigkeit von ihrer chem. Zusammensetzung. (Stahl [russ.: Stal] 6. Nr. 4. 41—50. April 1936.)

A. W. Prochorow, Uber die Natur des Zeilengefüges im gewalzten und geschmiedeten Stahl. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 11. Nr. 6. 35—42. Juni 1936. — C. 1937. I.

Hochstein.

N. Djubin, Zur Frage der mechanischen Prüfung des Stahles mittels des Nachwalzens. Unters. des Einfl. der chem. Zus., der Walztemp. u. des Verformungsgrades auf die mechan. Eigg. von weichem Eisen (0,07—0,08%) Dei der Herst. von U-Profilen. (Stahl [russ.: Stal] 6. Nr. 4. 79—81. April 1936.)

filen. (Stahl [russ.: Stal] 6. Nr. 4. 79—81. April 1936.)

I. F. Alfonski und M. W. Batanow, Untersuchung der Abnutzungsfestigkeit eines nitrierten Kontrollmeßinstrumentes. Zus., Nitrierung u. Abnutzungsfestigkeit von Lehren, bes. von Gewindelehren. Die Lebensdauer von nitrierten Lehren ist 2,5 bis 3-mal größer als die n. hergestellter Lehren. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 11. Nr. 10. 84—93. Okt.)

Georges Ranque und Pierre Henry, Die Methode der thermischen Autostabilisation und Untersuchungen in der Wärme von langer Dauer. Das Verh. verschied. Stähle beim Glühen während längerer Zeit wird mit Hilfe eines Gerätes nach ROHN untersucht. (Rev. Métallurg. 33. 598—601. Okt. 1936.)

BARNICK.

S. A. Kasejew, Über die isothermische Austenitumwandlung. Rechner. Best. der Geschwindigkeit u. der Zeit der isotherm. Austenitumwandlung. Best. der Abhängigkeit des Grades der Austenitbeständigkeit von der Konz. des C in ihm, sowie Best. der Austenitumwandlung in Abhängigkeit von der Unterkühlung. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 11. Nr. 6. 43—54. Juni 1936.)

Alfred Boyles und M. L. Samuels, Ungewöhnliche Dendritenbildung in Stahlblechen. Die in Stahlblechen mit 0,03 C beobachtete Dendritenbild, wird auf Grund metallograph. Unterss. auf Eisencarbidausscheidungen zurückgeführt. (Metals and Alloys 7. 232—38. 242. Sept. 1936.)

Eduard Houdremont und Hans Schrader, Zur Frage der Korngröße des Stahles, ihrer Beurteilung, ihrer Wirkung auf die Stahleigenschaften und ihrer Beeinflussung. An Hand der einschlägigen Literatur werden folgende Fragen krit. erörtert: Gefügeanormalität bei der Einsatzhärtung, sowie die Ursachen der Gefügeanormalität, die Ermittlung des Korngrößenverh. bei der Wärmebehandlung u. die Beurteilung der Neigung zur Kornvergröberung durch Härtegrenzenbest. sowie Zweck u. Ziel der Empfindlichkeit der Mc Quaid-Ehn-Prüfung, Bedeutung der Korngröße für die Verarbeitung, u. zwar Verformbarkeit, Bearbeitbarkeit, Zähigkeit, Festigkeitseigg., Verschleißwiderstand, Dauerstandfestigkeit, Wechselfestigkeit, Anlaß- u. Alterungssprödigkeit, Schweißrißempfindlichkeit, Härtbarkeit sowie die Gebrauchseignung des Stahles. Zum Schluß wird auf die Beeinflussung der Korngröße durch metallurg.

Maßnahmen u. auf die umkehrende Wrkg. von Al auf Härtbarkeit u. Überhitzungsempfindlichkeit des Stahles eingegangen. (Stahl u. Eisen 56. 1412—22. 26/11. 1936. Essen, Ber. Nr. 358, Werkstoffaussch. V. d. Ei.)

- S. S. Kanfor, Bestimmung der Zementationstiefe und der Diffusionsgeschwindigkeit von Kohlenstoff in Stahl. Rechner. Best. der Zementationstiefe bei der Aufkohlung von Stahl. Das parabol. Gesetz:  $x^2 = Kt$ , welches die Abhängigkeit der Zementationstiefe von der Haltezeit ausdrückt, steht nicht mit den prakt. Ergebnissen in Einklang. Als Fehler der Gleichung sieht der Vf. die nicht berücksichtigte Abhängigkeit zwischen Zementationstiefe u. C-Konz. an. Die lineare Umwandlungsgeschwindigkeit v des C-Geh. im Stahl bei der Zementation besteht aus:  $v = v_k + v_x$ , wobei  $v_k$  die Umwandlungsgeschwindigkeit des C im Stahl bedeutet, welcher von akt. äußeren Einww. isoliert ist, u.  $v_x$  die lineare Umwandlungsgeschwindigkeit des C im Stahl bedeutet, welcher als Wrkg. des Zementationsmittels auftritt. Die Abhängigkeit der Zementationstiefe (x) von der Haltezeit (t) wird durch die Gleichung ausgedrückt:  $x = (t/k) + \sqrt{t/c}$ . Die Richtigkeit der Formel wurde experimentell bestätigt. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 11. Nr. 6. 55—65. Juni 1936.)
- N. Schapow und W. Kisslik, Untersuchung der Oberflächensehler (Schalen) auf Radreisen und deren Bekämpfung. Für an Radreisen durch Schalenbldg. entstehenden Ausschuß machen die Vff. nichtmetall. Einschlüsse aus Desoxydationsprodd. u. aus seuersesten Stoffen verantwortlich. (Stahl [russ.: Stal] 6. Nr. 6. 60—66. Juni 1936.)
- R. S. Nikolajew, Gasblasenseigerung in Schienen. Entstehung, Aussehen u. Wrkg. von Gasblasenseigerungen in Schienen. Zwecks Vermeidung der Gasblasenseigerung fordert der Vf. Maßnahmen zur Verringerung des Gasgeh. der Stahlschmelzen bes. durch wirkungsvolle Desoxydation der Schmelze. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 11. Nr. 10. 42—47. Okt. 1936.)
- N. T. Gudzow, F. D. Baranow und O. O. Kusmina, Untersuchung über das Auftreten von Schwarzbruch bei Stahl und über die Natur der sogenannten Graphiteinschlüsse. Fortsetzung der C. 1937. I. 1252 referierten Arbeit. Temperkohle bildet sich entweder beim Glühen bei hohen Tempp. mit nachfolgender langer Haltczeit, aber auch bei schneller Abkühlung von hoher Temperatur. Vermeidung von Schwarzbruch mit gleichzeitiger Verringerung der Temperkohlebldg. entweder durch Abschrecken von hoher Temp. oder besser noch durch Warmverformung mit nachfolgender schneller Abkühlung. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 11. Nr. 6. 3—9. Juni 1936.) HOCHSTEIN.
- S. Kopelmann, Die Güte von Kesselblechen mit einem amorphen oder krystallinischen Bruch und Abnahmevorschriften. Unters. von Kesselblechen nach dem Auswalzen. Unters. des Einfl. der Blechstärke, der ehem. Zus. u. der Warmbehandlung (Normalisierung) auf das Bruchaussehen der Bleche (amorpher oder feinkrystalliner Bruch). Einfl. des Bruchaussehens auf die Festigkeitseigg, der Bleche. Folgerungen für die Herst. u. Warmbehandlung der Bleche. (Stahl [russ.: Stal] 6. Nr. 4. 51—58. April 1936.)
- J. Schumowski, Zur Abhandlung von Kopelmann: Die Güte von Kesselblechen mit einem amorphen oder krystallinischen Bruch und Abnahmevorschriften. (Vgl. vorst. Ref.) Erörterungen über Abhängigkeit des krystallinen Bruchaussehens von Kesselblechen von der Blechstärke, von der Art des Zerreißvers. u. der Probeform. (Stahl [russ.: Stal] 6. Nr. 4. 59. April 1936.)
- P. I. Orletz, Überwachung der Güte von Schmelzen aus Werkzeugstahl. (Vgl. C. 1937-1. 1775.) Überwachung der Werkzeugstahlherst. durch Beurteilung des Ausschens von der Schmelze entnommenen Bruchproben. Unters. des Bruchgefüges hinsichtlich der Kornausbldg. Einfl. der Gefügeausbldg. auf die Warm- u. Kaltbildsamkeit. die mechan. Eigg. u. die Empfindlichkeit gegen Überhitzung beim Härten. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 5. 306—10. März 1936.)
- William R. Frazer, Moderne Schnelldrehstähle. Zusammenfassende Betrachtungen über die Entw. der Schnelldrehstähle. Vf. kommt zu der Schlußfolgerung, daß für "gewöhnliche" Zwecke immer noch der bekannte 18—4—1-W-Cr-V-Stahl am gegignetsten ist. (Metal Progr. 30. Nr. 6. 41—45. Dez. 1936. Athol, Mass., Union Twist Drill Co.)
- L. Persoz, Die Konstruktionsstähle. 11. (1. vgl. C. 1936. II. 2981.) An Hand der einschlägigen Literatur u. vieler Schaubilder gibt Vf. eine umfassende Übersicht über den Einfl. des Kohlenstoffs unter Berücksichtigung des Zementierens, des Sauerstoffs,

unter kurzer Behandlung der verschied. Herst.-Verff. (S.-M.-, Bessemer- u. Thomas-Verf.), des Stickstoffs, unter bes. Berücksichtigung der Verstickung u. des Einfl. von Al, Ti, V, Cr, Mo u. Mn auf den Nitriervorgang, sowie des Phosphors, Arsen, Schwefel, Mangan, Silicium u. Chrom auf die mechan. u. magnet. Eigg. von Konstruktionsstählen. (Métaux 11 (12). 125—38. 190—94. Okt. 1936.)

W. D. Krutitzki und D. A. Massljanski, Über die Ursachen der Flockenbildung im Stahl. Im bas. Martinofen hergestellte Stähle, wie z. B. CrNi-, Mn-, Cr-Stähle u. dgl. sind für Flockenbldg. sehr empfindlich. Auch in gewalzten, geschmiedeten u. gegossenen C-Stählen wurde Flockenbldg. beobachtet. Der Grad der Empfindlichkeit hierfür hängt von der Schmelzführung ab. Die Flocken bilden sich im Temp-Gebiet unter 400° bei schneller Abkühlung des Stahles nach einer Warmverarbeitung mit einer Abkühlungsgeschwindigkeit von über 15°/Stunde. Langsame Abkühlung der Gußblöcke oder der Knüppel nach ihrer Warmverformung bei Tempp. von 400 bis 100—150° mit einer Geschwindigkeit von unter 15°/Stde. gewährleistet Flockenfreiheit auch bei hierfür sehr empfindlichen Stählen. Die nach der Warmverformung gebildeten weißen Flocken schweißen zum Teil bei noch weiterer Verformung zu dünneren Werkstoffquerschnitten zusammen, zum anderen Teil werden sie in silberne, durch das Walzen gestreckte Streifen umgewandelt. Die letzteren können auch bei sehr starken Verformungsgraden bei der Warmverarbeitung vernichtet werden. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 11. Nr. 10. 9—17. Okt.)

N. Besmelnitzyn und W. Iwantschenko, Die Ursachen der Flockenbildung in legierten Stählen und die Bekämpfung derselben. Der Ersatz von Koksroheisen durch

N. Besmelnitzyn und W. Iwantschenko, Die Ursachen der Flockenbildung in legierten Stählen und die Bekämpfung derselben. Der Ersatz von Koksroheisen durch Holzkohlenroheisen bei der Gattierung sowie die Desoxydation des Stahlbades durch Borkalk verringern die Neigung des Stahles zur Flockenbildu, nicht. Stahlblöcke mit 1,4, 2,5 u. 3,5 t Gewicht zeigen keine Unterschiede in der Flockenbildung. Ebenso gab eine Homogenisierung keine zufriedenstellenden Resultate. Nur genügend langsame Abkühlung der Blöcke gewährleistet ihre völlige Freiheit von Flockenbildung. (Stahl [russ.: Stal] 6. Nr. 4. 60—69. April 1936.)

Van den Bosch und Vialle, Metallographie der nichtrostenden Stähle. Metallographie

Van den Bosch und Vialle, Metallographie der nichtrostenden Stähle. Metallograph. Unters. des Gefüges von nichtrostenden Stählen mit 18% Cr, 8% Ni sowie mit 25—30% Cr mit oder ohne Gehh. an Mo u. Si nach verschied. Warmbehandlung. Anwendung des Ätzmittels nach Honda. Herst. von Schliffbildern an geschweißten, kaltverformten u. nach der Kaltverformung verschied. warmbehandelter Stahlproben. (Rev. Métallurg. 33. 654—64. 721—26. Dez. 1936.)

Hochstein.

F. Poboril, Einige neue Chromstähle. Die Skodawerke haben zwei neue Cr-Si-Stähle entwickelt, einen hitzebeständigen mit Handelsnamen Ferchromit u. einen korrosionsbeständigen mit Handelsnamen Neochrom, u. zwar liegt die Zus. zwischen 0,1 u. 1,5%, C, 0,5 u. 2,5%, Si, 22 u. 30%, Cr. Der niedrige C-Geh. gilt für Schmiedestücke, der höhere für Gußstücke; der Si-Geh. richtet sich nach dem C-Geh. u. wird um so höher gewählt, je höher der C-Gehalt. An Hand des tern. Fe-Cr-C-Zustandsschaubildes u. zwei entsprechenden Schnitten bei 25%, Cr u. 0,8% C wird auf die Struktur der genannten Stähle u. den Einfl. des Si-Zusatzes eingegangen. (Metal Progr. 30. Nr. 6. 56. Dez. 1936. Pilsen.)

30. Nr. 6. 56. Dez. 1936. Pilsen.)

W. Datta und P. Iwanow, Qualitätssteigerung der Kertschen Schienen durch Erzeugung eines sorbitischen Gefüges. Herst. von Schienen mit einer Zugfestigkeit von 90 kg/qmm durch Erhöhung der Legierungselomente, bes. Cu. Mn, sowie gegebenenfalls durch Zusatz von Cr, Ni, V, Ti u. a. m., dann durch Herst. von Verbundstahlschienen u. durch eine bes. Warmbehandlung der Schienen nach dem Warmwalzen zwecks Herst. eines sorbit. Gefüges. Durchführung von Verss. nach dem an sich bekannten Verf. von Neuves Maisons an Schienen der Zus. 0,36—0,42% C, 0,8 bis 1,1% Mn, 0,12—0,20% Si, bis 0,08% P, bis 0,05% S, 0,12—0,18% As. Es werden hierbei sorbit. Schienen mit über 90 kg/qmm Zugfestigkeit hergestellt. (Stahl [russ.: Stal] 6. Nr. 6. 67—77. Juni 1936.)

A. Dudar, Herstellung von Scheibenstahl. Die Herst. von Scheibenstahl mit 0,65—0,75% C, 0,8—1,1% Mn, 0,2—0,4% Si, bis 0,05% S u. 0,05% P mit Brinellhärten von 240—290 Einheiten bietet im bas. Martinofen keine bes. Schwierigkeiten. Verwendung von hochwertigem Schrott. Der Einsatz muß so gattiert sein, daß nach der Einschmelzung 1,2—1,4% C u. 0,2—0,3% Mn im Bade sind. Während der Schmelze soll der Mn-Geh. nicht unter 0,3% sinken. Das Verhältnis von CaO/SiO<sub>2</sub> in der Schlacke soll nach der Einschmelzung nicht niedriger als 1,35 u. vor dem Abguß nicht über 2,1 sein. Der Abguß erfolgt zweckmäßig bei 1500% mit einem Gießstrahl von 40 mm Durch-

messer. Sorgfältige Entfernung der Zunderbldg. am Stahlgußblock. (Stahl [russ.: Stal] 6. Nr. 6. 9—22. Juni 1936.)

HOCHSTEIN.

Maurice Vitzeni, Verbesserung der Stahlqualität für Radreifen. Unters. über die Erschmelzung, Desoxydation, O<sub>2</sub>-Gehh., Blockformen, Lunkerbldg. u. mechan. Eiggeines Martinstahls mit 0,45—0,55% C u. 0,7—0,9% Mn zwecks Verbesserung der Stahlqualität bei seiner Verwendung zu Radreifen. (Rev. Métallurg. 33. 665—70. Nov. 1936.)

- P. Krawzow, I. Schneerow, S. Fetissow und A. Lopatin, Versuche zur Herstellung von Blechen aus Manganstahl. Unters. der Herst.-Bedingungen von Mn-Stahl-Schiffsblechen zwecks Vermeidung des beim Walzen dieses Werkstoffes auftretenden Ausschusses. Die Vff. machen auf Grund ihrer Labor.-Verss. hierfür hauptsächlich Gasblasen verantwortlich, wobei H<sub>2</sub>-Ausscheidungen in der Nähe von größeren Schlackenteilchen im Block beobachtet werden. (Stahl [russ.: Stal] 6. Nr. 6. 26—38. Juni 1936.)
- —, Untersuchung über den Einfluß von Carbidausscheidung und Korngröße im Schnelldrehstahl. Eine Carbidausscheidung im 18°/₀-W-Schnelldrehstahl wird in ihrer Zus. durch Warmbehandlung, Verteilung u. äußere Form nicht wesentlich verändert, jedoch scheint die äußere Form der Carbidausscheidung den Diffusionsverlauf u. die Härtbarkeit zu beeinflussen. Festigkeit u. Bildsamkeit von Schnelldrehstahl werden durch Korngröße, Verteilung der Carbide u. durch ihre äußere Form wesentlich beeinflußt, nicht dagegen die Wärmeleitfähigkeit. Die Härte bei höheren Tempp. hängt von der Korngröße u. der äußeren Form der Carbide stark ab, jedoch nur wenig von ihrer Verteilung. Das Kornwachstumsvermögen ist kein Kennzeichen für das Schmelzverfahren u. die Desoxydation. Carbidausscheidungen verhindern rein mechan. das Kornwachstum. Spannungen, die von der Anfangshärtung der Schnelldrehstähleherrühren, erfordern für ihre Entfernung eine lange Haltedauer bei niedrigen Temperaturen. Die Korngröße wird schließlich noch von der Ofenatmosphäre, die den Schnelldrehstahl beim Erhitzen für die Härtung umgibt, beeinflußt. (Steel 99. Nr. 18. 65—66. 2/11. 1936.)

Morris Cohen, Alterungserscheinungen einer silberreichen Kupferlegierung. Der Mechanismus der Aushärtung, bes. Erscheinungen, die vor Beginn der eigentlichen Ausscheidung auftreten, werden an Ag-Cu-Legierung mit 8,72%, Cu (99,98%), ig. Ag u. 99,985% Cu) mittels Härtemessungen, Röntgenunterss. u. Bestimmungen des elektr. Widerstandes, sowie dilatometr. Messungen eingehend untersucht. (Metals Technol. 3. Nr. 7. Techn. Publ. Nr. 751. 19 Seiten. Okt. 1936.)

BARNICK.

Jack Delmonte, Beryllium und seine Legierungen. Das Vork. des Be, die hei der Herst. auftretenden Schwierigkeiten, die physikal. Eigg., Anwendungsgebiete des Oxyds, die Preisentw. auf dem Weltmarkt, die Herst. von Be-Legierungen u. deren physikal. Eigg., bes. die Legierungen mit Cu, Stahl, Ni u. Ag, Al, Mg u. Si werden ausführlich besprochen. (Metals and Alloys 7. 175—180. 211—15. 239—42. Juli 1936.)

H. C. Mougey, Die neueren Lagerstoffe und ihre Schmierung. Nach allg. Hinweisen auf die Entw. der Lagermetalle (Bleibronzen, Babbittmetall, Blei-Alkalimetall- u. Cd-Legierungen) wird auf die Theorien der Lagermetalle (harte Krystalle in weicher Grundmasse u. dgl.) u. die Anforderungen eingegangen, die an neuzeitliche Lagerstoffe gestelltwerden. Weitere Ausführungen befassen sich mit dem Fressen von Lagern u. der Ermüdungsfestigkeit u. Korrosionsbeständigkeit von Lagermetallen. (Ind. Engng. Chem., News Edit. 14. 425—28; Oil Gas J. 35. Nr. 27. 39—44; Petrol. Wld. [London] 34. 15—18. Refiner natur. Gasoline Manufacturer 15. 493—98. 1936. Detroit.) GEISZLER.

Léon Dlougatch, Komplexe Methoden für die Untersuchung metallischer Legierungen. Allgemeine Übersicht. (Rev. Métallurg. 33. 612—18. Okt. 1936.)

BARNICK.

Vincent E. Lysaght, Über Härteprüfung. Es werden die verschied. Härtprüfverff. im einzelnen erörtert u. hinsichtlich ihrer Vor- u. Nachteile krit. besprochen.
Dabei wurde hauptsächlich auf die Brinell-, Scleroskope-, Rockwell-, Vickers- u. Monotronverff. eingegangen. Schließlich wurde die Umrechnung der einzelnen Härteziffern
kurz gestreift. (Canad. Chem. Metallurgy 20. 380—84. Dez. 1936. New York, Wilson
Mechanical Instrument Co., Inc.)

Georges Ranque, Pierre Henry und Marcel Chaussain, Ein Apparat für die Industrie zur Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit der Metalle bis zu Temperaturen von 900°. Eine App. zur Best. der therm. Leitfähigkeit wird beschrieben. Meßergebnisse für Cu-, Ni-, Fe- u. C-Stähle mit 0,31, 0,82 u. 1,30°/<sub>0</sub> C werden angegeben. (Rev. Métallurg. **33**. 602—08. Okt. 1936.)

Ancel St. John, Röntgenstrahlen unter den Metallen. Übersicht über verschied. Fragen u. neuere Arbeiten auf dem Gebiet der Grob- u. Feinstrukturuntersuchung. (Metal Progr. 30. Nr. 4. 162—66. Okt. 1936. Long Island City, N. Y., St. John X-Ray Service, Inc.)

Ernst A. W. Müller, Zweckmäßige Aufnahmebedingungen bei der Röntgendurchstrahlung. Es wird über Verss. mit Vgl.-Körpern, wie Blechtreppen u. Blechpaketen, in denen zylindr. Bohrungen mit einem Eisenpulver-Paraffingemisch als Ersatz für Schlacke ausgefüllt waren, berichtet, aus denen hervorgeht, daß die Erkennbarkeit von Drahtstegen, Poren u. Schlackeneinschlüssen derselben Größe in Röntgenaufnahmen nicht gleich ist. Gleichwohl bestehen gegen die Anwendung der sehr handlichen Drahtstege kaum Bedenken. Es wird aber ausdrücklich darauf hingewiesen, daß bei Röntgendurchstrahlungen von Werkstücken die gleichzeitige Aufnahme von Vgl.-Körpern notwendig ist, um Täuschungen über die erreichte Fehlererkennbarkeit zu vermeiden, die bei zu hoher Betriebsspannung an der Röntgenröhre möglich sind. Weiterhin wurden im Hinblick auf die neuere Entw. von empfindlichen Verstärkerfolien u. Filmen Unterss. durchgeführt über die zweckmäßigen Belichtungsbedingungen bei der Röntgendurchstrahlung von Gußeisen u. Stahl. Auf den Meßergebnissen u. bisherigen Schrifttumsangaben fußend, wurde ein vollständiges Belichtungsschaubild für die Durchstrahlung von Gußeisen u. Stahl aufgestellt, daß auf die verschied. Film- u. Folien zusammenstellungen, das Entfernungsgesetz u. die Randwrkg. Rücksicht nimmt, wobei unter Randwrkg. die Aufhellung des Filmes infolge des schrägen, längeren Strahlenweges im Prüfstück am Rande von plattenförmigen Prüfkörpern verstanden wird. (Arch. Eisenhüttenwes. 10. 267—73. Dez. 1936.

J. I. Lewando und P. F. Wassilewski, Bestimmung der elastischen Eigenschaften von Metallen durch ein radiotechnisches Verfahren. (Vgl. C. 1937. I. 1774.) Beschreibung des radiotechn. Verf. zur Best. des Elastizitätsmoduls von Metallen mit Wicdergabe von Schaltbildern u. Angaben über Durchführung des Verf. sowie über Berechnung des Elastizitätsmoduls. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 5. 176—81. Febr. 1936. Zentrallabor. des KIROW-Werkes.)

Harvey C. Hayes, Auffindung und Ortsbestimmung von plattenförmigen Stellen in Stahlplatten. Einfache theoret. Betrachtungen zeigen, daß man an Hand der Verzerrung der auf schwingenden Stahlplatten sich ausbildenden Sandfiguren Materialfehler von plattenförmiger Gestalt auffinden u. ihre Stelle feststellen kann. Verss. mit Platten verschiedener Form u. Dicke bestätigen diese Überlegungen. (Amer. Inst. Phys. Anniv. Meeting 1936. 43. Washington, Naval Research Laboratory, Anacostia Station.)

J. D. Jevons, Metallurgische Lage des Tiefziehverfahrens. (Vgl. C. 1936. II. 2437.) Vf. bespricht ausführlich die für das Tiefziehverf. wichtigen Fragen der Metallqualität, der auftretenden Fehler, des Gefüges u. der therm. Vorbehandlung, sowie die in letzter Zeit erzielten Verbesserungen. (Iron Steel Ind. 9. 235—38. 277—82. 419—24. 483—90. 10. 135—42. 191—93. 1936.)

BARNICK.

C. H. Davy, Moderne Schweißverfahren. Umfassender Überblick über den heutigen Stand der Hammer-, Acetylen-Sauerstoff-, elektr. Widerstands Arcatom- u. Lichtbogenschweißung, wobei auf die erhaltenen mechan. Eigg., sowie an Hand zahlreicher Gefügcaufnahmen u. Röntgenaufnahmen auf die Beschaffenheit der mittels der verschied. Methoden erhaltenen Schweißnähte eingegangen wird. (Trans. Instn. chem. Engr. 13. 131—57. 1935.)

W. G. Theisinger, Der Einfluß der Erhitzung beim Schweißen. I. Nach einem Überblick über die wichtigsten Faktoren, welche für die Größe der durch die Schweißhitze beeinflußten Zone von Bedeutung sind, nämlich Schweißgeschwindigkeit, Zus. des Grundmetalles, Schweißstrom u. Art der Elektrode, werden die Ergebnisse diesbzgl. Unterss. an Stählen mit 0,17—0,53% C mitgeteilt. Diese Verss. ergaben, daß mit zunehmender Schweißgeschwindigkeit oder abnehmender therm. Energie (Ampere × Volt×60/Schweißgeschwindigkeit in cm/Min. = Jouls/cm) eine Härtesteigerung in dem der Schweiße angrenzenden Bereich eintritt, die um so größer ist, je höher der C-Geh. des Grundwerkstoffes u. je schneller die Abkühlung erfolgt. Bemerkenswert ist, daß bei einem C-Geh. über 0,33% die Härte der durch die Schweißhitze beeinflußten Zone sehr schnell ansteigt, bei niedrigeren C-Gehh. die Härte jedoch ungefähr

dem C-Geh. proportional erhöht wird. (Iron Age 138. Nr. 16. 81-82. 86. 88. 90. 92.

 15/10. 1936. Coatesville, Pa., Lukens Steel Co.)
 W. G. Theisinger, Der Einfluβ der Erhitzung beim Schweißen. II. (I. vgl. vorst. Ref.) In Fortsetzung seines Aufsatzes verfolgt Vf. weiter die Härteänderung in der der Schweiße unmittelbar angrenzenden Zone, wobei er an Hand von Mikroaufnahmen die Gefügeänderungen dieses Bereiches aufzeigt. Es konnten bei diesen Unterss. Härteunterschiede von 100 Vieliers-Einheiten festgestellt werden. Auf Grund dieser Beobachtungen wird für jeden der untersuchten Stähle eine maximale Schweißgeschwindigkeit angegeben, aus der mittels oben angegebener Formel die zulässige therm. Mindestenergie errechnet wird. Diese Wärmeenergie muß bei Steigerung des C-Geh. des Grundwerkstoffes gleichfalls erhöht werden, was durch Erhöhung der Stromstärke oder Verringerung der Schweißgeschwindigkeit geschehen kann. Schließlich konnte noch festgestellt werden, daß die gleichmäßigste Härte bei allen Stählen, ohne Rücksicht auf ihre Zus., bei einer Schweißgeschwindigkeit von 20,3 cm/Min., bei 375 Ampere u. 23 V, d. h. bei einer therm. Energie von 64 700 Joules/cm erzielt wird. (Iron Age 138. Nr. 25. 38—45. 17/12. 1936. Coatesville, Pa., Lukens Steel Co.) FRE.

R. T. Gillette, Widerstandsschweißung verschiedenartiger Metalle. Inhaltlich ident. mit dem C. 1937. I. 1534 referierten Aufsatz. (Canad. Machinery manufactur. News 47. 43—44. 46. 48. Nov. 1936. General Electric Co.) FRANKE.

A. Sonderegger, Gase in Schweißungen. Da die großen Erfolge der Elektroschweißung in neuerer Zeit zum Teil der erhöhten Kenntnis zu verdanken sind, welche die Metallurgie in den letzten Jahren über den Einfl. der im Stahl in den verschied. Aggregatzuständen vorhandenen Gase gewonnen hat, so gibt Vf. einen Überblick über diese Erkenntnisse bzw. über die Auswrkg. der verschied. Gase auf die mechan. Eigg. von Schweißungen u. über den Einfl. verschied. Legierungszusätze auf den Gasgeh. derselben. (Bull. schweiz. elektrotechn. Ver. 28. 10—12. 6/1. 1937. Zürich.) FRANKE. M. M. Beterew, Kaltschweißen von Gußeisen. Bei den beschriebenen Verss. Worden

8 mm starke Elektroden (3,10% C, 3,50% Si, 0,64% Mn, 0,10% P, 0,08% S) mit einer Umhüllung aus 40% SiC, 22% Graphit, 25% SrCO<sub>3</sub>, 10% Al u. 3% NiCO<sub>3</sub> verwendet. Die Umhüllung ergibt eine Schlacke, die die Schweiße bis zum Erkalten schützt. Man kann auch mit C-armen Elektroden gute Schweißen erzielen, wenn man Spezialumhüllungen u. Flußmittel (wie Borax) verwendet. (Autogene Ind. [russ.: Awtogennoje Djelo] 7. Nr. 7. 10—12. Juli 1936.)

R. K. MÜLLER.

W. I. Jarcho, Kaltes Elektroschweißen von Gußeisen nach der Jarcho-Methode. Eine kompaktere Schmelze als mit einer mit Kreide umkleideten Elektrode erzielt Vf. bei Verwendung einer Umkleidung aus Graphit + Ferrosilicium + Kreide + Feldspat + Wasserglas. Durch die Anwendung von FeSi (oder FeMn) in der Elektrodenumhüllung kann man eine Schweiße von ähnlicher Zus. u. ähnlichem linearen Ausdehnungskoeff. erzielen wie das Grundmetall. Die Schweißen sind leicht bearbeitbar. Bes. geeignet

ist die Meth. für das Schweißen kleiner Risse oder zerbrochener Stücke. (Autogene Ind. [russ.: Awtogennoje Djelo] 7. Nr. 7. 2—6. Juli 1936.)

R. K. MÜLLER.

W. A. Batmanow, Kaltes Elektroschweißen von Gußeisen mit Elektroden aus austenitischem Gußeisen. Vf. beschreibt Schweißverss. an Gußeisen (3,41—3,62% C, 0,838% Mn, 2,10—2,138% Si) mit Elektroden aus Ni-haltigem austenit. Gußeisen von verschied. Zus. u. verschied. Elektrodenumhüllungen. Es wird auf die Wichtigkeit der Verwendung umkleideter Elektroden hingewiesen: mit nackten Elektroden aus Ni-haltigem Gußeisen erhält man rissige Schweißen u. Porenbldg. in der Umgebung der Schweiße. (Autogene Ind. [russ.: Awtogennoje Djelo] 7. Nr. 7. 7—10. Juli 1936.)
R. K. MÜLLER.

Edward J. Brady, Das Schweißen eines Stahles mit  $3^1/2^0/_0$  Nickel. Vf. behandelt das Schweißen von Stählen mit  $2-5^0/_0$  Nickel u. maximal  $0,4^0/_0$  C, bes. von Stählen mit  $3.5^{\circ}$  Ni, bei dem sich mit einer Elektrode gleicher Analyse u. selbst mit einer Elektrode wesentlich geringeren Ni- u. C-Geh. keine befriedigende Schweißungen herstellen lassen. mit ummantelten Elektroden aus weichem Stahl bei verkehrter Polarität (Pluspol) jedoch einwandfreie Ergebnisse erzielt werden. Für das Schweißen von Blechen verschiedenster Dieke werden ausführliche Einzelangaben gemacht. (Weld. Engr. 21. Nr. 12. 31—32. Dez. 1936.)

O. I. Winogradski, Elektroschweißung von Schnellschneidestahl. An Fräsen aus einem Schnellschneidestahl mit 0,70—0,85% C, 3,5—4,5% Cr, 16,0—18,0% W, 0,7 bis  $1,0^{\circ}/_{0}$  V, bis  $0,40^{\circ}/_{0}$  Si, bis  $0,40^{\circ}/_{0}$  Mn werden mit Elektroden vom F. 1510° Schweißverss, durchgeführt, wobei Schweißen von befriedigender Qualität erhalten werden, wenn die Schweißstellen mit einer Lötlampe vorerhitzt werden. (Autogene Ind. [russ.: Awtogennoje Djelo] 7. Nr. 7. 20—21. Juli 1936.) R. K. MÜLLER.

S. G. Éiche, Das Heftschweißen von Eisenblech am Stück ohne Abschrägung der Kanten mit Elektroden von großem Durchmesser. Vf. berichtet über Schweißverss. mit 9 mm dicken umkleideten Elektroden an Stahlblechen von 10 mm Stärke, wobei der Abstand der nicht abgeschrägten Kanten 2 mm beträgt. Die Kerbzähigkeit der Schweiße ist um 30% niedriger als die des Bleches, die Dauerfestigkeit ist aber höher (48,6 kg/qmm), die Dehnung 19,5%. Das Verf. erweist sich im Vgl. mit dem üblichen Verf. als wirtschaftlicher. (Autogene Ind. [russ.: Awtogennoje Djelo] 7. Nr. 8/9. 16—19. Aug./Sept. 1936.)

E. I. Larsen, Widerstandsschweißverfahren für Stahl- und Nichteisenbleche. An Hand des einschlägigen Schrifttums (56 Literaturangaben!) wird ein grundlegender Überblick über wichtige Gesichtspunkte für die Widerstandsschweißung aller wesentlichen Eisen- u. Nichteisenmetalle gegeben, wobei Vf. eine Formel für die Berechnung der Schweißwärme u. der für einen Schweißpunkt nötigen Wärme gibt, die allg. Anforderungen, die an Punktschweißelektroden gestellt werden müssen, u. welche die elektr. u. die Wärmeleitfähigkeit, Festigkeitseigg., Abmessungen, Kühlungsverhältnisse u. Preßdruck beim Schweißen betreffen, aufzeigt u. chem. Zus., physikal. Eigg., Schweißcharakteristik, Elektrodenwerkstoff u. Festigkeit der Schweißverb. für die wichtigeren im Handel befindlichen Werkstoffe behandelt. In einer Tafel sind die Blechdicken, die Punktzahl je Min., die elektr. Leistung u. der Preßdruck für ebene u. saubere Bleche aus niedriggekohltem Stahl angegeben. Schließlich wird eine Übersicht über die Schweißbedingungen für die Punktschweißung von rostfreien Stählen, plattierten Blechen, Aluminium, Monelmetall u. Reinnickel sowie Kupfer, Messing u. Bronze gegeben. (Amer. Weld. Soc. J. 15. Nr. 12. 9—16. Dez. 1936. P. R. Mallory & Comp., Inc.) Franke.

D. Halsey, Richtlinien für Schweißgüte und Prüfverfahren für stumpfgeschweißte Druckrohrleitungen. Es werden die von der "Hartford Dampfkesselversiche Rungsgeselleschaft" an Hersteller oder Verleger von Rohrleitungen gestellten Forderungen u. Verff. zur Beurteilung der Schweißgüte — Zug-, Freibiege- u. Dornbiegevers. — näher beschrieben u. auf die Abnahme vollständiger Rohrleitungen eingegangen. (Weld. Engr. 21. Nr. 12. 38—42. Dez. 1936.)

G. W. Plinke, Diskussion zu dem Aufsatz von Rooke, Saacke und Kugler über "Mehrschichtige Acetylen-Sauerstoffschweiβung von Rohren". (Vgl. C. 1937. I. 999.) Vf. gibt in Ergänzung obigen Aufsatzes seine Erfahrungen über die Anwendung der Mehrlagenschweißung bei der Herst. von Druckkesseln an Hand einiger Beispiele wieder. (Amer. Weld. Soc. J. 15. Nr. 12. 21—23. Dez. 1936. Henry Vogt Machine Company.)

FRANKE.

A. S. Douglass, Diskussion zu dem Aufsatz von Rooke, Saacke und Kugler über "Mehrschichtige Acetylen-Sauerstoffschweißung von Rohren" (Vgl. C. 1937. I. 999.) Vf ist der Ansicht, daß durch die Anwendung einer noch größeren Anzahl von Lagen das Korn bedeutend verfeinert werden konnte, u. macht weitere Vorschläge, die die Ernicdrigung der Restspannungen u. die völlige Vermeidung von Einschlüssen durch Anwendung des elektr. Lichtbogenschweißverf. zum Ziele haben. (Amer. Weld. Soc. J. 15. Nr. 12. 23. Dez. 1936. The Detroit Edison Company.)

H. W. G. Hignett, Einige Probleme auf dem Gebiete der Schweißung von Nichteisenmetallen. Überblick über eine große Anzahl von metallurg., techn. u. wirtschaftlichen Problemen, die auf dem Gebiete des Schweißens von Nichteisenmetallen noch zu lösen sind. (Metal Ind. [London] 50. 129—36. 22/1. 1937.) FRANKE.

M. Maier, Beobachtungen bei der Leichtmetallhartlötung im elektrischen Ofen. Vf. zeigt auf Grund seiner Verss. über Hartlötung von Leichtmetall im elektr. Muffelofen eine neue Möglichkeit, selbst an dünnen Blechen gute Lötungen durchzuführen. Als Lot dient ein Silumindraht, der in die Fuge des zu schweißenden Gegenstandes gelegt wird, die Lötstellen werden mit einer Paste des Lötmittels "Autogal C" bestrichen. Die Lötdauer richtet sich nach der Ofentemp. u. beträgt bei 580—600° etwa 3 Minuten. Einige Abb. veranschaulichen die Ausführungen u. zeigen die verschied. Anwendungsmöglichkeiten. (Aluminium 18. 618—21. Jan. 1937. Frankfurt a. M.-Griesheim, Forsch.-Labor. d. I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Werk Autogen.)

M. Maier, Beobachtungen beim Schweißen von Leichtmetallprofilen. Da man mehrfach beobachtet hat, daß Profile der 4. Gattung des Normblattes DIN 1713 (Legierungen mit geringem Mg- u. Si-Geh.) bei der Autogenschweißung unter Verwendung von Zusatzdraht aus der gleichen Legierung zur Rißbldg. neigen, so wurde diese Fehlererscheinung

näher untersucht. Die Vers.-Ergebnisse bewiesen, daß sich Profile der genannten Legierungsgruppe auch einwandfrei unter Verwendung von Zusatzdraht gleicher Zus. schweißen lassen, wenn auf gutes Durchschweißen geachtet wird u. Zugspannungen vermieden werden oder wenigstens so niedrig wie möglich gehalten werden. Die Verwendung eines Zusatzdrahtes aus Al mit  $4^{\circ}/_{\circ}$  Si ist jedoch insofern vorteilhaft, weil hiermit die Schweißungen bedeutend weniger rißempfindlich ausfallen. (Aluminium 18. 537-41. Nov. 1936. Forsch.-Labor. d. Werkes Autogen d. I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.)

A. J. Moses, Geschweißte Druckkessel. Es wird die von der HEDGES-WALSH-WEIDNER Co. durchgeführte Herst. von Hochdruckkesseln, gewöhnlich aus Stahl mit 0,2% C, 0,6% Mn u. 0,5% Mo, mit Wandstärken bis zu 127 mm mittels Lichtbogenschweißung ausführlich beschrieben. (Steel 99. Nr. 24. 32-35. 60. 14/12. 1936. Chatta-

nooga, Tenn., Hedges-Walsh-Weidner Co.)

F. E. Rogers und W. H. Carter, Moderne Bleischweißung. Vf. beschreibt das Schweißen von Blei, bei der hauptsächlich zwei Arten der Schweißverb. Anwendung finden, der Stumpfstoß u. die einfache Überlappnaht. Bei der Stumpfschweißung sind die Blechkanten auf einen Öffnungswinkel von insgesamt 30° abgeschrägt. Als Zusatzwerkstoff dient ebenfalls weiches Blei, die Schweißtemp. beträgt ungefähr 330°. Es ist neben der Verhütung jeglicher Verunreinigung des Bleies vor allem darauf zu achten, daß sowohl die Dicke des Schweißdrahtes als auch die Flammeneinstellung in gutem Verhältnis zu der M. des Arbeitsstückes stehen, da anderenfalls erhebliche Unterschiede im Schmelzen auftreten können. (Metal Ind. [London] 49. 560—62. 4/12. 1936.) FRE.

J. H. Deppeler, Thermitschweißung. Nach kurzem Überblick über die Vorgänge bei der Thermitschweißung wird die prakt. Durchführung der Thermitpreßschweißung bzw. Thermitgießschweißung u. ihre Vorteile, bes. bei der Verb. von Schienenstößen der Straßen- u. Eisenbahn, näher beschrieben. (Amer. Weld. Soc. J. 15. Nr. 12. 2-8. Dez. 1936. Metal and Thermit Corporation.)

C. R. Whittemore, Das Schweißen und seine Anwendung im Bergbau und in der Hüttenindustrie. Umfassender Überblick über die theoret. Grundlagen u. prakt. Durchführung der Acetylen-Sauerstoffschweißung, Bronzeschweißung u. elektr. Lichtbogenschweißung bei unlegierten u. legierten Stählen sowie bei Gußeisen u. über die verschied. Prüfverff. zur Beurteilung der Schweißverbindungen. Anwendungsbeispiele an Hand zahlreicher Abbildungen. (Canad. Min. metallurg. Bull. Nr. 296. 782-824. Dez. 1936. Montreal, Dominion Bridge Co.) FRANKE.

A. N. Stefanowski, Elektroschneiden unter Wasser. Für die unter W. verwendeten Schneideelektroden verwendet Vf. eine sie völlig bedeckende Umkleidung aus Zement, darüber eine Schicht Zeitungspapier u. Wasserglas oder Gummi arabicum. Die anzuwendende Stromstärke wird nach der Elektrodendicke gewählt, z. B. 250-280 Ampbei 5 mm Elektrodendurchmesser, 500—550 Amp. bei 10—12 mm Elektrodendurchmesser. Die durchgeführten Verss. beweisen die Gefahrlosigkeit des elektr. Schweißens unter Wasser. (Autogene Ind. [russ.: Awtogennoje Djelo] 7. Nr. 7. 12 R. K. MÜLLER. bis 14. Juli 1936.)

Oskar Ungersböck, Neue Erfahrungen mit der elektrolytischen Regenerationsbeize. Bei der Einführung der elektr. Regenerationsbeize in die Großindustrie (vgl. Drahtwelt 1935. Nr. 9) tauchten Bedenken auf, ob die Beizwrkg. bei dieser Art Mittelleiterbeize nicht in einer bestimmten Richtung einen Maximalwert aufweist. Um diese Verhältnisse zu erforschen, wurde ein Drahtbündel getaucht u. so lange im Bad gelassen. bis im Laufe der Zeit (etwa 2 Wochen) sichtbare Mengen vom Draht abgelöst waren. Die Verss. ergaben, daß die Vermutung der "gerichteten" Beizeinwrkg. nicht stimmt, sondern daß eine konzentr. Einwrkg. stattgefunden hat, gleich jener, als ob das Beizgut durch eine rein ehem. wirksame Beizfl. angegriffen worden wäre. Nur zeigte sich bei der elektrolyt. Regenerationsbeize auch bei der übermäßig langen Einw.-Dauer keine Beizsprödigkeit, was wahrscheinlich auf die gleichzeitige Anwesenheit des elektrolyt. gebildeten Sauerstoffs zurückzuführen ist. — Weitere Beizverss. an rostfreien Drähten ergaben bei längeren Beizzeiten (30-60 Min.) gleichfalls eine weiße Oberfläche. (Draht-Welt 29. 707-08. 26/12. 1936.)

W. George Parks und I. Milton Le Baron, Die gemeinsame Abscheidung von Metallen derselben Wertigkeitsstufe aus sauren Lösungen. Folgende Systeme wurden untersucht: Zn-Cd, Cu-Cd, Ni-Cu, Zn-Cu u. Ag-Tl. Es wurde bei Zimmertemp. u. 5 pa gearbeitet. Für den Grenzwert der perzentuellen Konz. des zugesetzten Metalles, bei dessen Überschreitung nur dieses sieh abscheidet, wird folgender Ausdruck abgeleitet:  $L=5,25 \sqrt{1/N} \cdot E_L/E_H \cdot \log C D$ , wobei N den Unterschied der Kathodenpotentiale der beiden Metalle bei der gegebenen Stromdichte CD, u.  $E_L$  u.  $E_H$  die Äquivalentgewichte der Metalle bedeuten. (Trans. electrochem. Soc. 70. Preprint 21. 5 Seiten. 1936. Kingston, Rhode Island, State College, u. New York, Univ.) KUTZELNIGG.

Michel Cymboliste, Die Bildung und das Wachstum von "pits" in elektrolytisch abgeschiedenen Metallen. Die besonders bei der Ni-Abscheidung auftretenden pits sind durch Gasblasen verursacht, deren Entstehungsweise Vf. ausführlich erörtert. Für das Haften der Gasblasen an der Metalloberfläche können sehr verschied. Umstände maßgebend sein (Kratzer, Fremdstoffteilchen usw.). Die an der Kathode mit abgeschiedenen bas. Ni-Verbb. reichern sieh period. an; dort wo die Schichtdicke am größten ist, ist das Haften begünstigt. — Zwischen der Viscosität u. Oberflächenspannung einerseits u. der Häufigkeit des pittings andererseits besteht ein deutlicher Zusammenhang. — Die verschied. Formen der pits u. Arten des Wachstums werden durch zahlreiche Abb. belegt. — Die Bldg. von pits kann z. B. in Ni-Überzügen durch den Einbau einer Cu-Schicht zwischen zwei Ni-Schichten gehemmt werden. (Trans. electrochem. Soc. 70. Preprint 29. 16 Seiten. 1936. Autofabrik Chenard & Walcker. Sep.) Kutzelnigg.

H. N. Bötcher, Die Zerstörung von Metallen durch Hohlsog (Kavitation). Im Holtwood-Kraftwerk, USA, sind an einer nach deutschem Vorbild gebauten Vers .-Kammer Unterss. über die Werkstoffanfressung durch Hohlsog unter verschärften Bedingungen durchgeführt worden. Die Ergebnisse dieser Verss. stützen die Annahme der mechan. (nicht chem.) Ursache der Anfressungen u. zeigen, daß bei den meisten Metallen die unmittelbare Folge des Hohlsogangriffs eine Verformung, Verfestigung u. schließliche Zerstörung der Oberflächenschicht durch Quetscherscheinungen ist. Bei Werkstoffen geeigneter Festigkeit bildet sich unterhalb dieser Schicht u. durch sic beeinflußt (Kerbwrkg. der Risse) eine zweite Zone, in der weitere Zerstörungen auf Grund von Ermüdungserscheinungen eintreten; die Dicke dieser Schicht ist meistens wesentlich größer als die der Oberflächenschicht. Um den eigentümlichen Verhältnissen Rechnung zu tragen, wird vom Vf. vorgeschlagen, hierfür die Bezeichnung "Hohlsogermüdung" zu verwenden. Die nach dieser Auffassung bei Hohlsogermüdung auftretenden Erscheinungen geben weiterhin eine zufriedenstellende Erklärung für die bei den Verss. festgestellte Rolle der chem. Korrosion. Die starke Beschleunigung von gewöhnlichen Ermüdungsbrüchen durch ehem. Angriffe beruht sehr wahrscheinlich auf dem Auftreten von Belastungsspitzen an angefressenen Stellen, die zu Kerbwrkgg. Anlaß geben. Bei Beanspruchungen oberhalb der Streckgrenze sind aber solche Spitzen von geringer oder kleiner Bedeutung, da die sich ergebenden Verformungen einen Belastungsausgleich herbeiführen. Eine so hoch beanspruchte Schicht liegt aber zwischen der Fl. u. der bei Hohlsog auf Ermüdung beanspruchten Zone. Anderseits ergeben die Risse in der zermürbten Oberflächenschicht ganz bedeutende Belastungsspitzen in der Ermüdungszone, deren Auswirkungen nur von den mechan. Eigg. des Werkstoffes abhängen. (Z. Ver. dtsch. Ing. 80. 1499—1503. 12/12. 1936. Baltimore, Maryland FRANKE.

J. M. Bryan, Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Korrosionsgeschwindigkeit von Stahl in reinem Sauerstoff und Luft bei 25°. Es wurde niedriggekohltes Stahlblech einer Citronensäurelsg. (5 g/l), deren pH-Werte durch Pufferung mit Natriumcitrat im Bereich von 2,41-5,54 verändert wurden, ausgesetzt u. der Einfl. der H-Ionenkonz. auf den Verlauf der Korrosion in Ggw. von Luft während 4 Tage, bei Ggw. von O2 während 24 Stdn. bzw. 3 Tage verfolgt. Hierbei wurde festgestellt, daß in Abwesenheit von Luft Stähle, deren Oberfläche unbearbeitet war, über den ganzen ph-Bereich in großer Gleichmäßigkeit bedeutend schneller korrodierten als die bearbeiteten Proben, daß aber dieser Unterschied schon bei einer geringen Zufuhr von Luft sich bei  $p_H=2,4$  noch nicht bemerkbar macht, mit steigenden  $p_H$ -Werten jedoch immer deutlicher wird. Reines  $O_2$  u. Fe<sup>+++</sup> haben fast den gleichen Einfl. auf die Korrosion von Stahl, da sie beide die H2-Entw. bei hoher Acidität stark hemmen u. bei niedriger Acidität die Oxydation fördern; in Ggw. von Luft dagegen tritt bei gleicher Acidität eine Umkehr der Wrkgg. ein. Die anfängliche Anregung der H2-Entw. bei niedriger Acidität wird durch Anhäufung von gelöstem Eisen, das die Berührung zwischen freiem O2 u. Metall hindert, bald gehemmt. Die Tatsache, daß die Korrosion bei niedriger Acidität durch Luft u., in bedeutenderem Maße, durch reines O2 angeregt wird, weist darauf hin, daß der die Korrosion in Abwesenheit von  $O_2$  bestimmende Faktor wahrscheinlich die  $H_3$ -Überspannung ist. Die H-Ionenkonz. innerhalb des untersuchten ph-Bereiches scheint in Ggw. von reinem Og nur von geringer Bedeutung

zu sein u. die Korrosionsgeschwindigkeit wird anscheinend hauptsächlich von der Diffusionsgeschwindigkeit des  $O_2$  u. seiner Rk. mit dem  $H_2$  auf der Probenoberfläche bestimmt. Fc++-Ionen begünstigen in ihrer Eig. als Sauerstoffträger in Ggw. von Luft die Korrosion innerhalb des untersuchten  $p_H$ -Bereiches; ihre Aktivität ist bei einem  $p_H$ -Wert  $p_H=4$  am größten. Schließlich konnte noch beobachtet werden, daß die  $p_H$ -Werte auf das Aussehen der korrodierten Proben einen großen Einfl. haben, eine Feststellung insofern von bes. Interesse, weil dadurch die auch von anderen Forschern bei  $p_H=4,3$  beobachtete Veränderung des Korrosionstyps sichtbar wird. In Abwesenheit von  $O_2$  konnte dieses Phenomen nicht festgestellt werden, doch schon Spuren von  $O_2$  genügten zu seiner Sichtbarmachung. (Trans. Faraday Soc. 31. 1714—18. 1935. Cambridge, Low Temperature Research Station.)

Yôichi Yamamoto, Untersuchung der Passivität von Eisen und Stahl in salpetersaurer Lösung. XI. (X. vgl. C. 1937. I. 1539.) Der Einfl. des Rührens der Lsg., sowie der Konz. der Lsg. auf die Erscheinungen der Passivität von weichem Stahl wird untersucht. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 30. Nr. 657/61; Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.] 15. 64—65. Nov. 1936. [Nach engl. Ausz. ref.])

BARNICK.

Yôichi Yamamoto, Untersuchung der Passivität von Eisen und Stahl in salpetersaurer Lösung. XII. Erscheinungen, die bei der Elektrolyse der salpetersauren Lsg. auftreten, werden untersucht. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 30. Nr. 657/61; Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.] 15. 65—66. Nov. 1936. [Nach engl. Ausz. ref.]) BARNICK.

Hugh G. Bersie, Verstürkte Korrosion an isolierten Metalltüfelungen. Auftreten von Korrosion bei isolierten Metalltäfelungen, das vor allem auf zu niedrige Alkalität des verwendeten Zementes oder Leimes zurückzuführen ist. Angabe einer Meth. zur Best. der Alkalität von Leim. (Iron Age 138. Nr. 25. 52—53. 109. 17/12. 1936. Chicago, Haskelite Mfg. Corp.)

Paul Schafmeister und Hermann Braun, Bauliche Maßnahmen zur Korrosionsverhültung an chemischen Apparaten. Es werden bauliche Maßnahmen besprochen, die eine Veränderung der Korrosionsbedingungen oder der Werkstoffe bedingen. Durch Verwendung verschied, leitend miteinander verbundener Metalle können in Elektrolyten galvan. Ströme korrosionsverstärkend auftreten. Ähnlich verstärkte Anfressungen treten gelegentlich auch bei Berührung von Metallen mit Nichtleitern auf. Änderungen der Konz., Zus. u. Temp. durch konstruktive Fehler können die Korrosionsbeauspruchungen verschärfen. Kaltverformungen u. Spannungen verändern die Werkstoffeigg. Einige Beispiele werden zur Erläuterung angeführt u. konstruktive Mittel zur Verhütung angegeben. (Chem. Fabrik 10. 9—13. 6/1. 1937. Essen, Friedr. Krupp, A.-G.)

Sheppard T. Powell und Homer S. Burns, Vakuumentlüfter. Beschreibung eines Vakuumentlüfters zur Entfernung des im W. des Mississippi gelösten Sauerstoffs zum Schutz der von der Freeport Sulphur Co. zur Durchführung des Frasch-Prozesses (vgl. H. Frasch, Ind. Engng. Chem. 4 [1912]. 132) angelegten Rohrleitung gegen Korrosion. (Chem. metallurg. Engng. 43. 180—84. 1936. Baltimore, Maryland u. New Orleans, La.)

Franke.

E. Sorrentino und R. Intonti, Korrosion der Rohrleitungen aus Blei und aus einer neuen Legierung für Wasserleitung. Um die Möglichkeiten der Ersparnis an Pb für die Erneuerung vom W.-Leitungen u. der Verhütung von Vergiftungen durch im Trinkwasser gelöste Pb-Verbb. nachzuprüfen, vgl. Vff. die Korrosion von gewöhnlichem Pb mit derjenigen einer Legierung aus 99,05%, Pb, 0,75%, Cd, 0,09%, As u. Spuren Mg u. Ca. Als korrodierendes Mittel wird dest. W. mit u. ohne CO<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub>-Geh. belüftetes dest. W., an CO<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub> gesätt. u. an CO<sub>2</sub> gesätt. O<sub>2</sub>-freies dest. W., Trinkwasser mit u. ohne freie CO<sub>2</sub> u. W. mit geringem Mineralgeh. untersucht. Allg. wird durch O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> u. Nitrate die korrodierende Wrkg. des W. gegenüber Pb begünstigt, durch SiO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub>', CO<sub>3</sub>'' u., in geringerem Maße, durch So<sub>4</sub>'' u. Cl' gehemmt. Die Korrodierbarkeit der untersuchten Legierung ist prakt. gleich der des gewöhnlichen Pb, in einzelnen Fällen geht sogar etwas mehr Pb in Lsg., was jedoch durch die besungünstigen Bedingungen verursacht sein kann. Die aus der Legierung gelösten As-Mengen liegen stets unter 0,001 mg/Liter, sind also absolut unschädlich. Eine gewisse Ersparnis läßt sich mit der Legierung erzielen, weil sie eine höhere Festigkeit gegenüber hydraul. Druck aufweist als gewöhnliches Pb u. daher in Rohren von geringerer Wandstärke verwendet werden kann. (Ann. Chim. applicata 26. 385—98. Sept. 1936. Rom, Inst. f. öff. Gesundh., Chem. Labor.)

"Gazolina" Spółka Akcyjna, Lemberg, Polen, Reduktion von Erzen, dad. gek., daß die Red. mit Erdgas, welches vordem durch Erhitzen in H<sub>2</sub> u. C zerlegt worden ist, ausgeführt wird. Eine Abart des Verf. beruht darauf, daß die Red. der Erze bei entsprechenden Tempp. unmittelbar mit Erdgas bzw. mit den Zerfallsprodd. H u. CO im Red.-Ofen erfolgt u. die dabei entstehenden Gase, z. B. H<sub>2</sub>S, abgeleitet werden. (Poln. P. 22 710 vom 13/6. 1934, ausg. 3/4. 1936.)

"Huta Pokój" Śląskie Zakłady Górniczo-Hutnicze Spółka Akcyjna, Kattowitz, Nicht rostender Stahl, bestehend aus höchstens 20 (°/0) Co, 10 W, 5 Mo u. 3 V, Ti u. Ta. Bes. gute Resultate erhält man, wenn man solchem Stahl 3 V u. 5 Mo zusetzt. (Poln. P. 22 575 vom 31/8. 1934, ausg. 29/2. 1936.)

KAUTZ.

Akciová společnost dřive Škodovy závody v Plzni, Prag (Aktiengesellschaft vorm. Skodawerke in Pilsen, Prag), Härten von Austenitstahl und dessen Legierungen, dad. gek., daß man in der obersten Schicht  $\gamma$ -Ferrit vor oder nach dem Härten in eine unbeständige Form dad. überführt, daß man aus derselben härtende Bestandteile (z. B. C, Mn, Ni, Co usw.) entfernt, oder die die Unbeständigkeit von  $\gamma$ -Ferrit bedingenden Bestandteile, wie z. B. Si, Al, P, As, Cr, Mo, V, Ti, Sn usw., zuführt u. dadurch die Möglichkeit bekommt, Austenit äußerlich in andere Formen, z. B. in Martensit, Perlit usw., umzuwandeln, ohne den inneren Kern zu verändern. 5 weitere Ansprüche. (Poln. P. 22 463 vom 23/1. 1933, ausg. 25/1. 1936. Tschech. Prior. 18/2. 1932.) KAUTZ.

St. Joseph Lead Co., New York, V. St. A., Kondensieren von Metalldämpfen, insbesondere von Zinkdämpfen. Die Metalldämpfe werden unter die Oberfläche des Metallbades, z. B. wenigstens 300 mm unter derselben, eingeführt. In den Weg der Dämpfe eingebaute Vorsprünge o. dgl. verzögern den Durchgang durch das fl. Metall, so daß die Kondensation der Dämpfe vervollständigt wird. Das Metallbad kann gegebenenfalls unter Vakuum gehalten werden. (Schwed. P. 87858 vom 25/2. 1935, ausg. 10/11. 1936. A. Prior. 8/3. 1934.)

Finspongs Metallverks Aktiebolag, Finspong, Schweden, Glühen von Metallröhren, insbesondere aus Kupfer und seinen Legierungen, unter Beibehaltung einer blanken Innenfläche, dad. gek., daß man die Luft durch Absaugen teilweise aus dem Rohr entfernt, das Rohr luftdicht verschließt u. bei n. Außendruck glüht. (Schwed. P. 87548 vom 14/9. 1935, ausg. 6/10. 1936.)

Carl Broll, Kattowitz, Polen, Lagermetall, bestehend aus 80—86 (%) Cu, 1—6 Pb, 3—8 Zn, 0,2—1,5 Ni, 6—14 Sn u. 0,1—0,5 P, sowie als Verunreinigungen evtl. Fe, S u. C in Mengen von höchstens 0,75 jedes dieser Bestandteile. (Poln. P. 22 600 vom 26/5. 1934, ausg. 5/3. 1936.)

British Driver-Harris Co. Ltd., Manchester, England, Nickelchromlegierung. Sie enthält 50—90 (°/0) Ni, 9—30 Cr, 0,01—0,25 Ca, 0,1—1, vorzugsweise 0,15 bis 0,20 Zr u. gegebenenfalls Fe. Sie kann auch 1—20 Mo enthalten. Die Legierungen dienen im wesentlichen für die Herst. elektr. Heizwiderstände. (Schwed. P. 87 690 vom 18/2. 1935, ausg. 20/10. 1936. A. Prior. 26/4. 1934.)

A. Axelson Johnson und A. Johnson & Co., Stockholm, Schweden, Gewinnung von nichtflüchtigen Metallen durch Red. ihrer Sulfide, dad. gek., daß das Sulfid in feinkörniger Form unter reduzierenden Bedingungen u. unter Bewegung, z. B. in Drehöfen, erhitzt wird, ohne daß das zu erhaltende Prod. schm. oder die zugeführten festen Bestandteile darin eintreten, wobei eines oder mehrere Oxyde des Ca. Ba oder Mg oder solche Verbb. dieser Metalle anwesend sind, die den S aus dem Sulfid aufnehmen u. binden. — Besonders geeignet ist CaC<sub>2</sub>. Das Verf. eignet sich hauptsächlich für die Red. von Mo-Sulfid. (Schwed. P. 87743 vom 8/5. 1930, ausg. 27/10. 1936.) DREWS.

Aluminium Limited, Toronto, Canada, Gegossene Aluminium-Magnesiumlegierung mit ca. 6—14% Mg u. gegebenenfalls Zusätzen von Mn, Cr, Sb, Ca, Cu oder Zn. Die Legierung wird so hoch (auf eine Temp. unterhalb des eutekt. Punktes, ca. auf 413 bis 441%) u. solange (z. B. 10—40 Stdn. lang) erhitzt, bis der Hauptteil des Mg in feste Lsg. übergegangen ist. Sodann wird sie einer geregelten Abkühlung auf eine Zwischentemp. (ca. auf 93—121%, z. B. durch Eintauchen in Öl) unterworfen u. schließlich in W. auf Zimmertemp. abgeschreckt. Eine weitere Abkühlungsstufe (im Ofen auf ca. 371 bis 399%) kann eingeschaltet werden. Zweck ist die Vermeidung einer Rißbldg. im Gußstück. (Jug. P. 12545 vom 7/5. 1935, ausg. 1/9. 1936. A. Prior. 24/7. 1934.)

İ. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Gewinnung von Magnesium durch Red. MgO-enthaltender Rohstoffe mit Hilfe solcher Red.-Mittel, die hierdurch in feste oder fl. Verbb., z. B. Al oder Si, übergeführt werden u. in Ggw. eines gegen-

über dem Mg inerten Gases, z.B. H<sub>2</sub>, dad. gek., daß die entstandenen Mg-Dämpfe unmittelbar nach ihrer Bldg. durch Bestreichen, vorzugsweise durch Bespülen des reagierenden Teiles des Rk.-Gemisches mit dem inerten Gas entfernt werden. — Das Rk.-Gemisch befindet sich z. B. auf einer siebartigen Unterlage, durch deren Öffnungen der mit Mg-Dämpfen beladene H<sub>2</sub>-Strom nach unten abgeführt wird, während die festen Rk.-Reste seitlich entfernt werden. (Schwed. P. 87 689 vom 12/6. 1935, ausg. 20/10. 1936. D. Prior. 12/2. 1935.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Ständige Verhinderung der Korrosion von Magnesium und Magnesiumlegierungen. Die Gegenstände werden in Fll., wie W., mehrwertige Alkohole usw., eingetaucht, die außer lösl. Fluoriden (ca. 1%) noch freie Alkalien, z. B. Soda, NaOH o. dgl., enthalten u. zwar in kleinen bzw. solchen Mengen, daß der p<sub>H</sub>-Wert in den Lsgg. ständig mindestens auf 8, bes. auf 8—10, gehalten wird. (Jug. P. 12699 vom 3/12. 1935, ausg. 1/12. 1936. D. Prior. 1/3. 1935.)

Vereinigte Edelstahl Akt.-Ges., Glarus, Schweiz, Herstellung gesinterter Körper, insbesondere Hohlkörper, aus schwer schmelzenden Metallen oder Legierungen. Bes. kommen solche Körper in Frage, die zur Hauptsache aus einem metall. Carbid, Borid, Nitrid o. dgl. bestehen. Zu dem zur Herst. verwendeten Pulver gibt man einen Elektrolyt in einer zur Erzielung einer gießbaren M. hinreichenden Menge, gießt die M. kalt in den Elektrolyt aufsaugende Formen u. sintert, vorzugsweise bei hoher Temp., den sich nach dem Trocknen absetzenden Formkörper. Der Metallkörper besteht z. B. zu mehr als 50% aus Carbiden eines oder mehrerer der Metalle W, Mo, Ta, Ti. Der Rest besteht aus einer oder mehreren Komponenten in metall. Form, bes. Fe, Ni, Co, Cr, W, Mo u. Ta. Die Form besteht z. B. aus keram. M. oder Gips. (Sehwed. P. 87501 vom 4/9. 1934, ausg. 29/9. 1936.)

vom 4/9. 1934, ausg. 29/9. 1936.)

PREWS.

Fagersta Bruks Aktiebolag, Fagersta, Schweden, Herstellung von leicht bearbeitbaren Stoffen zur Herstellung von Werkzeugen o. dgl. durch Pressen einer pulverförmigen Mischung, die ein Carbid, Nitrid oder Borid von Cr, W, Mo, Ti, Ta, V, Nb, Zr oder U, sowie als Zusatz eines der Metalle Fe, Co oder Ni enthält. Das pulverförmige Gemisch wird derart behandelt, daß vor, während oder nach dem Pressen zwischen den Zusatzmetallen u. einem eingeführten Stoff eine chem. Rk. stattfindet. Hiernach wird die erforderliche Bearbeitung vorgenommen, nachdem gegebenenfalls die M. noch weiterer Pressung, Red. oder Wärmebehandlung unterworfen war. Die Sinterung erfolgt bei über 600° liegender Temp. Zur Bewirkung der chem. Rk. wird die pulverförmige M. mit der Lsg. eines Salzes, einer Base oder einer Säure befeuchtet. (Sehwed. P. 87859 vom 9/12. 1932, ausg. 10/11. 1936.)

L. Grenet, Thermodynamique et métallurgie. Paris: Ch. Béranger. 1937. (222 S.) 60 fr.
 C. F. Keel, La pratique de la soudure autogène. Paris: Ch. Béranger. 1937. (223 S.) 25 fr.
 R. Meslier, Documents sur les nouvelles méthodes de soudure Autogène oxy-acétylénique. Paris: Publications de l'Office central de l'Acétylène et de la Soudure autogène. (72 S.) fr. 10.—.

Otto Pattermann, Werkzeugstähle. Die Eigenschaften d. Werkzeugstähle u. d. Einrichtgnu. Verfahren zu ihrer Wärmebehandlg. unter bes. Berücks. d. Poldi-Werkzeugstähle. Kladno: Selbstverl.; f. Deutschland: Berlin: Buchh. d. Technik. 1937. (496 S.) 4°. M. 14.—.

## IX. Organische Industrie.

I. F. Tschisstow und S. N. Wschiwzew, Über die Ursachen, die das "Gefrieren" der Reaktionsmasse in Lindeapparaten hervorrufen. Bei der Zers. des Graukalkes (Ca-Acetat) mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> "gefriert" häufig die Rk.-Masse. Die in Linde-App. erhaltene M. erstarrt, wenn sie am Ende der Rk. keine überschüssige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mehr enthält, unter dem Einfl. der Hydratation des gebildeten CaSO<sub>4</sub>. Die Ggw. von mindestens 7º/o freier H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beugt dieser Erscheinung vor. Bei der Zers. des Graukalks sind deshalb 130 bis 135º/o der theoret. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Menge anzuwenden. (Holzchem. Ind. [russ.: Lessochimitscheskaja Promyschlennost] 5. Nr. 8. 19—22. Aug. 1936.) Schönfeld.

Purdue Research Foundation, übert. von: Ralph E. Nelson und Arthur O. Rogers, West Lafayette, Ind., V. St. A., Herstellung von 3-Chlor-2-methylallylalkohol (II). Man erhitzt Trichlorisobutan (I), unter HCl-Abspaltung bildet sich Dichlorisobutylen, das mit W. in II übergeht oder I wird in Ggw. von W. mit einem

Alkali- oder Erdalkalihydroxyd erhitzt, wobei neben der Abspaltung von Cl u. H als HCl Substitution eines weiteren Cl-Atoms durch eine OH-Gruppe stattfindet u. II gebildet wird. (A. P. 2061519 vom 6/11. 1933, ausg. 17/11. 1936.) PROBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Alkyleniminen, dad. gek., daß Schwefelsäureester von Alkylolaminen bei erhöhter Temp. mit einer Dispersion oder einer Lsg. eines alkal. reagierenden Stoffes behandelt wird. — Das Verf. wird bei Tempp. zwischen 50 u. 200° durchgeführt. — Beispiel: 2190 (g) Äthanolamin werden bei gewöhnlicher Temp., gegebenenfalls unter Kühlung, mit 4400 NaOHLSg. (34°/oig) versetzt u. mit W. auf 7500 ccm verdünnt. Beim Erhitzen dest. W. u. Athylenimin über. Das abdest. W. wird ersetzt. Sobald die übergehende Fraktion nicht mehr alkal. ist, wird die Dest. abgebrochen. Das Äthylenimin wird von der wss. Lsg. getrennt. (Schwed. P. 87 719 vom 17/4. 1936, ausg. 27/10. 1936. D. Prior. 11/5. 1935.)

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., Deutschland, Herstellung von Keten. Die bei der Herst. von Keten (I) aus Essigsäure anfallenden Rk.-Prodd. werden nach Abscheidung des I durch rasche Abkühlung in eine Kolonne übergeführt, in der das W. u. ein Teil darin gelöster Essigsäure abdest. werden, während sich der übrigbleibende Teil nunmehr wasserfreier Essigsäure in der gleichen Kolonne mit im Gegenstrom geführtem I zu Essigsäureanhydrid vereinigt. (F. P. 46 965 vom 13/1. 1936, ausg. 23/11. 1936. D. Prior. 16/1. 1935. Zus. zu F. P. 777 483; C. 1936. I. 1710.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Otto Nicodemus, Heinrich Lange und Otto Horn, Frankfurt a. M.-Höchst), Herstellung von Vinylestern. Das Verf. zur Herst. von Vinylestern durch Einw. von Acetylen auf Carbonsäuren in Ggw. von Hg-Verbb. ist dad. gek., 1. daß Acetylen auf Halbester von Dicarbonsäuren zur Einw. gebracht wird, — 2. daß an Stelle von Borfluorid-Essigsäure BF3, gegebenenfalls in Ggw. von Fluorwasserstoff, verwendet wird. Auf diese Weise erhält man aus Oxalsäuremonoäthylester Oxalsäurevinyläthylester mit Kp., 68—70°, aus Fumarsäuremonoäthylester Fumarsäurevinyläthylester mit Kp., 112° u. aus Maleinsäuremonoäthylester Maleinsäurevinyläthylester, der nicht destillierbar ist. (D. R. P. 638 003 Kl. 120 vom 2/3. 1935, ausg. 7/11. 1936. Zus. zu D. R. P. 637 257; C. 1937. l. 1276.) Probst.

Shawinigan Chemicals Ltd., Canada, Herstellung organischer Säureanhydride. Vgl. F. P. 781 326; C. 1935. II. 2446. Nachzutragen ist, daß die Oxydation in Ggw. eines von dem verwendeten Aldehyd verschied. inerten Verdünnungsmittels, wie Äthylacetat (I), Methylacetat, Athylidendiacetat oder Dibutylphthalat, ausgeführt wird. Z. B. werden 80 Teile Acetaldehyd (II) in Ggw. von 20 I mit einem Gemisch von Mnu. Cu-Acetat als Katalysator so lange oxydiert, bis 80% des II oxydiert sind. Die Mischung enthält dann 13,5% Acetanhydrid. (F. P. 806 584 vom 18/5. 1936, ausg. 19/12. 1936. E. Priorr. 18/5. 1935 u. 24/4. 1936.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Cyanessig-sāurealkylestern. Durch Einw. von Chloressigsäurealkylestern (I) auf Alkalicyanid (II) bei erhöhter Temp., dad. gek., daß man 1. die Umsetzung in Ggw. freier organ. Säure mit überschüssigem I u. mit II von  $0.1-2^{\circ}/_{0}$  W., bezogen auf das Trockengewicht, 2. bei Tempp. zwischen 80 u.  $110^{\circ}$  mit einem Überschuß an I in Höhe von  $145-245^{\circ}/_{0}$  des II durchführt. — 3000 Teile Chloressigsäureäthylester (IV) werden mit 190 techn. NaCN ( $91^{\circ}/_{0}$  NaCN,  $0.18^{\circ}/_{0}$  H<sub>2</sub>O,  $3.4^{\circ}/_{0}$  Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,  $0.5^{\circ}/_{0}$  NaOH) u. unter Rühren mit 50 Eisessig (III) vermischt u. unter Zusatz von weiteren 30 III 24 Stdn. auf  $85-90^{\circ}$  erhitzt. Die Dest. ergibt 1225 IV u. 1225 Cyanessigsäureäthylester ( $74.8^{\circ}/_{0}$  der Theorie). In ähnlicher Weise erhält man den entsprechenden Methyl- oder Butylester, auch mit KCN. (D. R. P. 640 509 Kl. 120 vom 8/7. 1934, ausg. 6/1. 1937.)

National Aniline & Chemical Co., Inc., New York, übert. von: Harold B. Foster, Williamsville, N. Y., V. St. A., Herstellung von Phthalsäureanhydrid in feinverleilter fester Form. Dampfförmiges Phthalsäureanhydrid (I), wie es z. B. bei der Oxydation von 1 Teil Naphthalin mit 25—35 Luft in Ggw. eines Oxydationskatalysators bei 450—600° anfällt, wird unter Verdünnung mit inerten Gasen, bes. Luft, bis unter den F. des I u. unter den Taupunkt der Mischung bzgl. I aber noch oberhalb des Taupunkts der Mischung bzgl. der vorhandenen Verunreinigungen, gegebenenfalls nach einer Vorkühlung auf etwa 122—130°, abgekühlt, z. B. auf 30—60°, worauf das in Staubform anfallende I, z. B. durch ein Staubfilter, abgetrennt wird. Eine Zeichnung erläutert den Apparat. (A. P. 2064 468 vom 27/4. 1933, ausg. 15/12. 1936.)

United States Rubber Co., New York, N. Y., übert. von: Omar H. Smith, West Englewood, N. J., V. St. A., Reinigung von Styrol. Man dest. bes. halogenhaltiges Styrol u. setzt als Polymerisationsinhibitoren Aldehydaminkondensationsprodd. zu. Solche Inhibitoren sind z. B.: Acetaldehyd-, Heptaldehyd-, Butaldehydanilin, Acetaldehydbenzylamin, Butaldehydäthylendiamin, Butaldehydbenzidin, Anhydroformaldehydanilinbutaldehyd, Benzaldehydanilin u. Butaldehydbutylamin. (A. P. 2064 571 vom 14/9. 1934, ausg. 15/12. 1936.)

## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

A. H. Pettinger, Entglänzen und Färben mit farbigen Pigmenten. Besprechung neuerer Arbeiten u. Patente. (Silk and Rayon 11. 58. Jan. 1937.) SÜVERN.

Ed. Justin-Mueller, Über die Wirkung der Metallkatalysatoren beim Anilinschwarzprozeβ. Die Arbeit ist im wesentlichen inhaltsgleich mit der C. 1937. I. 2263 referierten Abhandlung, enthält aber eingehendere Angaben über Bereitung u. Handhabung der zur Unters. des Anilinschwarzprozesses verwendeten Guajakharztinktur. (Melliand Textilber. 18. 69—70. Jan. 1937.)

MAURACH.

H. Muller, Blauholzschwarz auf Wolle. Vorsehriften für Erzielung versehied. Töne. (Ind. textile 53. 607—08. Dez. 1936.)
SÜVERN.

L. Bonnet, Notiz über das Färben von Kupferkunstseide allein oder in Mischung mit Baumwolle. Für Cu-Seide kommen die direkten Farbstoffe, bes. die auf Baumwolle gut egalisierenden in Betracht, für Mischungen mit Baumwolle ist beim Färben zwischen 90 u. 100° die Tongleichheit genügend. Färbevorschriften. (Ind. textile 53. 611. Dez. 1936.)

—, Vistra-XT beim Färben und Ausrüsten. Das Färben in der Flocke, im Garn u. Stück, das Bleichen u. Ausrüsten ist beschrieben. Vistra XT lehnt sich in färber. Hinsicht eng an die bekannten Viscosezellwollen an u. läßt sich mit Wolle vermischt wie diese im Stück ausrüsten. (Klepzigs Text.-Z. 40. 37—38. 6/1. 1937.) SÜVERN.

G. L. Atkinson, Fürbeschwierigkeiten mit Kreppgeweben. Störungen können beruhen auf ungleichmäßigem Netzen, zu viel Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ungeeigneten Temperaturen. (Silk J. Rayon Wld. 13. 32—35. 20/1. 1937.)

SÜVERN.

A. Franken, Das Problem des Trocknens in der Filmdruckerei. (Klepzigs Text.-Z. 40. 67. 20/1. 1937.)

SÜVERN.

—, Neue Farbstoffe, Musterkarten und Textilhilfsmittel. Flexin MR der Böhme Fettchemie-Ges. м. в. Н., Chemnitz, dient zum Schiebefestmachen von Textilstoffen, bes. von leicht eingestellten Geweben aus Kunstseide. Es gibt ferner der Ware einen angenehmen vollen Griff u. höhere Tragfähigkeit. — Echtorangesalz GGD der I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. gibt mit den Naphtholen der AS-Reihe meist gelbstichige Orangetöne, die Kombination mit Naphthol AS, AS-D, AS-OL u. AS-LC können, außer für Vorhangs- u. Dekorationsstoffe mit dem Indanthrenetikett ausgezeichnet werden, wenn sie vorschriftsmäßig hergestellt sind u. eine gewisse Mindestfarbtiefe aufweisen. Das Prod. ist leicht lösl., die Diazolsg. ist gut haltbar. Färbungen u. Drucke mit der Kombination aus Naphthol AS-RL u. Echtbraun V Base können mit dem Indanthrenetikett ausgezeichnet werden, sowie sie für Artikel des allg. Verwendungsgebiets, nicht jedoch für Vorhangs-, Dekorations- u. Markisenstoffe Verwendung finden u. eine gewisse Farbtiefe nicht unterschritten wird. Durch ein neues Rezept wird die Haltbarkeit der Diazolsg. verbessert. (Klepzigs Text.-Z. 40. 65. 20/1. 1937.)

—, Neue Farbstoffe, Musterkarten und Textilhilfsmittel. Diazobraun RT der I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. gibt mit Entwickler A gedeckte Brauntöne, die mit neutraler u. alkal. Rongalit-C-Ätze sehr gut ätzbar u. für diese Farbstoffgruppe gut lichtecht sind. Bemerkenswert sind ferner die gute W.-, Wasch- u. Schweißechtheit, der Farbstoff bietet auch für Halbwolle Interesse, da er bei Katanol WL- oder SL-Zusatz die Wolle fast weiß läßt. Hydronblau FB Pulver liefert gegenüber den älteren Hydronblaumarken lebhaftere Töne von prakt. gleichen Echtheitseigenschaften. Es kann in der Hydrosulfit- oder Hydrosulfit-Na<sub>2</sub>S-Küpe gefärbt werden, unter der Typ-Nr. 8015 ist es auch für Vulkanisationsartikel geeignet. Karten der Firma zeigen substantive Farbstoffe auf Zellwollgewebe (Vistra-Agfa) u. Saisonfarben Sommer 1937 (Wollstra). Soromin S wirkt als Zusatz zu substantiven Farbbädern bei Kunstseide aller Art u. Baumwolle hervorragend weichmachend, diese Wrkg. bleibt auch beim Spülen erhalten.

Bes. für Cu-Kunstseide ist das Erzeugnis geeignet. (Mschr. Text.-Ind. **52**. 29. Jan. 1937.) SÜVERN.

Walter M. Scott, Das Munsellsystem der Farbenbestimmung. Das Syst. beruht auf 3 "Dimensionen": Wert (Lichtreflexion der Farbe), Ton (Stellung im Spektr.) u. Chroma (Stärke oder Reinheit der charakterist. Farbe). Beispiele für die prakt. Anwendung. (Rayon Text. Monthly 17. 789—91. Dez. 1936.)

W. Lésniánski und F. Fabrowicz, Die Anwendung des Stufenphotometers zur Farbstoffuntersuchung. Vff. berichten über die Verwendung des Stufenphotometers von Pulfrich zur Erkennung u. quantitativen Best. von Verunreinigungen in Farbstoffen. — Untersucht wurde das Naphtholblauschwarz, dessen reinblaue verd. wss. Lsgg. ziemlich rasch eine orangerötliche Farbe annehmen. Es wurde festgestellt, daß die Stabilitätsgrenzen der verd. Farbstofflsg. in der Kälte zwischen p<sub>H</sub> = 3,5—7,1, bei 2-std. Erwärmen auf sd. W. Bade zwischen p<sub>H</sub> = 4,2—6,6 liegen. Der Grad der Umwandlung, welcher der Farbstoff in alkal. oder saurer Lsg. unterliegt, ist durch Best. des Geh. an rotem Umwandlungsprod. in Acetatpuffermischung berechenbar, wenn die Extinktionskoeff. der zu untersuchenden Lsg. sowie des blauen u. roten Farbstoffes ermittelt sind. Die Anwendung der Meth. auf die bei der Fabrikation anfallenden wss. Suspensionen (1:20) zeigte, daß der Farbstoff in stark sodahaltigeu Fabrikationslaugen teilweise zerstört wird, unter bestimmten Bedingungen aber selbst in der Siedehitze unverändert bleibt. Um die Haltbarkeit der Farbstofflsgg. zu erhöhen, ist ein Zusatz kleiner Mengen Essigsäure, evtl. auch Acetat, erforderlich. (Melliand Textilber. 18. 91—92. Jan. 1937. Lemberg [Llów], Techn. Hochschule.) MAURACH.

Dr. Alexander Wacker Ges. für Elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, Dispergierungs-, Netz- und Weichmachungsmittel. Aliphat. Aminoalkohole, die mindestens 4 C-Atome in gerader oder verzweigter Kette enthalten, wie z. B. Diacetonalkamin, werden mit Alkylchloriden, die ein endständiges Cl-Atom enthalten, wie z. B. Laurylchlorid oder Stearylchlorid, umgesetzt. Die Verbb. eignen sich als netzende Zusätze in der Papier-, Leder- u. kosmet. Industrie, ferner als Feuerlösch-. Staubbinde- u. als Zusatz zu Anstrichmitteln. (F. P. 806 112 vom 7/5. 1936, ausg. 8/12. 1936. D. Prior. 11/6. 1935.)

Henry Dosne, Frankreich, Gefärbte Fäden, Filme u. dgl. aus Celluloseestern. Man kann in Weiterbldg. des Hauptpat. die Estersalze auch in fester Form der Celluloselsg. zusetzen u. durch längeres Rühren ihre Lsg. in der M. bewirken. (F. P. 46 491 vom 21/8. 1935, ausg. 4/6. 1936. D. Prior. 23/8. 1934. Zus. zu F. P. 775 096; C. 1936. l. 3220.)

Heinz Kiewe, London, Herstellung von abwaschbaren Stickereimustern auf Leinen, Baumwolle, Seide, Kunstseide oder Gemischen daraus, dad. gek., daß man das Muster in üblicher Weise mittels Schablonen unter Verwendung gegebenenfalls verdickter Lsgg. wasserlöslicher Farbstoffe, z. B. nach dem Spritzverf., aufbringt. (E. P. 457 658 vom 2/5. 1935, ausg. 31/12. 1936.)

Sorabji Ratanji Lalkaka, Bombay, Britisch Indien, Abziehpapier für Gewebe. Ein gewöhnliches Papier wird in eine Mischung von 1/4 (lb) Shorea Robusta, 1 Harz, 1 Kerosin u. Terpentinöl getaucht, dann bedruckt u. auf angefeuchtetes Gewebe übertragen. (Ind. P. 21 461 vom 13/12. 1934, ausg. 15/2. 1936.)

Brauns.

I. G. Farbenindustrie Akt. Ges. (Erfinder: Otto Nicodemus, Frankfurt a. M.-Höchst, und Alfred Michael, Hofheim/Taunus), Frankfurt a. M., Herstellung von Acetylen-γ-glykolen. Rk. von Acetylennatrium (I) mit Ketonen, dad. gck., daß 1. die Rk. bei höheren Tempp. in Ggw. eines indifferenten Verdünnungsmittels vorgenommen u. 2. das I durch metall. Na u. Acetylen ersetzt wird. Auf diese Weise werden aus Benzophenon 1,1,4,4-Tetraphenyl-2-butin-1,4-diol, farbloses Pulver mit F. 192—193°, aus Acetophenon die beiden isomeren 1,4-Diphenyl-1,4-dimethylbutindiole-1,4, F. 125—127° u. 163°, aus Cyclohexanon Bis-(1-oxycyclohexyl)-acetylen, F. 102°, u. aus Di-n-propylketon 4,7-Dipropyldecin-(5)-diol-(4,7), F. 118—120°, erhalten. Anthron, Benzanthronu. Benzoylacenaphthen sind gleichfalls für die Herst. der Acetylen-γ-glykole brauchbar. — Vorprodd. für Farbstoffe. (D. R. P. 636 456 Kl. 120 vom 11/3. 1934, ausg. 19/10. PROBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Wilhelm Eckert und Heinrich Sieber, Frankfurt a. M.-Höchst), Farbstoffe. Aromat. o-Diketone setzt man mit  $\mu$ -Methylbenzimidazol (I) oder seinen Derivv. bei An- oder Abwesenheit von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, gegebenenfalls unter Zusatz von kondensierend

wirkenden Mitteln um u. führt die Farbstoffe gegebenenfalls in ihre Sulfonsäuren über. — Die erhaltenen bas. Farbstoffe ziehen in Form ihrer Salze auf tannierte Baumwolle, Wolle, Seide, Leder usw.; die Sulfonsäuren besitzen Substantivität für Baumwolle. Man schm. I mit Acenaphthenchinon bei 170° zusammen, reinigt das Rohprod. über das salzsaure Salz, viereckige, orange gefärbte Blättehen aus Wasser. Die aus der Isg. des salzsauren Salzes mit Soda gefällte Farbbase, gelbe Nädelehen aus Pyridin, färbt Acetatseide gelb, das salzsaure Salz tannierte Baumwolle, Wolle u. Leder gelb bis orange; die durch Behandeln mit Monohydrat entstandene Sulfonsäure färbt Baumwolle aus schwach sodaalkal. Bade grünstichiggelb. In ähnlicher Weise lassen sich 5-Chlor-, 5-Brom- oder 5-Benzoylacenaphthenchinon kondensieren. Aus I u. Isatin entsteht ein Farbstoff, gelbrote, flache Prismen aus Pyridin, der sich in verd. HCl orange löst. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man aus dem aus 4-Chlor-1,2-diaminobenzol u. Acetylchlorid erhältlichen μ-Methylchlorbenzimidazol. (D. R. P. 634 042 Kl. 12e vom 2/2. 1933, ausg. 14/8. 1936.)

I. R. Geigy A.-G., übert. von: Achille Conzetti, Basel, Herstellung von Farblacken, indem ein Triarylmethanfarbstoff, der mindestens eine verlackbare Gruppe enthält, in einem Cellulose- oder ähnlichen Lack mit einer Cu-, Co-, Ni- oder Cr-Verb. zu einem Komplexsalz umgesetzt wird. (Can. P. 358 566 vom 26/9. 1935, ausg. 16/6. SCHREINER.

I. R. Geigy A.-G., übert. von: Achille Conzetti, Basel, Herstellung von Farblacken. Ein Monoazofarbstoff mit mindestens einer verlackbaren Gruppe, z. B. OH-Gruppe in o- oder p-Stellung zur Azogruppe, wird in Mischung mit einem die Metallkomponente des gewünschten Farblackes enthaltenden Metallsalz mäßig erhitzt. (Can. P. 358 567 vom 23/10. 1935, ausg. 16/6. 1936.)

Kenneth Herbert Saunders, The aromatic diazo-compounds and their technical applications. New York: Longmans. 1937. (236 S.) 8°. 4.25.

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

P. M. Heertjes, Teerfarbstoffe für die Farbenindustrie. 2. (1. vgl. C. 1936. II. 3951.) Fortsetzung des früheren Berichtes. (Verfkroniek 9. 258—63. Sept. 1936. Delft.) GROSZFELD.

Hans Hadert, Sojabohnenerzeugnisse in der Lack- und Klebstoffindustrie. (Farben-Chemiker 7. 452—55; Gelatine, Leim, Klebstoffe 4. 207—13. Dez. 1936.) SCHEIFELE.

Robert Bürstenbinder, Über trocknende animalische Öle. Vf. berichtet über Verwendung aus Tran gewonnener Öle (Hacou. Hacorul) als Ersatz für Lein-u. Holzöl, deren Konstanten in die Reihe trocknender Öle passen.

	D <sub>15</sub>	Visco (Engi 50º		Freie Fett- säuren	JZ. (Ha- nus)	VZ.	Ace- tylz.	Oxy- fett- säuren	Stockpunkt
Haco (geruchs-gemildert	0,9334	2,79	7,13	4,560/0	167,3	187,3		0,78%/0	ca. $0 = +2^{\circ}$
	0,9980	107,6	in the second	4,34%	100,8	218,2	45/65	28,02º/₀	-
ruchsmild)	0,9403	5,31	21,50	4,86%	147,9	191,3	The state of the s	2,01°/₀	ca. +2,5 = 3°

Die Öle eignen sich für Unterwasserlacke u. sind allein oder als Lackbestandteil wasserfester als Leinölanstriche. (Fette u. Seifen 43. 185—86. Okt. 1936. Berlin.) NEU-Walter Obst, Der neue Einheitslackfirnis. (Bautenschutz 7. 111—12. 5/9.

A. Jones, Hitzebeständige Kunstharzfarben. Einbrennemails auf Grundlage von Alkyd- u. Harnstoffharzen. (Paint Colour Oil Varnish Ink Lacquer Manuf. 7. 14. Jan. 1937.)

SCHEIFELE.

Wm. Krumbhaar, Die Reaktionsfähigkeit reiner Phenollackharze. Die chem. Veränderungen beim Verkochen der reinen Phenolharze werden durch Lösungsmittelextraktion, Vakuumdest. u. Analyse ermittelt. Der Reaktionstyp kann durch Rk. mit Harzester, Leinöl u. Holzöl verfolgt werden. Unterschieden werden die Dialkoholharzgruppe u. die komplexe Phenolharzgruppe, von denen die erste hauptsächlich Selbstkondensation, die zweite mehr Addition an ungesätt. Bindungen zeigt. (J. Oil Colour Chemists' Ass. 19. 363—68. Nov. 1936.)

Titan Co. Inc., Wilmington, Del., V. St. A., Hydrolytische Fällung von Titanverbindungen durch Erhitzen von Titansalzlsgg., gegebenenfalls in Ggw. von die Hydrolyse fördernden Mitteln, dad. gek., daß die verwendeten Ti-Lsgg. einen "Sulfatfaktor" von mindestens 0,6 aufweisen, wenn die Lsg. einen Ti-Geh. zwischen 100 u. 160 g TiO<sub>2</sub> je Liter hat u. einen "Sulfatfaktor" von wenigstens 0,4 bei einem Ti-Geh. der Lsg. von über 160 g TiO<sub>2</sub> im Liter. Der "Säurefaktor" der Lsg. liegt zwischen 20 u. 70, vorzugsweise zwischen 40 u. 50. — Hierzu vgl. F. P. 797 922; C. 1936. II. 1069. (N. P. 57 361 vom 11/2. 1936, ausg. 21/12. 1936. A. Prior. 11/2. 1935.) Drews.

Titanium Pigment Co. Inc., New York, V. St. A., Hydrolytische Fällung von Titansalzlösungen. Mineralsaure Ti-haltige Lsgg. werden in Ggw. hydrat. Ti-Verbb. erhitzt, die durch Zusatz von Alkalien zu Ti-Salze u. fein verteiltes CaSO<sub>4</sub> enthaltenden Lsgg. gefällt wurden. Die hydrat. Ti-Verbb. werden in der zu hydrolysierenden Lsg. vor ihrer Erwärmung in Ggw. von CaSO<sub>4</sub> wieder in Lsg. gebracht. Das Lösen der hydrat. Ti-Verbb. kann auch in solchen Lsgg. erfolgen, die der Hauptlsg. vor dem Beginn der hydrolyt. Fällung zugesetzt werden. Der erhaltene Nd. ergibt nach dem Glühen bei Tempp. zwischen 700 u. 1200° ein farbtechn. wertvolles Pigment. Hierzu vgl. F. P. 721 188; C. 1932. II. 128. (N. P. 57 363 vom 1/2. 1936, ausg. 21/12. 1936. A. Prior. 2/2. 1935.)

Luigi Passerini, Mailand, Herstellung beständiger Titanpigmente. Durch Calcinieren von Gemischen verschied. Metalloxyde mit TiO<sub>2</sub> entstehen gegen Licht, atmosphär. Einfll., Säuren, Laugen u. Tempp. bis 1500° beständige Pigmente, z. B. ergeben FeO, SnO<sub>2</sub>, MgO u. TiO<sub>2</sub> die Mischverb. FeSnO<sub>3</sub>· MgTiO<sub>3</sub> (gelbbraunes Pigment); CuO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 ZnO u. TiO<sub>2</sub> die Mischverb. CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>· Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> (grauviolettes Pigment). Als andere Mischungsbestandteile sind noch genannt Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, NiO, PbO, MnO. (It. P. 331 391 vom 20/7. 1935.)

Luigi Passerini, Mailand, Herstellung gefärbter Zirkonpigmente. Durch Calcinieren von ZrO<sub>2</sub> mit 2- u. 4-wertigen Metalloxyden entstehen beständige Pigmente. So ergeben MnO u. ZrO<sub>2</sub> ein dunkelbraunes Pigment (MnZrO<sub>3</sub>), oder MgO, CuO, SnO<sub>2</sub> u. ZrO<sub>2</sub> die Mischverb. MgZrO<sub>3</sub>·CuSnO<sub>3</sub> (hellgraues Pigment). Auf diese Weise können ca. 100 verschiedenfarbige Pigmente vom hellsten Weiß über Gelb, Braun, Grün, Blau, Rot, Violett, Grau bis Schwarz hergestellt werden. (It. P. 332 915 vom 3/9. 1935.)

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Frederick Baxter Downing, Carneys Point, N. J., Richard Gesse Clarkson, Wilmington, Del., und Frank Willard Johnson, Pennsgrove, N. J., V. St. A., Pigmente für Lacke, Druckfarben, Tapeten, plast. Massen u. dgl., welche auf regenerierter Cellulose niedergeschlagen sind, erhält man durch Erhitzen einer alkal. Lsg. eines Na-Cellulosemonoesters einer zweibas. Säure, wie er durch Acidylierung in Ggw. eines tert. Amins erhalten wird, mit einer wss. Suspension eines anorgan. Pigments (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>) oder der Lsg. eines (Küpen-) Farbstoffs auf eine Temp., bei der der Celluloseester hydrolysiert wird. — 5 (Teile) Cl-N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazin (Ponsolblau GD), 6,4 NaOH u. 5 NaHSO<sub>3</sub> in 1000 W. werden mit einer Lsg. von 21 Cellulosenatriumphthalat (bzw. Athylcellulosehydrochinolat oder Cellulosebenzoathydrophthalat) in 1000 W. unter Zufügung von weiteren 10 NaOH auf 90° erwärmt. Nach vollendeter Hydrolyse wird das Prod. abfiltriert, ausgewaschen u. der Farbstoff gegebenenfalls mit O<sub>2</sub> oder CH<sub>3</sub>COOH u. Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> bzw. NaBO<sub>3</sub> oder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nachoxydiert. (A. PP. 2046 253 vom 19/7. 1933 u. 2046 267 vom 24/8. 1933, beide ausg. 30/6. 1936.) SALZMANN.

Leopold Simnoyee, Laibach, Jugoslawien, Wiederherstellung gebrauchter Zinkplatten für den Offsetdruck. Die Platten werden mit einem Präp. aus 500 g NaOH, 200 g Kleesalz u. 300 g W. bestrichen. Dadurch werden die auf der Platte befindlichen Fette verseift u. die Färbemittel in schmelzbare Prodd. verwandelt, so daß sich beide Rk.-Prodd. einfach durch W. o. dgl. aus der Platte auswaschen lassen. Die Platte

selbst wird durch das Prap. nicht angegriffen. (Jug. P. 12568 vom 31/12.1934, ausg. 1/9. 1936.) FUHST.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Donald A. Rankin und Frank G. Uhler, Newburgh, N. Y., V. St. A., Casein und Celluloseäther enthaltende Dispersion, insbesondere zur Herst. von Überzügen. Man löst einen Celluloscäther in einem Alkohol u. vermischt die Lsg. mit einer Dispersion von Casein in einem Gemisch von einem sulfonierten fetten Öl u. einem Alkohol. Z. B. besteht die Dispersion aus 10 (Gewichtsteilen) Casein, 10 Äthylcellulose, 50 A. u. 30 sulfoniertem Ricinusöl. (A. P. 2030226 vom 27/2. 1932, ausg. 11/2. 1936.)

SARRE-

Container Corp. of America, übert. von: Charles E. Fowkes und Colin Malcolm Mackenzie, Chicago, Ill., V. St. A., Überziehen von Papier oder Pappe mit Nitrocelluloselack. Zur Erzielung eines weichen Überzugs wird ein Lack benutzt, bestchend aus 58 (Teilen) Nitrocellulose (I) 5-6 Sek.-Viscosität, 53 Ricinusöl, 14 Diamylphthalat, 22 Estergummi, 65 Xylol, 45 Naphtha, 65 Butylacetat, 35 Äthylacetat, 25 Alkohol. — Zum Vgl. sind noch andere Nitrocelluloselacke verwendet worden, in denen die gleiche Menge I von <sup>1</sup>/<sub>4</sub> u. von 15—20 Sek.-Viscosität verwendet worden ist. — Zeichnung. (E. P. 456 938 vom 1/11. 1935, ausg. 17/12. 1936. A. Prior. 30/11. 1934.) M. F. MÜLLER.

Leo Roon, South Orange, N. J., V. St. A., Herstellung von Spielkarten, welche keine lichtreflektierende Oberfläche besitzen. Die glatten bedruckten Karten werden zunächst mit einem gleichmäßigen Überzug auf Schellackbasis versehen u. dann wird ein glanzfreier Lack aufgebracht. Ein solcher glanzfreier Celluloseesterlack enthält z.B. 100 Unzen Nitrocellulose, 42 Äthylcellulose, 32 Carnaubawachs, 12 Gallonen Butylacetat, 3,4 Butylalkohol, 3,4 Äthylacetat, 12 Toluol, 3,0 Alkohol. — Der nicht glänzende Überzugslack kann auch aus einer Lsg. eines künstlichen Harzes in einem organ. Lösungsm. oder aus einer wss. Lsg. eines Harzes oder eines koll. Stoffes bestehen. Bei Verwendung eines stark glänzenden Lackes wird diesem ein Wachs, z. B. Carnaubawachs, zugesetzt, welches lichtzerstreuend wirkt. Vgl. A. P. 2 012 288; C. 1936. I. 924. (E. P. 457 973 vom 9/5, 1935, ausg. 7/1, 1937.) M. F. MÜLLER.

A/S Bergens Blikktrykkeri, Bergen, Norwegen, Präparieren von zur Herstellung von Fischkonserven bestimmtem Blech. Auf das verzinnte oder unverzinnte Blech wird zunächst ein synthet. Lack aufgebracht. Dieser wird mit Al-Pulver bestreut u. letzteres mit Bürsten, Walzen o. dgl. in den Lack eingearbeitet. Darauf wird das Blech zur Polymerisierung des Lackes auf 170-1900 erhitzt. Zur Erhöhung seiner Widerstandsfähigkeit kann das Blech sodann noch einem Kalanderprozeß unterworfen werden. (N. P. 57 380 vom 15/10. 1934, ausg. 21/12. 1936.)

Landwirtschaftliche Genossenschaft zur Verwertung der Harzprodukte in Piesting, Piesting, Österreich, Herstellung eines festen mit Wasser leicht mischbaren, einen hohen Harzgehalt aufweisenden Produktes, dad. gek., daß durch geschmolzenes Naturharz unterhalb dessen Zers.-Temp. Luft in fein verteiltem Zustand geleitet u. dann durch Einpressen von W. ersetzt wird. Dem W. wird NH4OH bzw. dessen Salze u. Schutzkoll., wie mit Alkali gelöstes Casein, zugesetzt. NH<sub>3</sub> kann auch in gasförmigem Zustand eingepreßt werden. Z.B. werden 5 kg geschmolzenes Harz mit fein verteilter Luft in einem Rührwerk behandelt. 350 ccm W. werden zugemischt u. dann 120 g Casein u. 250 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zugegeben. Durch die freiwerdende CO<sub>2</sub> wird das freiwerdende NH<sub>4</sub>OH mit dem Harz innig vermischt. (Schwz. P. 185 152 vom 3/6. 1935, ausg. 16/9. 1936.) MÖLLERING.

Monsanto Petroleum Chemicals, Inc., übert. von: Charles A. Thomas, Dayton, O., Lackharze, gewonnen aus gespaltenen Petroleumdestillaten (I) mit JZ. 175, lösl. in Bzl. u. Gasolin, unlösl. in A. u. Aceton. Als Ausgangsprod. wird eine zwischen 30° u. 160° sd. Fraktion des gespaltenen I benutzt u. mit wenig AlCl<sub>2</sub> als Katalysator bei 25-35° polymerisiert, anschließend wird mit NH3 in alkoh. Lsg. neutralisiert u. das Harz gereinigt. Beispiel für einen Innenlack: 500 (g) Harz, 400 chines. Holzöl u. 200 Perillaöl, dazu 0,08% o Siccativ u. Verdünnungsmittel. (A. P. 2039 365 vom 25/2. 1931, ausg. 5/5. 1936.) BRAUNS.

Monsanto Petroleum Chemicals, Inc., übert. von: Charles A. Thomas und William H. Carmody, Dayton, O., V. St. A., Herstellung und Reinigung von Harzen. Mineralolspaltdestillate, die reich an Diolefinen u. im wesentlichen frei von Verunreinigungen sind, werden in Ggw. von Metallhalogeniden, z. B. wasserfreiem AlCl<sub>3</sub>, polymerisiert. Zwecks Abtrennung des Katalysators löst man die gebildeten ungesätt. Harze in einem nicht aromat. KW-stoff, fügt Bleicherde zur Lsg., rührt gut um u. trennt

von der Bleicherde ab, die alle färbenden Bestandteile aufgenommen hat. Nach Entfernung des Lösungsm. erhält man ein farbloses hartes Harz, das farblose Lacke liefert. (A. P. 2060 404 vom 15/6. 1932, ausg. 10/11. 1936.)

Silesia, Verein Chemischer Fabriken, Deutschland, Herstellung plastischer Massen durch Umsetzung von Polysulfiden mit niedrig mol. aliphat. Dihalogen-KWstoffen, wie Äthylenchlorid in Ggw. geringer Mengen (unter 10/0) wasserlösl. Alkylcellulose. Das Rk.-Prod. fällt in Körnerform an. (F. P. 805 124 vom 17/4. 1936, ausg. 12/11. 1936. D. Prior. 29/11. 1935.) PANKOW.

Texas Gulf Sulphur Co., übert. von: Werner W. Duecker und Claron R. Payne, Pittsburgh, Pa., V. St. A., Herstellung einer plastischen organischen Polysulfidmasse. Man erhitzt Mischungen aus S (z. B. 75 Teilen) u. Olefinsulfiden (z. B. 25 Teilen) mit geringen Mengen eines Halogenids, Oxyds oder Sulfids eines elektronegativen Elements (As, P) auf 140°. Stabile M., die sich zum Imprägnieren, für Kitte, Zemente oder Schutzüberzüge auf Metall eignet. (A. P. 2046 871 vom 4/9. 1934, ausg. 7/7. 1936.)

Clyde A. Crowley, Chicago, Ill., V. St. A., Füllmittel für Holz, geeignet zum Ausfüllen von Rissen, Löchern u. zur Herst. von Intarsien, bestehend aus Vinylharz (I), Esterharz (II) u. Lösungsmitteln für die Harze sowie Holzmehl. Beispiel: 8-25% I, 0-25% II, Lösungsmittel 75-57%, Weichmacher 0-10%. Zu 84-70 Teilen dieser Mischung kommen 16-30 Teile Holzmehl u. andere Füllstoffe. (A. P. 2 057 882

vom 10/11. 1933, ausg. 20/10. 1936.)

BRAUNS. Röhm & Haas Akt. Ges., Darmstadt, Herstellung anatomischer Präparate. Man spritzt in die zu präparierenden Organteile monomeren oder halbpolymerisierten Methacrylsäuremethylester (oder statt dessen Methacrylsäureäthylester, Acrylsäuremethylester oder Vinylacetat), evtl. zusammen mit Lsgg. von Celluloseestern oder -äthern, Polyvinylverbb., Kolophonium u. polymerisiert. Nach Fertigpolymerisation wird das organ. Gewebe, Knochen usw. zerstört. (F. P. 800 993 vom 9/1. 1936, ausg. 23/7. 1936. E. P. 450 350 vom 10/1. 1936, ausg. 13/8. 1936. Beide D. Prior. 15/1. 1935.) PANKOW.

### XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

T. R. Dawson, Neuere Kautschukpatente. Übersichtliche Besprechung einer großen Anzahl der wichtigsten brit. Kautschukpatente der letzten Zeit. (India Rubber J. 92. Nr. 18a. 8—12. Nov. 1936.)

A. Ignatjew, Gewinnung von Latex aus Saghysen. (Vgl. C. 1936. I. 2227.) Schilderung der bei der Latexgewinnung aus den russ. Kautschukpflanzen (Kok saghys usw.) anzuwendenden Methodik. Die Kautschukteilchen des Saghysmilchsaftes haben den Durchmesser von 0,5-1,6 μ. Am leichtesten gerinnt der Milchsaft von Tau-, dann Kok- u. schließlich Krim-Saghys. Der Kok-Saghysmilchsaft hat das pH = 5-5,5. Der ausfließende Milchsaft wird durch  $K_2CO_3$  u.  $Na_2CO_3$  stabilisiert ( $p_H=8,8$ ); nach etwa 7 Tagen sinkt der  $p_H$ -Wert bis 4,8 u. der Latex beginnt zu koagulieren. In Ggw. von  $NH_3$  beginnt die Koagulation noch früher. Als Schutzmittel bei der Konzentrierung bewährte sich  $1^0$ /<sub>0</sub> NH<sub>4</sub> + 0, $1^0$ /<sub>0</sub> Dextrin + 0, $05^0$ /<sub>0</sub> Saponin oder  $1^0$ /<sub>0</sub> NH<sub>4</sub> + 0, $2^0$ /<sub>0</sub> Casein + 0, $05^0$ /<sub>0</sub> Olsäure. Die Ausbeute an Latex beträgt  $18-20^0$ /<sub>0</sub> der rohen Wurzeln. Zus. des Kok-Saghys-Latex: Harz u. Kautschuk 2,49, Proteine 0,15, Polysaccharide 0,12, Glucoside 2,75, Gerbstoffe 0,03, Asche 0,08, H<sub>2</sub>O 94,08%. Durch Separierung wurde ein Latex mit 35-45% Kautschuk erhalten, der Teilchengröße 0,5—1,7 μ. (J. Rubber Ind. [russ.: Shurnal resinowoi Promyschlennosti] 1936. 1070 bis 1078.) SCHÖNFELD.

G. Van Iterson jr., Hevea brasiliensis als Kautschukerzeuger. Mechanismus des Latexausflusses beim Anschneiden (Zapfen) der Rinde von H. brasiliensis. Einfl. fortgesetzten Zapfens auf die Ausflußmenge u. auf die ehem. Zus. des Latex, bes. den Kautschukgehalt. Bzgl. der verschied. Theorien über die Entstehung des Kautschuks bzw. des Isoprens in der Pflanze neigt Vf. zur Hypothese von ASCHAN (Chemiker-Ztg. 149 [1924]). Ungeklärt ist jedoch, wodurch die Polymerisation des Isoprens in der Pflanze bewerkstelligt wird. (India Rubber J. 92. 869—75. 93. 23—30. 60—65. 9/1. 1937.)

J. G. Fol, Die Anwendung von Latex. Nach Besprechung der verschied. Herst. Verff. von konz. konserviertem Latex u. dessen Eigg. werden die einzelnen Fabrikationsprozesse zur Erzeugung von Gummiwaren direkt aus Latex bzw. die mannigfachen

industriellen Verwendungszwecke von Latex eingehend behandelt. (India Rubber J. 92. 575—89. 31/10. 1936.)

—, Benzin und Latex bei der Herstellung nahtlos getauchter Artikel. Eingehende Behandlung der Fabrikation nahtloser Tauchwaren sowohl aus benzinöser Gummilsg., als auch direkt aus Latex. (Gummi-Ztg. 50. 1203—04. 1228—29. 1251—52. 25/12. 1936.)

RIEBL.

Maurice Déribère, Das Ultramarin bei der Gummiwarenfabrikation. Herst. u. Eigg. — bes. unter Berücksichtigung seiner Bedeutung als Blaupigment in Grundmischungen. (Caoutchouc et Guttapercha 33. 17685—87. 17716—17. 15/11. 1936.)

RIEBL.

E. Konrad, Zur Entwicklung des synthetischen Kautschuks in Deutschland. (Vgl. C. 1937. I. 1574.) Würdigung der Arbeit Fritz Hoffmanns. (Angew. Chem. 49. 799 bis 801. 7/11. 1936.)

W. Margaritow, Physikochemie der Oberflächenerscheinungen in der Technologie des Kautschuks und Gummis. Es wurde der Einfl. organ. N-Verbb. auf die mechan. Eigg. der Toluolsole von ungereinigtem SK untersucht (vgl. C. 1936. II. 3367); als Methodik der Unterse. diente die Best. der Viscositätsanomalie (SK-Sole zeigen nicht die Erscheinung der Strukturviscosität). Zusatz von Heptylamin verursacht das Erscheinen der Elastizität des Sols. Für Triäthylamin wurde ein Maximum von  $\varphi = dQ/dP$  u.  $\tau$  (nach Bingham) bei einer Aminkonz. von  $0.5^{\circ}/_{\circ}$  im Kautschuk in der  $0.01^{\circ}/_{\circ}$ ig. SK-Lsg. beobachtet. Aromat. Amine wirken schwächer als aliphatische. So ist p-Toluidin ohne Einfl. auf  $\tau$  u. erhöht nur ganz wenig das scheinbare Fließvermögen. Guanidinderivv. (Triphenylguanidin) bewirken ebenfalls keine Festigkeitssteigerung der SK-Sole. Azofarbstoffe mit freien NH<sub>2</sub>-Gruppen steigern bedeutend die mechan. Eigg. der Sole. Bes. beachtenswert war das Verh. von Chrysoidin u. Azobenzol. Die Q/P-Kurven waren wellenförmig, wie im Falle, wenn das Sol thixotropwird. Am deutlichsten war Thixotropie bei Ggw. von Chrysoidin ausgeprägt. Die Änderung der scheinbaren Fließbarkeit mit der Konz. des Amins oder Azofarbstoffes trägt deutlichen Adsorptionscharakter, eine Ausnahme macht ( $C_2H_5$ )<sub>3</sub>N. (J. Rubber Ind. [russ.: Shurnal resinowoi Promyschlennosti] 1936. 1084—87. Okt.) Schönfeld.

A. Klebanski, I. Dolgopolski und M. Schwer, Kondensation der bei Synthese von Chloroprenkautschuk erhaltenen Chloride mit Polysulfiden. Bei der Chloroprensynth. bilden sich etwa 10% Dichlor-2,4-buten-2. Bei der Rektifikation des Chloroprens bilden sich Di- u. Polymerisationsprodd. in einer Menge von etwa 8%. Es wurde versucht, diese Nebenprodd. durch Kondensation mit Polysulfiden zu Kautschukersatzmitteln zu verarbeiten. Die Kondensation ist mit den reinen Dichloriden wie dem Gemisch des Dichlorids mit den Dimeren u. Rektifikationsrückständen durchführbar. Das Kondensationsprod. der Dichloride ist eine gelbgrüne plast., nicht klebrige M. geringer Elastizität. Dagegen sind die Kondensationsprodd. der Gemische dunkel gefärbt u. klebrig, sie wurden aber nach Auswaschen hell. Die fl. Kondensationsproddwerden noch zweckmäßig auf 70-105° einige Stdn. erwärmt. Die Kondensation läßt sich in alkoh. u. wss. Medium durchführen. Günstigste Temp. 55-60° in alkoh. 80-90° in wss. Medium. Günstigstes Verhältnis von Dichlorid: Polysulfide 1: 1 Moleküle. Man verwendet als Kondensationsmittel die durch Sättigen von Lauge mit H<sub>2</sub>S u. Lösen von S oder durch unmittelbarcs Lösen des S in der Lauge bereiteten Polysulfide. Die Dauer der Kondensation der Dichloride beträgt in A. 2-5 Stdn., in W. 5—20 Stunden. Das Kondensationsprod. ist widerstandsfähig gegen konz. HCl, verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. konz. Lauge. Es kann als Weichmacher für gewisse Lacke, als Metall- u. Holzüberzug verwendet werden. (J. Rubber Ind. [russ.: Shurnal resinowoi Promyschlennosti] 1936. 1079—83.) SCHÖNFELD.

Erich Glaser, Koroseal, ein neuer gummiähnlicher Kunststoff. Angabe der Eigg. Koroseal, einem Kunststoff aus Vinylhalogeniden (durch Polymerisation) u. seine techn Verwendung (üle Fette Wecker 1937 Nr. 1 10 Jan Wien). NEU.

techn. Verwendung. (Öle, Fette, Wachse 1937. Nr. 1. 10. Jan. Wien.)

S. W. Alexejew, Bestimmung des Crotonaldehyds im Kondensat. (Vgl. ALEXEJEW u. SWJAGINA, C. 1937. I. 1808.) Die Best. des Crotonaldehyds erfolgt colorimetr., nach der Gelbfärbung mit Benzidinlösungen. Die Färbung tritt noch auf bei 1:50 000, bei gesätt. Aldehyden erst bei 1:250. Die Crotonaldehydbest. ist noch hinreichend genau bei Ggw. der 40—50-fachen Menge CH<sub>3</sub>·CHO u. der 50-fachen Menge Butyraldehyd. Noch größere Mengen gesätt. Aldehyde stören allerdings. Da im Kondensat der Divinylherst. aus A. über 50 g Aldehyd auf 1 g Crotonaldehyd enthalten sein können, so muß ein Teil des CH<sub>3</sub>·CHO vor der Analyse entfernt werden. KW-stoffe müssen ebenfalls

entfernt werden, weil sie mit den Benzidinlsgg. Emulsionen bilden. Aus wss.-alkoh. Lsgg. geht Crotonaldehyd gänzlich bei 80—100° über. Crotonaldehyd wird deshalb in der Kondensatfraktion 75—100° bestimmt. Als Reagens verwendet man 50 ccm einer gesätt. wss. Benzidinchlorhydratlsg. + 10 ccm reiner konz. HCl + A. zu 100 ccm. In Rohsprit u. dgl. kann die Best. ohne vorangehende Fraktionierung erfolgen. Höhere Alkohole (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH) stören die Analyse nicht, ebensowenig Ketone. Der Analysenfehler betrug bei Ggw. von 50 Teilen Acetaldehyd auf 1 Teil Crotonaldehyd 50′0, bei 100 Teilen 8—29°0, usw. Butyraldehyd stört viel weniger. Andere ungesätt. Aldehyde u. Furfurol geben ebenfalls Gelbfärbung mit der Benzidinlösung. (Synthet. Kautschuk [russ.: Ssintetitscheski Kautschuk] 5. Nr. 10. 13—17. Okt. 1936.)

Soc. Française Beckacite S. A. R. L., Frankreich, Seine, Herstellung von Mischungen aus Kautschuk und Phenolaldehydharzen. Man mischt Kautschuk (I) mit solchen härtbaren Phenolaldehydharzen (II), die in aromat. u. aliphat. KW-stoffen lösl, sind u. die man aus HCHO u. einem durch einen verhältnismäßig hohen KW-stofferest substituierten Phenol erhält, in beliebigen Mengenverhältnissen u. erhält homogene transparente Massen, die gehärtet u. evtl. vulkanisiert werden. Statt I kann man KW-stoffe, die durch Depolymerisation von I oder solche, die zur Herst. von synthet. Kautschuk dienen, oder deren Teilpolymerisate, Dimethylbutadien. Kautschukabfälle oder Regenerat verwenden. Lagg. von I u. II können als Firnis, Überzug oder Imprägnierungsmittel, z. B. für Papier, dienen. (F. P. 804 552 vom 3/4. 1936, ausg. 27/10. 1936. D. Prior. 3/4. 1935.)

Società Italiana Pirelli, Italien, Herstellen von porösen Schichten durch Anhäufung von Kautschukfasern. Man gießt eine in einem flüchtigen organ. Lösungsm. (Kp. unter 100°) gelöste Kautschukmasse auf einen beliebigen Träger unter solchen Bedingungen, daß das Lösungsm. fast vollkommen verdampft ist, bevor der Massestrom auf den Träger gelangt. Die M. setzt sich in Form von Fäserchen ab, die dann auf dem Träger vulkanisiert werden. (F. P. 804 987 vom 16/4. 1936, ausg. 6/11. 1936. It. Priort. 19. u. 24/4. 1935.)

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Elmer G. Bird, La Porte, Ind., V. St. A., Bodenbelag, bestehend aus einer oberflächlich bemusterten, vulkanisierten Vollkautschukschicht u. einer auf der Rückseite befindlichen vulkanisierten Schwammkautschukschicht, die unter Verwendung einer Kautschukfolie mit einem geringen Geh. an Blähmitteln, wie Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Säure, durch Vulkanisieren miteinander verbunden sind. (A. P. 2 059 203 vom 18/11. 1933, ausg. 3/11. 1936.) Seiz.

N. H. Liander und H. L. R. Mebius-Schröder, Stockholm, Schweden, Isolieren von Rohrleitungen o. dgl. Auf das unmittelbar um die Rohrleitung herum angebrachte Isolationsmaterial wird eine Bandage aus Baumwoll-, Woll- oder Hanfgewebe gelegt u. mit einer wss. Kautschukemulsion imprägniert, die im Anschluß daran vulkanisiert wird. Voraussetzung ist, daß die Emulsion den benötigten S, gegebenenfalls Beschleuniger, Schutzkoll., Alterungsschutzmittel, Füllstoffe usw. enthält. (Schwed. P. 86 582 vom 8/4. 1933, ausg. 16/6. 1936.)

[russ.] Nikolai Iwanowitsch Smirnow, Die Herstellung von synthetischem Kautschuk aus Äthylalkohol. 2. Aufl. Leningrad: Onti. 1936. (347 S.)

## XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

Ettore Bottini, Über die Natur und über die Bedeutung der in Agrumenfrüchten enthaltenen, im Woodschen Licht fluorescierenden Substanzen. Inhaltlich ident. mit der C. 1935. II. 138 referierten Arbeit. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. VII. 55—63. 1934.)

A. Leslie Bloomfield, Anwendungen von Anschauungen über die Destillationstheorie auf ätherische Öle. VIII. (VII. vgl. C. 1937. I. 2280.) (Perfum. essent. Oil Rec. 27. 483—85.)

L. W. Bosart, Veränderungen der Dichte von ätherischen Ölen und Riechstoffen mit der Temperatur. Vf. gibt für eine große Anzahl von äther. Ölen u. Riechstoffen die DD. bei 15, 25 u. 35°, bezogen auf W. bei 15°, an u. berechnet die Korrekturen, vermittels deren bei Zimmertemp. gemessene DD. auf D. 15 red. werden: Tabellen im Original. (Ind. Engng. Chem. 28. 867—70. Juli 1936.)

- G. Louveau, Kümmelöl und Cuminöl. Gewinnung, Eigg. u. Zus. der äther. Öle von Carum Carvi Linné u. Cuminum cyminum L. werden besprochen. (Rev. Marques Parfum. Savonn. 14. 301—02. Dez. 1936.)
- G. Louveau, Möhrensamenöl. Angaben über die Gewinnung u. die Eigg. von Möhrensamenöl. Für die physikal. Konstanten gibt Vf. folgende Grenzwerte: D.  $^{15}$ 0,902—0,926;  $\alpha_D=-14$  bis  $-20^{\circ}$ ;  $n_D=1,480-1,486$ ; SZ. 1,5-3,5; EZ. 19,2-40,5; EZ. nach der Acetylierung 76—90,2; lösl. in 0,5—1,8 Voll.  $90^{\circ}$ / $_{\circ}$ ig. Alkohol. Die beim Sieden erhaltenen Fraktionen werden geruchlich charakterisiert. (Rev. Marques Parfum. Savonn. 15. 13-14. Jan. 1937.)

H. Stanley Redgrove, Tarragonöl in der Parfumerie. Gewinnung, Eigg., Zus. u. Verwendung des äther. Öls von Artemisia dracunculus. — Vorschriften für Parfümkompositionen. (Manufactur. Perfumer. 1. 79—80. Dez. 1936.) ELLMER.

E. Bourdet, Die moderne Kosmetik. Die Fettsäuren der Cocosbutter. Es werden Capronsäure, Caprylsäure u. Caprinsäure besprochen. (Rev. Marques Parfum. Savonn. 15. 19—20. Jan. 1937.)

\* H. Janistyn, Vitamine in der Kosmetik. IV. Vitamin D. (III. vgl. C. 1937. I. 1813.) Vf. bespricht das Vork. u. die physiolog. Bedeutung von Vitamin D u. seine Verwendung in Hauteremes. — Vorschriften für Coldcremes unter Verwendung von Handelspräpp. von Vitamin D ("Vigantolöt", "Vogan"). (Dtsch. Parfüm.-Ztg. 23. 7—9. 10/1. 1937.)

Josef Augustin, Austausch von Glycerin in Hautcrems. Glycerin findet seiner kosmet. Wrkg. u. seiner hygroskop. Eigg. wegen Verwendung in Hautcremes. Vf. beschreibt die Herst. glycerinfreier Hautcremes. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. 23. 10—11. 10/1. 1937.)

—, Lavendelwasser. Vorschriften für Lavendeltoilettewasser. (Dtsch. Parfüm. Ztg. 23. 4—6. 10/1. 1937.)

A. E. Koeune, Struktur und Eigenschaften tierischer Fasern in Beziehung zur Herstellung von Enthaarungsmitteln. Kurzer Überblick über Feinstruktur, Zus., Rkk. u. elast. Verh. des Haares. Die enthaarende Wrkg. der Sulfide von Alkalien u. Erdalkalien ist nicht spezif. für Sulfide, sondern beruht auf der Red.-Wrkg. der durch Hydrolyse entstehenden Sulfhydrate. Die Cystinbrückenbindungen im Keratin werden durch Red. zerstört. Daher ist zu erwarten, daß geruchsfreie Enthaarungsmittel mit red. Wrkg. gefunden werden. (Manufactur. Perfumer 1. 74—78. Dez. 1936.) HALLE.

D. R. Koolhaas und L. de Vos, Einfache Apparate zur Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Öl. Beschreibung u. Zeichnung von App., bei denen das äther. Öl aus kontinuierlicher Dest. in Meßröhrchen aufgefangen u. sein Vol. abgelesen wird. Einzelheiten im Original. (Chem. Weekbl. 34. 7—9. 2/1. 1937. Buitenzorg.) GROSZFELD.

Józef Groch und Izrael Szwarzman, Polen, Kosmetisches Mittel zur Hautpflege, dad. gek., daß es aus einem durch Kochen von 50 (Gewichtsteilen) Weizenkleie in 1000 W. crhaltenen Auszug, zu welchem 5 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> u. 10 Glycerin zugegeben werden, besteht. (Poln. P. 22 499 vom 3/6. 1933, ausg. 25/1. 1936.) KAUTZ.

André Diveky und Waldemar Heifetz, Tschechoslowakei, Lippenpomade, die Lippen nicht nur färbt, sondern auch eine elast. Schutzschicht liefert, bestehend aus synthet. oder natürlichen Harzen oder Celluloselösungen. (F. P. 806 848 vom 25/5. 1936, ausg. 26/12. 1936.)

# XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

- A. W. Terpugow, Artbedingte Verschiedenheit gegenüber der Wirkung von Düngemitteln bei der Zuckerrübe. (Soviet Sugar [russ.: Ssowjetski Ssachar] 1936. Nr. 8. 25—30.)

  Schönfeld.
- B. E. Krassilschtschikow, Laboratoriumsdiffusion. Die Vorr. für die Zuckerrübendiffusion im Labor. besteht aus einem kleinen, in 10 Abschnitte geteilten Behälter, in welchen der Saft im Gegenstrom bewegt wird. (Soviet Sugar [russ.: Ssowjetski Ssachar] 1936. Nr. 9. 12—14.)
- A. G. Potemkin und Kapadyretz, Diffusion mit angesüuertem Wasser. Bei der Diffusion der Rübenschnitzel mit SO<sub>2</sub>-haltigem W. wurden Säfte geringeren Kolloidgelt, erhalten; p<sub>H</sub>-Optimum gegen 5,5. (Soviet Sugar [russ.: Ssowjetski Sachar] 1936. Nr. 9. 29—32.)

  SCHÖNFELD.

Je. Rjabenki, P. Stassewki und Dowgjallo, Über die zweckmäßigste Anwendung der Sulfitierung. Am zweckmäßigsten ist es, den filtrierten Saft der II. Saturation zu sulfitieren. Bei der Sulfitierung von Dicksāften ist die Endalkalität mit Kresolrot zu bestimmen. (Soviet Sugar [russ.: Ssowjetski Ssachar] 1936. Nr. 9. 15—19.) SCHÖNF.

J. P. Tolotschko, Adsorption durch Calciumcarbonate bei der Saturation. Formeln für die Berechnung der durch CaO- u. CO<sub>2</sub>-Saturation bewirkten Erhöhung des Reinheitsquotienten von Zuckersäften. Die für die Entfärbung mit akt. Kohlen gültige Adsorptionsformel gilt auch für die Adsorption der Farbstoffe u. Nichtzucker aus Saturationssaft durch CaCO<sub>3</sub>. Die Nichtzuckeradsorption durch techn. CaO hat ein Maximum, dessen Lage vom Geh. des Kalkes an in W. lösl. Verunreinigungen abhängt, u. für übliche Kalksorten 5—6% CaO beträgt. (Soviet Sugar [russ.: Ssowjetski Ssachar] 1936. Nr. 9. 37—42.)

L. Ssofronjuk, Filtration von Diffusionssaft. Gute Ergebnisse der Dünnsaftfiltration über Kohle u. Holzspäneschichten. (Soviet Sugar [russ.: Ssowjetski Ssachar] 1936. Nr. 9. 26—29.) Schönfeld.

N. N. Kudeli und Ch. J. Riwkina, Aktive Torfkohle als Ersatz von Knochenkohle. Torfgaskohle (3—6-mm-Körnung) zeigte gegenüber Zuckerfabriksäften höheres Entfarbungsvermögen als Spodium. Die Torfkohle ließ sich leicht regenerieren. (Soviet Sugar [russ.: Ssowjetski Ssachar] 1936. Nr. 8. 64—67.)

SCHÖNFELD.

L. N. Jelkin, Entfärben von Diffusionssäften mit Salzen der Alginsäure. Verwendet man bei der Scheidung CaO u. Alginatlsg. ("Ginal"), so lassen sich beispielsweise beim Saturationssaft 20—25 g Kalk/l durch 2—3 g CaO u. 2—3 g Na-Alginat ersetzen. Ein weiterer Vorteil der Alginatanwendung ist der geringe Mineralgeh. des Schlammes, der die Verwendung des Prod. als Proteinfuttermittel ermöglicht. (Soviet Sugar [russ.: Ssowjetski Ssachar] 1936. Nr. 9. 11—12.)

Schönfeld.

S. M. Strepkow, Die grundlegenden physikalisch-chemischen Eigenschaften der Stärke von Ungernia trisphaera. Stärkegeh. der Zwiebeln 39,9%. Die Stärkekörner von Ungernia trisphaera haben den Durchmesser 18—22 μ, D. 1,426. Verkleisterungstemp. nach Samec 67,5—68,5%. [α]<sub>D</sub><sup>14</sup> in konz. HCl 200,6%. Die Stärke enthält 1,57% Mineralstoffe, 0,32%, N; bei der Dest. mit 12% ig. HCl crhält man eine 10,2% Hemicellulosen entsprechende Menge Furfurol. Die Hydrolyse mit Amylase ergibt eine 31,55% entsprechende Menge Maltose (Amylopektin 68,45%). Die Hydrolyse durch Erhitzen mit 1% HCl erfordert 1 Stde. Die Hydrolyse mit Diastase bei 55% 4,5 Stdn. Die Stärke unterscheidet sich von anderen Stärkearten durch die Durchsichtigkeit u. den geringen Durchmesser der Körner. (Trav. sci. Univ. Usbekistan [russ.: Trudy usbekskogo gossudarstwennogo Universiteta im. Ikramowa.] 6. 109—11. 1936. Sep.)

P. Je. Woloschanenko, Schnellmethode der Stickstoffbestimmung in den Zuckerrüben. Bei der Kjeldahlisierung wird als Katalysator auf 1—2 g Einwaage 20 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 g CuSO<sub>4</sub> u. 1 g HgO (40 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) verwendet. Die Dest. wird in der App. von LUNDING u. ELBURG durchgeführt. (Soviet Sugar [russ.: Ssowjetski Ssachar] 1936. Nr. 9. 44—46.)

J. J. Strishweski und M. R. Kotljarenko, Über die Bestimmung von reduzierenden Zuckern. Die Ergebnisse der Methoden von Max Müller u. Schoore stimmen nicht überein. Die Meth. Schoore wurde abgeändert: Die mit der Fehlingschen Lsg. 2 Min. gekochte Lsg. wird nach Abkühlen auf 25° durch einen Goochtiegel filtriert, 3-mal gewaschen u. das Cu<sub>2</sub>O mit saurer KMnO<sub>4</sub>-Lsg. gelöst (25 cem 0,5-n. KMnO<sub>4</sub> + 25 cem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1: 6). Das überschüssige Permanganat wird mit 0,5-n. Oxalsäure zurücktitriert. Das Cu wird dann jodometr. titriert. (Soviet Sugar [russ.: Ssowjetski Ssachar] 1936. Nr. 9. 24—25.)

Maschinenfabrik Ing. Hans Simmon, Wien, Stufenweises Trocknen, insbesondere von Rübenschnitzeln, dad. gek., daß das Trocknen des Gutes in der Haupttrockenzone mit Heißdampf, dagegen das Vor- u. Nachtrocknen mit Heißluft erfolgt, die mit Hilfe von aus der Haupttrockenzone abgeführten Schwadendämpfen erhitzt wird. 4 weitere Ansprüche betreffen die Vorrichtung. — Zeichnung. (Oe. P. 148 180 vom 27/5. 1935, ausg. 28/12. 1936.)

M. F. MÜLLER.

Carl Victor Daumas, Deutschland, Herstellung von in kalten Wasser ohne Klumpenbildung quellbarer Stärke. Die Ausgangsstärke wird mehrfach mittels mehrerer Dampfstrahlen in einen Sammelraum geblasen, wobei die Stärke sich in aufgeschlossene u. nicht aufgeschlossene Stärke scheidet. Vor der Dampfstrahleinw. wird die Stärke

173

XIX. 1.

angefeuchtet, vorgewärmt u. geformt, z. B. zu Kugeln oder Stäbehen. Zweckmäßig wird Dampf von 200—500° bei Aufschlußtempp. von 60—140° benutzt. Die Berührungsdauer der Stärke mit dem Dampf dauert etwa 1 Sekunde. (F. P. 806 123 vom 8/5. 1936, ausg. 8/12. 1936. D. Prior. 9/5. 1935.)

M. F. MÜLLER.

vom 8/5. 1936, ausg. 8/12. 1936. D. Prior. 9/5. 1935.)

M. F. MÜLLER.

Stärkefabrik Naugard e. G. m. b. H., Naugard, Pommern (Erfinder: Alfred Parlow, Berlin), Puddingstärke aus Kartoffelstärke. Man erhält bei der Erwärmung von Kartoffelstärke sehr hoher Viscosität einen Feuchtigkeitsgeh. der Stärke aufrecht, ser sich aus folgender Zahlentafel ergibt bzw. für die Zwischenwerte errechnet: für 60—61° ca. 50°/0, 72—73° ca. 35°/0, 82—83° ca. 30°/0, 87—88° ca. 28°/0, 90° ca. 25°/0 u. 100° ca. 20°/0, wobei auch in offenen Gefäßen gearbeitet werden kann. (D. R. P. 637 245 Kl. 53k vom 16/12. 1931, ausg. 24/10. 1936. Zus. zu D. R. P. 629 798; 6. 1936. II. 2626.)

N. V. W. A. Scholten's Aardappelmeehlfabrieken, Zuidbroek, *Puddingmehl*. Kartoffelmehl wird mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder anderen anorgan. oder organ. Säuren u. gleichzeitig mit H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (NaHSO<sub>3</sub>-Lsg.) unter Rühren auf 50—55° einige Zeitlang erwärmt. Man wäscht mit W. aus u. trocknet. (Holl. P. 39 116 vom 20/5. 1933, ausg. 15/9. 1936. D. Prior. 24/5. 1932.)

Adolf Dreyer und Fred Kutzner, Potsdam, Herstellung von grieß- und pulverförmigen Produkten, insbesondere Dextrin, durch Mischen, Trocknen, Rösten, Kühlen u. Besprühen, dad. gek., daß 1. die Arbeitsschritte in einem App. vorgenommen werden, der von einer einen Luftpuffer darstellenden Doppelwand allseitig umgeben ist, rechteckige Querschnittsform besitzt u. mit den zur Fertigstellung notwendigen Einrichtungen, wie Schaufelwerk, Heiz- u. Kühlelementen u. Düsen, versehen ist u. der gegebenenfalls eine an sich bekannte verstellbare Decke u. an die Doppelwand gebaute Getrieberäder aufweist. — 2. Mischbehälter aus säurefestem Stahl bzw. trockenem Holz verwendet werden. — Zeichnung. (D. R. P. 640 842 Kl. 89 k vom 7/1. 1932, ausg. 13/1. 1937.)

C. Smolenski et T. Pietrzykowski, Le dosage conductimétrique des cendres dans le jus brut de betteraves. Deuxième communication. Bruxelles: J. Colassin. 1936. 8°.

Publication de l'Institut belge pour l'amélioration de la betterave; (IV, 5 S., 175 bis 190).

### XV. Gärungsindustrie.

Engelbert Rosenbaum, Beiträge zur Herstellung der Backhefe. Beschreibung des Arbeitsganges. Abbildung von Hefezellen u. Apparat. (Z. Unters. Lebensmittel 72. 331—51. Okt. 1936. Bestwig in Westf.)

GROSZFELD.

A. Schwedow, Bestimmung der Schwefelsäuremenge zur Ansäurung von süßer Hefemaische. Die Dosierung der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> für die Hefesüßmaische ist nur konduktometr. durchzuführen. 4 Hefemaischen waren, trotz gleichen Rohstoffes u. gleicher Grünmalzmenge, nach der konduktometr. Analyse ungleichwertig. Die konduktometr. Titrationskurven zeigen 5 Minima. Um die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Dosis festzustellen, muß zuvor der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Geh. der techn. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bestimmt werden (p). Sind zur konduktometr. Titration bis zum fünften (letzten) Minimum n ccm ½00 n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verbraucht worden, dann ist die auf 1001 Maische zuzusetzende H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Menge gleich: 490,4 n/p. (Spiritus-Ind. [russ.: Spirtowaja Promyschlennost] 13. Nr. 8. 31—35. Aug. 1936.)

P. Kolbach, Über das Maischen. (Forts. von C. 1937. I. 2283.) Es wird der Einfl. der verschied. Maischbedingungen (Tempp., Dauer, p<sub>H</sub> usw.) auf andere Abbauvorgänge (Eiweißstoffe, Pentosane, Phosphate, Spelzengerb- u. -bitterstoffe) eingehend besprochen. Es wird der Begriff der Intensität des Maischverf. eingeführt, der ein Maß der Eiweißausbeute darstellt. Vf. spricht sich sodann für Verkürzung der Maischverff. aus unter der Bedingung, daß die Intensität des neuen Verf. gleich dem des alten ist, wodurch auch Würzen gleicher Zus. erzielbar sind. (Wehschr. Brauerei 53. 377—81. 21/11. 1936.)

D. I. Lissitzyn, Die Rolle der Maltase bei der Verzuckerung von Stärke durch verschiedene Malzarten. Die Samen von Mais, Sorgho (afrikan. Hirse) u. Hirse u. das aus den Samen bereitete Malz enthalten eine im sauren Gebiet (p<sub>H</sub> = 4,5—5,0) gut bei relativ hoher Temp. (62°) wirkende Maltase. Gerstenmalz ist ohne Wrkg. auf Maltose. (Biochim. [russ.: Biochimija] 1. 351—58. 1936.)

SCHÖNFELD.

E. Schild, Die chemischen Veränderungen der Wärmezusammensetzung während des Anschwänzens. (Schluß zu C. 1937. I. 2283.) Glattwasserextrakt enthält doppelt

soviel Eiweiß wie der Vorderwürzenextrakt. Das Zucker-(Maltose)-Dextrinverhältnis wird durch enzymat. Maltosevermehrung verändert. In der Praxis besteht die Möglichkeit, daß die zusätzlich gelöste SiO2 beim Hopfenkochen wieder ausgeschieden wird. Carbonatreiches Anschwänzwasser verursacht verstärktes Herauslösen von hochmol. Eiweißstoffen aus den Trebern. Nachpeptonisieren von Vorderwürze u. sämtlichen Nachgüssen wird empfohlen. Besser werden die Nachgüsse von 3% abwärts als zusätzliches Einmaischwasser, z.B. für Lagerbier verwendet. Tabellen, Kurven. (Wchschr. Brauerei 53. 353-57. 31/10. 1936.)

Herzberg, Die Rolle des Gerbstoffs im Wein. Der Gerbstoff bildet ein altbewährtes Schönungsmittel, meist in Verb. mit einem Protein u. beeinflußt außerdem den Geschmack. (Schweiz. Wein-Ztg. 45. 21—25. 13/1. 1937. Trier.)

Decker, Zur Weinbergdüngung. Einzelheiten über die Bodendüngung mittels Kalku. Humusdünger u. die notwendige Ergänzung des Nährstoffbedarfes der Rebe durch Handelsdünger. (Superphosphat [Berlin] 12. 122—27. Dez. 1936. Trier.) LUTHER.

J. Ribereau-Gayon, Viscosität und Oberflächenspannung von Wein. Vf. bespricht die Einflüsse der n. Weinbestandteile auf Viscosität u. Tropfenzahl. (Rev. Viticulture 86 (44). 5—12. 7/1. 1937.)

E. Humboldt, Weinherstellung — eine Kunst. Besprechung neuzeitlicher Einrichtungen u. Verfahren. (Chem. metallurg. Engng. 43. 651-53. Dez. 1936. Burbank, Cal.) GROSZFELD.

W. Nixdorf, Probleme der Kondensation bei der Essiggärung. Vf. bespricht den Einfl. der durchgeführten Luftmengen auf Gärverlauf u. Verluste. (Dtsch. Essigind. 41. 7-8. 21-22. Dez. 1936. Dresden.) GROSZFELD.

H. Wüstenfeld, Vorschläge zur Abdichtung der Bildneroberteile. Prakt. Angaben. (Dtsch. Essigind. 40. 297—98. 18/9. 1936.) GROSZFELD.

Curt Luckow, Die verschiedenen Methoden der Alkoholermittlung. (Vgl. C. 1937. I. 1820.) (Destillateur u. Likörfabrikant 50. 18-20. 2/1. 1937. Berlin, Inst. f. Gärungs-

Wolfgang Leithe, Refraktometrische Fuselölbestimmungen in Trinkbranntweinen. Das fuselölhaltige Destillat wird mit α-Chlornaphthalin ausgeschüttelt, dessen Brechungsindex dann entsprechend der Fuselölmenge sinkt. Angabe einer Arbeitsvorschrift im Original. (Z. Unters. Lebensmittel 72. 351—54. Okt. 1936. Wien.) GROSZFELD.

Ineo de Vecchis, Paris, Vorbereitung von Zuckerrüben zur Vergärung auf Alkohol. Die Rüben werden geschnitzelt u. bei solchen Tempp. gegebenenfalls im Vakuum getrocknet, daß keine Koagulation der Eiweißstoffe (wichtig als Hefenährmittel) u. keine Inversion oder Karamelisierung des Zuckers eintritt. Die so getrockneten Schnitzel können dann das ganze Jahr über als Rohstoffquelle für Gärungen benutzt werden, ohne daß Abhängigkeit von der Zuckerkampagne besteht. Ebenso können die Rüben ausgelaugt u. der erhaltene eiweißreiche Zuckersaft bei schonenden Tempp. eingedickt u. bis zur Weiterverarbeitung aufbewahrt werden. (It. P. 333 788 vom 5/4. 1935.) SCHINDLER.

Lincoln A. Yocum, Wooster, O., V. St. A., Künstliche Alterung alkoholischer Getränke. Die Fl. wird in einem hölzernen Gefäß längere Zeit einem period. Wechsel von Warm- u. Kaltluft ausgesetzt, wobei gleichzeitig gerührt wird u. eine Platte angekohlten Holzes in der Fl. bewegt wird. Vorrichtung. (A. P. 2064 330 vom 14/7. 1934, ausg. 15/12. 1936.) SCHINDLER.

### XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

Oskar Bauer, Die Verpackung von Lebensmitteln. Sammelbericht. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 1937. 1—5. 15/1.)

Th. Sabalitschka, Über chemische Konservierung. (Pharmaz. Mh. 17. 237—45. Dez. 1936. — C. 1937. I. 1309.)

GROSZFELD.

GROSZFELD.

M. W. Mossewitsch und E. E. Fuchs, Die konservierende Wirkung der p-Oxybenzoesäureester. Unters. der Wrkg. der p-Benzoesäureester im Vgl. zu Phenol u. Benzoesäure. Der Methyl- u. Athylester der p-Oxybenzoesäure sind gute Konservierungsmittel für Nahrungsmittel u. Photogelatine. Die Wrkg. ist weit höher als bei Benzoesäure u.  $C_6H_5OH$ .  $p ext{-}Oxybenzoes$ äureamylester wirkt viel schwächer als der Methyl- u. Athylester; ersterer entspricht etwa  $C_6H_5CO_2H$  u.  $C_6H_5OH$ . Die Bakterienentw. u. konservierende Wrkg. auf verschied. Medien hängen ab: 1. von der Zus. des Nährmediums: auf Fleischpepton ist die Wrkg. größer als auf Gelatinemedien; Zusatz von Nährsalzen erniedrigt die konservierende Wrkg.; 2. von der Art der Impfung: bei Strichkulturen ist die konservierende Wrkg. geringer als in Petrischalenkulturen. Der Methyl- u. Äthylester u. ihr Gemisch haben nahezu gleiche Wirkung. Die Konservierungsmittel verhalten sich verschied. gegenüber verschied. Kulturen. Nach der Stärke der konservierenden Wrkg. bildeten die Reinkulturen folgende Reihe: am größten war die Wrkg. auf B. subtilis, es folgen B. megatherium u. B. mesentericus. Grenzkonzz. in Petrischalen, bei denen keine Entw. stattfindet: B. subtilis 0,03—0,08%, B. megatherium 0,03—0,1%. B. mesentericus 0,03—0,12%. Geringste Konzz. in Gelatine 0,07—0,1% Oxybenzoesäureester. (Mierobiol. [russ.: Mikrobiologija] 5. 698—708. 1936.)

A. M. Kogan und S. L. Rochlina, Über den Übertritt von Blei aus der Verzinnung in die Lebensmittel. Bei einem Pb-Geh. des Sn von 0,45% geht kein Pb in die Nahrungsmittel beim Kochen in verzinnten Gefäßen über. Der Pb-Übergang in das Nahrungsmittel steigerte sich aber mit dem Pb-Geh. der Verzinnung. Der im Sn zulässige Pb-Geh. von 1% verbürgt nicht Pb-Freiheit der Nahrungsmittel. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitanija] 5. Nr. 5. 53—60. 1936.)

A. M. Kogan und K. M. Nassyrowa, Untersuchung über die Bedingungen des Übertrittes des Kupfers aus den Apparaten und dem Geschirr und über die Menge desselben bei der Herstellung von Frucht- und Beerenerzeugnissen. Bei der Bereitung von Fruchtmarmelade u. dgl. geht sowohl beim Durchreiben wie während des Kochens Cu aus den App. in das Nahrungsmittel über. Beim Kochen in Vakuumapp. gehen 2,7—21,8 mg Cu über. Das Kochen von Marmelade u. Jam in Cu-Schüsseln steigert die Cu-Menge der Prodd. um 0,2—14,6 mg. Bei langer Kochdauer gehen große Cu-Mengen in das Prod. über, so hat z. B. der Cu-Geh. von Stachelbeermarmelade nach 7-tägigem Kochen um 27,4—32,5 mg Cu zugenommen. Bei sorgfältiger Pflege der App. kann aber der Cu-Geh. der Prodd. auf 8—10 mg/kg eingeschränkt werden. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitanija] 5. Nr. 5. 61—72. 1936.)

Hugo Kühl, Der Geruch des Brotgetreides. Darst. der Ursachen des n. u. muffigen Getreidegeruchs. Durch Entlüften u. Erwärmen läßt sich Getreide entmuffen; UV-Bestrahlung ist ohne Wirkung. (Landwirtsch. Versuchsstat. 127. 149—56. 1936.) HAEV.

Hugo Kühl, Die Vereinheitlichung der Weizenmehltypen und ihre Bedeutung. (Mehl u. Brot 37. Nr. 2. 1—3. 15/1. 1937.)

HAEVECKER.

K. Dienst, Beeinflussung der Backeigenschaften der Mehle durch Vakuumvorbereitung des Getreides. Durch Vakuumvorbereitung läßt sich Getreide auch bei niedriger Temp. trocknen. Hierdurch werden unerwünschte Änderungen der Backfähigkeit, wie sie bei Heißbehandlung eintreten können, vermieden. (Mühle 74. 59—60. 15/1. 1937.)

P. Pelshenke und A. Zeisset, Backeignungsprüfung einiger Pflanzenfette und -öle und gehärteter Waltrane. Geprüft wurden mit 1% Zusatz: Schweineschmalz, Erdnußett, Cocosfett, Palmkernfett, Walfett mit verschied. F., Erdnußöl, Rüböl u. Sojaöl. Sämtliche Fette verfeinern die Porung, tier. stärker als pflanzliche. Innerhalb einer Reihe gehärteter Fette gleicher Art steigt die Vol.-Erhöhung mit dem F. an. Die Gärzeit wird durch 1% Fett verkürzt, der Geschmack nicht beeinflußt. (Mehl u. Brot 37. Nr. 1. 1—3. 8/1. 1937.)

- V. B. Bonney und S. C. Rowe, Chemische Untersuchungen über den Reifungszustand von Konservenerbsen. Analysen von 157 Proben konservierten Alaskaerbsen (1) u. 159 Proben Süßerbsen (II) zeigten, daß die im A. unlösl. Trockenmasse ein ausgezeichnetes Reifemerkmal für beide Erbsensorten ist. Einzelheiten in Tabellen. Mit einer Ausnahme (22,8%) lag für alle Proben von I dieser Wert unter 22%, bei II unter 19%. Bei I enthielt keine Probe über 5% Erbsen mit so großer Quellung, daß die Haut mehr als ½ Zoll gesprungen war. Der Anteil der in NaCl-Lsg., D. 1,12, untersinkenden Erbsen lag stets unter 17%. II (auch reife) zerreißen beim Sterilisieren nicht merklich u. sinken in der genannten NaCl-Lsg. wegen ihrer geringeren D. nicht unter. (J. Ass. off. agric. Chemists 19. 607—19. Nov. 1936. Washington, U. S., Department of Agriculture.)
- S. C. Rowe und V. B. Bonney, Eine Untersuchung über chemische und physikalische Methoden zur Bestimmung des Reifezustandes von Brechbohnen (ohne Fäden). (Vgl. vorst. Ref.) Analysenergebnisse von 104 Proben von 7 verschied. Sorten (Tabellen im Original) zeigten, daß Standardbohnen nicht über 0,08% Fasermaterial in den Hülsen, 6% Samen u. 7% in A. unlösl. Stoffe enthalten dürfen. Ferner dürfen 20 oz ab-

getropfte Bohnen nicht mehr als 1 Faden aufweisen. (J. Ass. off. agric. Chemists 19. 620—28. Nov. 1936. Washington, US., Food and Drug Administration.) GROSZFELD.

L. A. Arutjunjan, W. I. Akopdshanjan und S. Petrossjan, Über die chemische Zusammensetzung der Früchte des "Pschats". Das Fruchtfleisch dieser armen. Fruchtart (oft irrtümlich als kaukas. Dattel bezeichnet) besteht zu 57—67% aus Kohlenhydraten. Die Zucker bestehen zu 33—44% aus Glucose u. zu 16—23% aus Fructose. Fett + N-Stoffe: 6—7%. Der Gerbstoffgeh. beträgt 3—4%. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitanija] 5. Nr. 5. 151—54. 1936.)

E. L. Turner, Über die Herstellung von Fruchtpektin. Geschichte u. Vork. des Pektins. Vf. schildert den Gang der Pektingewinnung u. bespricht eingehend die verschied. Handelsmarken (fl. u. Trockenpektin), die Anforderungen an Standardpektinstrup, Haltbarmachung, Verpackung usw. (Canner 81. Nr. 1. 20—23. Nr. 2.

12—13. 1935.)

L. S. Charley, Die Erzeugung von Fruchtsirupen. (Vgl. C. 1937. I. 747.) Vf. bespricht an Hand von Tabellen u. Kurven den Einfl. von Saftverdünnung u. Zusatz von Preßrückständen auf den Gärungsverlauf u. die Eigg. der Prodd. (Fruit Prod. J. Amer. Vinegar Ind. 16. 106—09. 1936. Long Ashton, Bristol, National Fruit and Cider Institute.)

Mergelow, Neues Verfahren zur Beobachtung des Fermentationsprozesses von Tabak. Über günstige Ergebnisse der beschleunigten Gärung von Tabak bei Tempp. von über 50° u. geeignete Gärkammern. (Tabak-Ind. USSR [russ.: Tabatschnaja Promyschlennost SSSR] 1936. Nr. 7. 35—36. Juli.)

Osman Jones, Nebenprodukte in der Fleischerei und ihre Verwertung. Vf. behandelt die Aufarbeitung von Schlachtabfällen, bes. Drüsenprodd., sowie Fleisch-, Knochen- u. Blutmehle. (Food Manuf. 12. 17—19. Jan. 1937.) GROSZFELD.

A. F. Lindner, Wurstbindemittel und ihre Beurteilung. Vf. berichtet über einige im Handel vorgefundene Wurstbindemittel u. deren rechtliche Beurteilung. Einzelheiten im Original. (Z. Unters. Lebensmittel 72. 322—31. Okt. 1936. München, Staatl. Chem. Unters.-Anstalt.)

GROSZFELD.

J. A. Lovern, Die Nebenprodukte der Fischereindustrie. Vf. beschreibt die Aufarbeitung von Fischereiabfällen zu Futtermitteln, Düngemitteln, Hausenblase, Leim, Leder, Fisch-, Lebertran u. anderem. (Chemist Ind. 56. 75—81. 23/1. 1937.) GROSZFELD.

A. W. Peirce, Weitere Beobachtungen über die Milch des Merinoschafes. Das Colostrum von 5 Tieren enthielt im Mittel: Trockenmasse 31,35, Fett 6,99, Lactose 2,57, Casein 6,15, Albumin 2,57, Globulin 7,46, Asche 0,98, P 0,19, Ca 0,18°/0, D. 1,072. Weitere Angaben, auch über Milchertrag der Tiere 2, 4, 6 Wochen nach dem Lammen u. Änderungen während der Lactation im Original. Tabellen. (Austral. J. exp. Biol. med. Sci. 14. 187—92. Sept. 1936. Adelaide, Univ.)

W. Carson Brown, L. M. Thurston und R. B. Dustman, Oxydationsgeschmack in Milch. III. Die Zeit einer Verunreinigung mit Kupfer während der Gewinnung und Behandlung, sowie der Einfluß einer Belüßtung oder Nichtbelüßtung in Beziehung zur Entwicklung von Oxydationsgeschmack. (II. vgl. C. 1937. I. 1823.) Bei Ausführung der Pasteurisierung nach dem sog. Kurzzeitverf. begünstigt Verunreinigung der Milch nach der Pasteurisierung mit bis zu 2,5 Teilen Cu/Million häufigere u. stärkere Entw. des Oxydationsgeschmackes als bei gleicher Cu-Verunreinigung vor der Pasteurisierung. Mit den genannten Cu-Mengen vermischte Rohmilch neigt zur Entw. eines Oxydationsgeschmackes von etwa gleichem Grade wie bei der gleichen Milch, die den Cu-Zusatz nach der Pasteurisierung erhielt; gelangt aber das Cu vor der Pasteurisierung hinein, so ist der Grad der Geschmacksabweichung erhöht. Aussetzen von Milch an Luft beim Überlaufen über einen Oberflächenkühler bewirkt an sich keine stärkere Entw. des Oxydationsgeschmackes als beim Durchlaufen durch einen Innenkühler. (J. Dairy Sci. 19. 753—60. Dez. 1936. Morgantown, West-Virginia Agricult. Exp. Stat.) Gd. C. Knoch, Milchkonzentrate. III. Kondens- und Trockenmilch. (II. vgl. C. 1937.

C. Knoch, Milchkonzentrate. III. Kondens- und Trockenmilch. (II. vgl. C. 1937. I. 1582.) Beschreibung der Anlagen; Eigg., bes. Löslichkeit von Milchpulvern u. Prüfung darauf. (Food Manuf. 12. 8—13. Jan. 1937. Stuttgart.)

GROSZFELD.

L. A. Rogers und Fred R. Evans, Reinigung von Molkereieinrichtungen mit Trinatriumphosphat. Bericht über günstig verlaufene Verss. Einzelheiten im Original. (J. Dairy Sei. 19. 733—38. Dez. 1936. Washington, D. C., U. S. Department of Agriculture.)

GROSZFELD.

George H. Helz und A. W. Bosworth, Die höheren gesättigten Fettsäuren von Butterfett. Von höheren Säuren als Stearinsäure wurde mit Sicherheit Cerotinsäure,

perlmutterglänzende Blättchen aus Aceton, F. 80,5°, isoliert; Kp.<sub>15</sub> (Kp.<sub>5</sub>) des Methylcsters 281° (261°), F. des Amides 105—107°. (J. biol. Chemistry **116**. 203—08. Nov. 1936. Columbus, Ohio State Chem.)

N. D. Podobed und F. A. Tschigirinskaja, Die elektrolytische Kupferbestimmung in Nahrungsmitteln. Der Cu-Geh. in Nahrungsmitteln wurde nach Springer (C. 1930. I. 2649) bestimmt; die Genauigkeit der Meth. ist für Praxis ausreichend. Die Elektrolyse wurde wie folgt ausgeführt: 50—100 g Substanz werden nach Zerreiben mit HNO<sub>3</sub> (1,4) 15—20 Min. auf dem W.-Bade erwärmt; das Gemisch wird mit NH<sub>3</sub> versetzt u. auf 300 cem verdünnt. Die Lsg. wird dann bei 80—90° elektrolysiert. Der Nd. an der Kathode wird nach Auswaschen in HNO<sub>3</sub> gelöst, die Lsg. wird mit NH<sub>3</sub> neutralisiert, mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> schwach angesäuert u. nochmals elektrolysiert. Die Elektrode mit Cu-Nd. wird abgewogen. Die jodometr. Cu-Best. nach der ersten Elektrolyse zeigt gegenüber der geschilderten Meth. keine Vorteile. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitanija] 5. Nr. 5. 135—38. 1936.)

N. D. Podobed und F. A. Tschigirinskaja, Elektrolytische Bestimmung von natürlichem Kupfer in Nahrungsmitteln. Das natürliche. organ. gebundene Cu der Nährmittel geht durch Einw. von HNO<sub>3</sub> nicht in Lsg. u. scheidet sich bei der Elektrolyse nicht aus. Werden dagegen die Nahrungsmittel verbrannt, so läßt sich das natürliche Cu elektrolyt. bestimmen. In Erbsen wurden 10 mg Cu/kg, in Leber 20 mg Cu/kg gefunden. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitanija] 5. Nr. 5. 139—40. 1936.)

J. N. Ssergejewa, Zur Methodik der Zinnbestimmung in Nahrungsmitteln. Die Sn-Best. nach OWE wird durch Cu gestört; bei Ggw. von Cu muß dieses in einem aliquoten Teil der Lsg. für sich bestimmt werden, u. vom jodometr. Titrationsergebnis des Sn abgezogen werden. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitanija] 5. Nr. 5. 141—43. 1936.)

L. I. Botscharowa, Rasche Methode der quantitativen Bestimmung von Blei in der Verzinnung. Die obere Schicht der Verzinnung wird gleichmäßig abgekratzt, so daß das Cu oder Fe nicht angegriffen werden. In einem Teil des in 1—2 Tropfen HNO3 gelösten Pulvers wird mit K3Fe(CN)6 auf Fe oder Cu geprüft. Pb-Best.: Zum Vgl. dient eine Lsg. von 0,16 g reinem Pb-Nitrat in 11 Wasser. 25 cem dieser Lsg. werden zu 250 cem verdünnt. 1 cem enthält dann 0,01 mg Pb. 0,01 g abgekratzter Verzinnung werden in einem Porzellanschälchen von 10 cem in 0,5 cem HNO3 (1,4) gelöst u. bis zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in 5 cem heißem W. gelöst u. die Fl. in einen 10-cem-Meßkolben filtriert usw. In 10 farblose Reagensgläser gibt man 0,1, 0,2 bis 1,0 cem der Vgl.-Pb-Lsg., fügt je 0,05 cem 10% KOH u. W. auf 10 cem hinzu, derart, daß die Fl.-Säule in allen Gläsern gleiche Höhe hat. Dann setzt man je 2 Tropfen 10% jg. Na2S-Lsg. zu u. mischt durch. In ein ebensolches Glas gibt man 1 cem der zu analysierenden Sn-Lsg., fügt 0,5 cem KOH hinzu u. füllt auf 10 cem mit W. auf u. gibt 2 Tropfen Na2S-Lsg. hinzu. Die Lsg. wird gegen die Vgl.-Lsgg. colorimetriert. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitanija] 5. Nr. 5. 147—50. 1936.)

Nutrit. [russ.: Woprossy Pitanija] 5. Nr. 5. 147—50. 1936.) SCHÖNFELD.

D. A. Magraw, L. E. Copeland und C. W. Sievert, Eine Verbesserung bei der Lactosebestimmung in gemischten Lebensmitteln. Beschreibung einer Abänderung des Gärverf. zwecks Verminderung von Gärverlusten u. Abkürzung der Gärdauer auf 17—18 Stdn., bes. für Lactosebest. in Brot. Bedingung ist nur Einhaltung einer Gärtemp. über 25,6° C (am besten 82—86° F). Die kürzere Gärdauer beseitigt auch Gefahren durch Bakterieninfektion u. unerwünschte Enzymwirkung. Genauigkeit der Ergebnisse innerhalb ±0,20% der Substanz. (J. Ass. off. agric. Chemists 19. 605—07. Nov. 1936. Chicago, Ill., American Dry Milk Inst.)

G. H. Cutler und W. W. Worzella, Die Weizenschrolgärzeit zur Messung der

G. H. Cutler und W. W. Worzella, Die Weizenschrotgärzeit zur Messung der Weizenqualität. Eine gegebene Menge Weizenschrot wird mit Hefe u. W. zu einer Teigkugel verarbeitet. Der Teig wird in dest. W. von Gärtemp. geworfen. Die Zeit bis zum Zerfall der ersten Teigstückehen gilt als Maß für die Weizenqualität. (Purdue Univ. Agric. Exp. Stat. Indiana. Circular Nr. 218. 11 Seiten. 1936.)

F. S. Okolow, Über chemische Methoden zur Beurteilung der Qualität der Salzlaken. I. Über qualitätive Untersuchung untauglich gewordener Salzlaken. Zu bestimmen sind die Rkk. auf Peroxydase, H<sub>2</sub>S u. Methylenblauentfärbung; von Bedeutung sind aber auch die organolept. Eigenschaften. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitanija] 5. Nr. 5. 25—42. 1936.)

G. S. Schawski und B. A. Wikulow, Über chemische Methoden zur Beurteilung der Qualität der Salzlaken. II. Über quantitative Untersuchungen zur Beurteilung der Güle

der Salzlaken. (Vgl. Okolow, vorst. Ref.) Bei der Unters. der zum Einsalzen von Fischprodd. verwendeten Salzlaken ist die Best. der Jodabsorption mittels J-KJ spezif.; n. Salzlaken absorbieren 0,116—1,006 g J<sub>2</sub>/l. Der Säuregrad n. Salzlaken beträgt 0,35—1,149 mg KOH/l. Die Verdorbenheit läßt sich durch die Zunahme der beiden Kennzahlen nachweisen. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitanija] 5. Nr. 5. 43—52. 1936.)

\* W. Lojander, Eine vereinfachte Methode zur Bestimmung des Vitamin-C-Gehaltes der frischen Milch. (Milchwirtschaftl. Forschg. 18. 189—95. 19/12. 1936. — C. 1937. I. 1047.)

A. B. Kagan, Über den Nachweis von Soda in Milch. Die Methoden von Schmidt (Rosolsäure), Gartz u. Luckenbach für den Sodanachw. in Milch sind nicht ganz zuverlässig. Bessere Resultate erhält man nach Lelli. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitanija] 5. Nr. 5. 131—34. 1936.)

Schönfeld.

A. Maschkowa, Bakteriologische Analyse von gezuckerter kondensierter Milch und von Trockenmilch. (Konserven-Ind. [russ.: Konsserwnaja Promyschlennost] 1936. Nr. 8. 28—29. Aug.)

Schönfeld.

Standard Milling Co., New York, übert. von: Arno Richard Sasse, Minneapolis, Getreidebehandlung. Man erhöht den p<sub>H</sub>-Wert des Getreides um 0,1—0,2 durch eine alkal. Lsg. u. unterwirft dann das Getreide in feuchtem Zustand der Einw. von NH<sub>3</sub>, wobei jedoch der p<sub>H</sub>-Wert immer unter 7 bleiben muß. (Can. P. 359 102 vom 25/5. 1935, ausg. 14/7. 1936. A. Prior. 28/5. 1934.)

Procter & Gamble Co., Cincinnati, übert. von: Herbert S. Coith, Albert S. Richardson und Verling M. Votaw, Wyoming, Ohio, V. St. A., Mürbungsmittel für Backzwecke. Hierzu vgl. E. P. 454 566; C. 1937. I. 1587. Das Mittel besteht aus bis zu 98% Triglyceridfett u. mindestens 2% einer durch Veresterung eines mehrwertigen Alkohols mit mehr als 3 C mit einer höhermol. Fettsäure erhaltenen Verb., die noch mindestens 2 freie OH-Gruppen aufweist. (Can. P. 359 917 vom 15/3. 1935, ausg. 18/8. 1936. A. Prior. 17/5. 1934.)

Werner & Mertz G. m. b. H., Wien, Veredelung von Sojabohnen. Die Bohnen (mit einem W.-Geh. von über 80/0) werden bei einer Temp. von ca. 1000 mit trockenen Gasen (z. B. CO<sub>2</sub>) oder Gasgemischen (z. B. Luft), auch reduzierend oder oxydierend wirkenden Gasen (z. B. Ozon), zweckmäßig in strömendem Zustand, behandelt. (Oe. P. 146 984 vom 13/8. 1930, ausg. 10/9. 1936. D. Prior. 13/8. 1929.) BIEBERSTEIN.

California Fruit Growers Exchange, Los Angeles, Calif., übert. von: Albert Adams Lund, Port Washington, N. Y., V. St. A., Herstellung von Fondantmasse. Es werden z. B. 80 (Teile) Dextrose mit 20 Zucker u. 0,4—10/0 Pektin in wenig W. gelöst, nach dem Erhitzen auf etwa 110° u. Abkühlen unter 45° zu Kreme geschlagen. Durch den Pektinzusatz wird Krystallisationsverzögerung erreicht, u. es bilden sich nur sehr kleine Krystalle. Es können auch andere pflanzliche Gummis wie Agar, Tragant, Alpengummi sowie Stärke, Eiweiß oder Gelatine benutzt werden. (A. P. 2041 197 vom 11/7. 1932, ausg. 19/5. 1936.)

S. M. A. Corp., Cleveland, O., übert. von: Otto Ungnade, Mason, Mich., V. St. A., Speisewürze. Eiweißhaltige Stoffe werden mit wenigstens 2 Teilen ca. 20—21% in Ggw. einer P-haltigen Substanz, z. B. Ca-Phosphat, bei Atmosphärendruck so lange erhitzt, wobei die Konz. der HCl durch Kondensieren u. Zurückleiten der entstandenen Dämpfe in die Hydrolysierfl. aufrechterhalten wird, bis die Eiweißstoffe bis zu den Aminosäuren abgebaut worden sind. (A. P. 2049576 vom 9/6. 1933, ausg. 4/8. 1936.)

Max Specht, Hamburg, Haltbarmachen von Röstkaffee. Die Kaffeebohnen werden nur bis zu einem Chlorogensäuregeh. abgeröstet, der annähernd dem Mittelwert zwischen den im Roh- u. im voll ausgerösteten Kaffee gleicher Sorte gefundenen Werten entspricht. Die Abröstung kann auch bis zu einem Chlorogensäuregeh. durchgeführt werden, der etwa in der Mitte zwischen dem Geh. des Rohkaffees u. dem des Röstprod. mit dem maximalen Extraktgeh. liegt. (D. R. P. 635 938 Kl. 53d vom 21/3. 1934, ausg. 1/10. 1936.)

Etienne Boix, Frankreich, Kaffeekonzentrat mit kondensierter Milch. Die Einzelbestandteile werden in solchen Mengen miteinander gemischt, daß das entstehende Konzentrat in Pastenform etwa 13°/<sub>0</sub> Lactose, 22°/<sub>0</sub> Saccharose, 20°/<sub>0</sub> Fettsubstanz, 15°/<sub>0</sub> Eiweiß- u. a. N-haltige Stoffe, 6°/<sub>0</sub> H<sub>2</sub>O, 0,6 freies Coffein u. 24°/<sub>0</sub> mineral. Salze

u. a. organ. Stoffe enthält. Das Erzeugnis ist nach Auflösen in kaltem oder heißem W. genußfertig. (F. P. 803 183 vom 11/1. 1936, ausg. 24/9. 1936.) Schindler.

Herman P. Andresen, Chicago, Ill., V. St. A., Kaffeeemulsionsgetränk. Die grünen Kaffeebohnen werden ganz oder gemahlen in eßbaren Fetten, z. B. Butter, bei n. Rösttempp. geröstet, von den Fetten durch Filtration befreit u. dann mit heißem W. ausgelaugt. Die so erhaltene Fl. wird sodann mit dem vorher angewendeten Fett emulgiert. Als Fett dient zweckmäßig eine 15—20% Butterfett enthaltende Sahne, Trockenmilch oder kondensierte Milch. (A. P. 2054 689 vom 4/1. 1934, ausg. 15/9. 1936.) SCHINDL.

Jonas Kirszenbaum, Radom, Polen, Herstellung eines Zichoriengemisches, dad. gek., daß man zur getrockneten Zichorienwurzel während des Röstens Kakaobutter u. nach dem Rösten 1—3°/<sub>0</sub> des Gewichtes Zichorienwurzeln ein Gemisch, das aus 5—30°/<sub>0</sub> Kakao, 2—20°/<sub>0</sub> Vanillin u. 93—60°/<sub>0</sub> Zichorienmehl besteht, zusetzt, die Mischung mahlt, durchsiebt u. dann mit Dampf behandelt oder evtl. fermentieren läßt. (Poln. P. 21 413 vom 10/5. 1933, ausg. 18/1. 1936.)

Établissements Mata-Mata, Frankreich, Veredlung von Kakao. Man reichert den Kakao mit Carotin an, indem man ihn mit pulverisierten Karottenschalen vermengt, die vorher den Sonnenstrahlen ausgesetzt u. bei 35° unter Vakuum getrocknet worden sind. (F. P. 804 451 vom 14/8. 1935, ausg. 24/10. 1936.)

BIEBERSTEIN.

Fabryka Gilz "Sokól", W. Kwaśniewski i F. Pacholczyk, Warschau, Zigarettenhülse mit Pappmundstück, dad. gek., daß am Ende oder in der Mitte der Hülse sich Wattefilter befinden, von denen mindestens eins mit Weinsäure, Citronensäure oder Fe-Citrat u. das andere mit einer desinfizierenden oder radioakt. Substanz, z. B. mit Thoriumnitrat, getränkt ist. (Poln. P. 22389 vom 23/1. 1935, ausg. 11/1. 1936.) KAUTZ.

Elsbeth Ruben und Moritz Salomonski, Berlin, Zigarette mit das Weiterglimmen verhinderndem Belag aus einer amorphen u. schwer entflammbaren Substanz auf der Papierhülle in Mundstücknähe, dad. gek., daß der Belag auf einem durch Imprägnieren nur der Oberflächenschicht der Papierhülle erhaltenen schwer entflammbaren Fasergutgebilde haftet. Zur Herst. des Belages dient z. B. Metallfeinstaub, wie Bronzepuder. (D. R. P. 613 294 Kl. 79 b vom 10/3. 1933, ausg. 15/5. 1935. It. P. 328 395 vom 9/3. 1934. D. Prior. 9/3. 1933.)

Canadian General Electric Co., Ltd., Toronto, Ontario, Canada, übert. von: Ralph E. King, Fort Wayne, Indiana, V. St. A., Fleischkonservierung durch Kühlen mittels Luft von etwa 2—5°, 80—85°/<sub>o</sub> relativer Feuchtigkeit u. einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 6—90 m/Minute. (Can. P. 359 566 vom 8/3. 1933, ausg. 4/8. 1936.)

Petar Sobolev, Belgrad, Jugoslawien, Verfahren zur Verhinderung des Gerinnens von Viehblut. Beim Sammeln des Blutes werden je 200 l Blut 1—3 l. handelsüblicher Salmiakgeist (mit einer D. von 0,91 u. einer Konz. von 25%) zugesetzt. Dadurch wird das Blut konserviert u. es ergibt sich ein hochwertiges Prod. für die Herst. von Blutalbumin. (Jug. P. 12 785 vom 21/1. 1936, ausg. 1/1. 1937.)

Blutalbumin. (Jug. P. 12785 vom 21/1. 1936, ausg. 1/1. 1937.)

Crown Cork & Seal Co., Inc., New York, übert. von: Samuel Henry Ayers und Charles W. Lang, Brooklyn, N. Y., V. St. A., Herstellung von Milcherzeugnissen. Um z. B. eine Sahne mit 18% Butterfettgeh. zu erhalten, wird zunächst aus der Milch in bekannter Weise eine Sahne mit 20% separiert, die nach Zusatz von Vollmilchpulver u. dem erforderlichen Sterilisieren, wobei normalerweise eine 10% ig. Verdünnung eintritt, schließlich 18% enthält. Sodann wird die Sahne bei 65—80% homogenisiert u. in Behälter abgefüllt. Hierin wird mit Vakuum entlüftet u. auf Sterilisationstemp. zum Schluß etwa 15 Sek. auf 120—140% erhitzt. Nach dem Schließen der Behälter wird abgekühlt. (A. P. 2054 065 vom 20/8. 1932, ausg. 15/9. 1936.) SCHINDLER.

\* Standard Brands Inc., New York, N. Y., V. St. A., Gewinnung von vitaminisierter Milch. Man verfüttert an die Kuh vitaminhaltige Stoffe, vorzugsweise bestrahlte

Hefe. (E. P. 449 887 vom 29/9. 1934, ausg. 6/8. 1936.)

Milch-Industrie Akt.-Ges., Prag-Smichov, Tschechoslowakei, Erhöhung des Vitamingehaltes von pasteurisierter oder sterilisierter Milch, Joghurt o. dgl. Hierzu vgl-Ung. P. 113 998; C. 1936. I. 4830. Der Schutzschicht für die Milch oder dieser selbst werden ca. 2º/o vitaminreiche Bestandteile (Fleisch u. Schale) von Gemüse u. Früchten (z. B. Paprikaschoten, Tomaten, Citronen, Pomeranzen o. dgl.), event. auch als eingedicktes Mark, Saft oder Extrakt von Früchten, zugesetzt. (Jug. P. 12 750 vom 11/6. 1935, ausg. 1/1. 1937. Ung. Prior. 1/4. 1935.)

Hall Laboratories Inc., Pittsburgh, übert. von: Ralph E. Hall, Mount Lebanon, Pa., V. St. A., Verbessern der Bekömmlichkeit von Milch und Milcherzeugnissen. Um

den Geh. an lösl. Ca-Salzen zu erhöhen, wird der Rohmilch oder einer pasteurisierten, konz. Milch oder auch dem Milchpulver Na-Hexametaphosphat zugesetzt. Vgl. E. P. 446 529; C. 1936. II. 4172. (A. P. 2064 110 vom 16/10. 1934, ausg. 15/12. 1936.)

International Nickel Co., Inc., übert. von: Paul D. Merica, New York, N. Y., V. St. A., Korrosionsbeständiger Milchkühler, bestehend aus einer Legierung von 72 bis 88% Ni, 10—20% Cr u. nicht über 10% Fe mit geringem G-Gehalt. Vorzugsweise werden 77—80% Ni, 13—14% Cr u. 6—7% Fe mit 0,04—0,15% C verwendet. Diese Legierung ist auch geeignet zum Bau von Vorr., die mit tanninhaltigen Fll. in Berührung kommen, z. B. Wein, der keine Verfärbung erleidet. (A. P. 2053 097 vom 9/1. 1934, ausg. 1/9. 1936.)

E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del., übert. von: Joseph S. Reichert, Robert W. Mc Allister und Wilbie S. Hinegardner, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., Frischhalten von Rahm. Man setzt dem Rahm 0,01—0,09% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu u. erhitzt ihn 15—30 Min. auf 61—63%. (A. P. 2053 740 vom 28/9. 1934, ausg. 8/9. 1936.)

Heinrich Weissenberg, Gleiwitz, Herstellung von Butter und Käse. Vollmilch oder Rahm wird mit einer Menge Citronensäure versetzt, die gerade genügt, das Casein zum Gerinnen zu bringen, worauf in üblicher Weise die Butter gewonnen wird. Aus der anfallenden Buttermilch wird durch Erhitzen auf ca. 42° das Casein ausgefällt u. auf Käse weiterverarbeitet. (E. P. 455 691 vom 23/4. 1935, ausg. 19/11. 1936.)

Fritz Guht, Bad Pyrmont, Schmelzkäse. Man verwendet zur Umschmelzung außer den bekannten Schmelzsalzen (Alkaliphosphate, -citrate, -tartrate) Alkalicaseinate u. gegebenenfalls freies Casein. (Oe. P. 146 997 vom 9/5. 1933, ausg. 10/9. 1936. D. Prior. 6/6. 1932.)

BIEBERSTEIN.

Tvornica hemiskih proizvoda u Hrastniku d. d. (Erfinder: Vojo Knop), Cilli, Jugoslawien, Konservieren von Viehfutter. Dem frischen Futter wird Superphosphat, Phosphorschlacke o. dgl. in solchen Mengen beigemengt, daß ein pH-Wert von 1—3 erreicht wird. Außerdem können dem Futter nach dem Einbringen in den Silo noch Kreide zwecks Bldg. von Dicalciumphosphat sowie Viehsalz, Fe-Verbb. u. Spuren von Jodsalz zwecks Knochenbldg. u. Erhöhung der Milchleistung des Viehes zugesetzt werden. (Jug. P. 12786 vom 11/2. 1936, ausg. 1/1. 1937.)

Lucie Jeanne Icard, Frankreich, Bestimmung des Butterfettes in Milch. Die Best.-Meth. beruht auf der Beobachtung, daß Milch von aufsaugefähigen Stoffen um so mehr absorbiert wird, je weniger Butterfett sie enthält. Die Best. wird z. B. mit Löschpapier oder Baumwollfäden ausgeführt, auf die ein Maßstab aufgetragen ist, der erhalten wird durch Aufsaugenlassen von Milch mit bekanntem Fettgehalt. Es kann dann nach dem Eintauchen des saugfähigen Stoffes innerhalb bestimmter Zeit der Fettgeh. der zu untersuchenden Milch unmittelbar abgelesen werden. (F. P. 801 011 vom 20/1. 1936, ausg. 25/7. 1936.)

Henry Clapp Sherman, Chemistry of food and nutrition. 5. cd. New York: Mac Millan. 1937. (650 S.) 12°. 3.00.

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

Karl Braun, Forschungsbericht über Fette, Öle und Seifen für das Jahr 1936. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. 23. 12-13. 10/1. 1937.)

Chr. Kerkhoven, Die Entschleimung der vegetabilischen Öle und Fette. Vf. behandelt die Vorteile bei der Entschleimung vegetabil. Öle für die Standölbereitung aus Leinöl u. die Herst. von Speiseölen. Entschleimung vor der Laugeraffination führt zum schnellen Absetzen des Soapstocks, dessen Aufarbeitung u. Verarbeitung zu Fettsäuren leichter aus entschleimtem Öl erfolgt. Ölhaltige Bleicherde läßt sich leicht entölen u. dieses Öl wieder auf Speiseöl verarbeiten, wenn die Ausgangsöle schleimfrei verwendet werden. Die Entschleimung erfolgt mit W. bei mäßigen Tempp. u. Trennung durch Absetzen ohne Filtration oder Ausschleudern. (Öle, Fette, Wachse 1937. Nr. 1. 6—7. Jan. Gümlingen-Bern.)

D. de Prat, Verderben der Öle und Fette. Übersicht der neueren Forschungsergebnisse über Ranzigkeit, Antioxydantien usw. (Matières grasses—Pétrole Dérivés 27. 10 404—06. 10 429—30. 1936.)

Schönfeld.

K. Täufel, Die chemischen Ursachen des Verderbens der Nahrungsfette. Chem. u. biol. Ursachen des Fettverderbens. Analyt. Reaktionen. Haltbarmachung der Fette. Fettverderben u. Öltrocknen. Aldehyd- u. Ketonbldg. beim Fettverderben u. biol. Fettumsatz. (Z. Unters. Lebensmittel 72. 287—99. Okt. 1936. Karlsruhe, Techn. Hochschule.)

GROSZFELD.

Charles Holdt, Oilicica — der Baum und seine Heimat. Über die Verbreitung des Baumes in Brasilien u. die dortige Ölgewinnung. (Drugs Oils Paints 51. 466—70. Nov. 1936.)

PANGRITZ.

S. S. Rakutz, Der Einfluß der Temperatur auf den Prozeß des Absitzens von Leinöl. Rohes Leinöl wird bei 75° vollkommen blank. Erhitzen des rohen Leinöles verlängert die zum Absitzen des Satzes notwendige Zeit u. die Temp.-Erhöhung wirkt stabilisierend auf die mechan., in das Öl übergegangenen Schleimstoffe u. Proteine. Die Entschleimung wird am zweckmäßigsten bei 18—20° durchgeführt. Noch besser ist es, das Öl vorher einige Zeit bei Tempp. unter 0° stehen zu lassen. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] 12. 387. Aug. 1936.)

Schönfeld.

E. Delvaux, Die Zusammensetzung des Pflaumenkern- und Bucheckernöles. Der Ölgeh. von Prunus domestica beträgt 42%. Das Öl zeigt folgende Kennzahlen: JZ. (KAUFMANN) 100,3; Rhodanzahl 81,2. Die Zus. beträgt an Glyceriden der Ölsäure 72,1%, der Linolsäure 22%, der gesätt. Fettsäuren 5,9%; auf freie Fettsäuren bezogen: gesätt. Säuren (BERTRAM) 5,7%, ölsäure 68,9%, Linolsäure 21%, Unverseifbares 0,4% u. Glycerinrest 4,5%. — Bucheckern enthalten 42,4% 01. Kennzahlen: JZ. (KAUFMANN) 111,9; Rhodanzahl 79,2; Zus.: gesätt. Säuren (BERTRAM) 11,5%, Ölsäure 48,4%, Linolsäure 33,2%, Linolensäure 2,8%, Unverseifbares 0,27%, Glycerinrest 4,5%, Hexabromidzahl der ungesätt. Fettsäuren 3,37, F. 178%. (Fette u. Seifen 43. 183—84. Okt. 1936. Münster i. W., Univ.)

N. K. Ssankewitsch, Der Gehalt an ätherischem und fettem Öl in den Kernen und Schalen der Koriandersamen. In den gemahlenen Kernen (I), den ganzen (II) u. in Excelsiormühlen zerkleinerten Schalen (III) wurde durch Dest. folgender Geh. an äther. Öl ermittelt: I 0,424—0,427%, i II 0,727—0,733%; III 0,70%. An fettem Öl enthielten die Koriandersamen 17,8%, die Kerne 25,4%, die Schalen 1,5% (nach Abdest. des äther. Öles). (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] 12. 389. Aug. 1936.)

Georg Buchner, Von den Anfängen der Wachschemie bis heute. Bericht über die Entw. der Chemie der Wachse. (Fette u. Seifen 43. 199—200. Okt. 1936. München.) NEU.

H. P. Kaufmann, Die Bedeutung der chemischen Forschung für die Herstellung von Seifen und Waschmitteln. (Fette u. Seifen 43. 178—83. Okt. 1936. Münster i. W., Univ.)

P. A. Rehbinder, Die physikalisch-chemischen Grundlagen der Lehre über die Waschwirkung. In dieser, als Einleitung zu den nachst. referierten Arbeiten gedachten Mitt. wird vorgeschlagen, sämtliche Waschmittel in 2 Gruppen einzuteilen. Die Gruppe I umfaßt die oberflächenakt. Waschmittel. Es sind dies organ. Stoffe, in W. in Form von Moll. u. Koll.-Teilchen lösl., teilweise zu Ionen dissoziiert, welche polare Struktur besitzen. Die wss. Lsgg. der Waschmittel der Gruppe I sind gewöhnlich hydrophile oberflächenakt. Semikolloide. Es gehören in diese Gruppe die fettsauren Seifen, Saponin, Sulfosäuren, organ. Amine usw. Die Gruppe II umfaßt die sog. festen Emulgatoren, in W. unlösl. Pulver mineral. Ursprungs (Ton); sie besitzen keine Oberflächenaktivität, ihre Waschwrkg. beruht auf der Emulgierung der Öltropfen in wss. Medium, welche Eigwiederum mit der selektiven Benetzungsfähigkeit gegenüber W. u. Öl zusammenhängt. Die Waschmittel der Gruppe I müssen folgenden Grundbedingungen entsprechen: 1. sie müssen hinreichend starke oberflächenakt. Stoffe sein, eine Bedingung, welche für die Bldg. der Adsorptionsschicht u. die ausreichende Netzwrkg. unerläßlich ist; 2. müssen sie in wss. Lsg. klar ausgeprägte Koll.-Eigg. besitzen, d. h. einen genügend großen Anteil  $(\beta)$  der Gesamtmoll. in koll.-dispersem Zustande enthalten. In einem Schema (Diagramm) wird die Änderung der Waschwrkg. (W.W.), der Oberflächenaktivität (O.A.) u. Oberflächenfestigkeit (O.F.) mit der Zunahme der mittleren mol. (micellaren) M. des gelösten Stoffes (M) oder mit der Vergrößerung des Geh. an kolldispersem Anteil ( $\beta$ ), der die Oberflächenkoagulation in der Adsorptionsschicht ergibt, dargestellt. O.A. nimmt zu mit M, wenn damit die Mol.-Asymmetrie zunimmt, z. B. in

homologen Reihen von Verbb. mit einer polaren Gruppe (a) an einem Ende der KWstoffkette. Als Beispiel kann die Reihe der Salze gesätt. Fettsäuren (Seifen) dienen, deren Oberflächenaktivität an der Grenze wss. Lsg./Luft u. wss. Lsg./Öl von Donnan, LASCARAY u. a. untersucht worden ist. Die O.A. der Fettsäuren selbst nimmt in wss. Lsg. kontinuierlich zu mit Zunahme der CH2-Glieder der Kette im Mol. H(CH2)n·CO2H, u. zwar für die mittleren Homologen um das 3-3,5-fache bei Verlängerung der Kette um 1 CH2. Bei den Seifen dagegen tritt höhere O.A. erst bei den Lauraten in Erscheinung, um bis zu  $C_{17}$ — $C_{20}$  zuzunehmen, aber immer weniger u. weniger. Bei weiterer Verlängerung der Kette nimmt die O.A. mit der Vergrößerung des Mol. ab, u. zwar deswegen, weil hierbei der Anteil  $\beta$  scharf ausgeprägt wird u. der Koll.-Zustand mit der Mol.-Asymmetrie, d. h. der Verlängerung der C-Kette, zunimmt. Mit der Erhöhung der Micellargröße M (der Seife) in Lsg. verringert sich die Asymmetrie der hydratisierten Micellen, sie verlieren ihr Orientierungsvermögen, d. h. ihre O.A., u. gehen durch ein Maximum  $M_1(\beta_1)$ . O.F. hat ein Maximum u. beginnt abzunchmen bei entsprechend höherer Kolloidität  $M_2(\beta_2)$ , d. h. ein bestimmter oberflächenakt. Stoff kann größere O.F. u. geringere O.A. äußern. Man kann annehmen, daß das Maximum der W.W. bei einer bestimmten mittleren Kolloidität  $M_k\,\beta_k$  gelegen ist. Die mittlere Kolloidität ändert sich mit dem Altern der Lsg. u. der Änderung der Temp. bei Zusatz von Elektrolyten (p<sub>H</sub>-Änderung). Unterss. des Einfl. der Temp. (s. folgende Reff.), der Alterung u. der Elektrolyte (pH) auf die Oberflächeneigg. der Seife bestätigten diese Vorstellungen über das Kolloiditätsoptimum. Beim Altern sinkt der mittlere Dispersitätsgrad infolge der Autokoagulation der Teilchen. Ähnliche kolloidisierende Wrkg. hat Steigerung der Seifenkonzentration. Aus diesem Grunde nimmt die O.A. verd. Seifenlsgg. beim Altern zu, während das Altern stärker konz. Lsgg. die entgegengesetzte Wrkg. hat. Temp.-Erhöhung steigert immer den Dispersitätsgrad, d. h. sie wirkt entkolloidisierend. Zusatz von Elektrolyten wirkt nach Verss. von N. N. Petrowa kolloiditätssteigernd auf Seifenlösungen. Der Dispersitätsgrad sinkt mit der Elektrolytkonzentration. Zur Erzielung des Kolloiditätsoptimums ist bei verd. Seifenlsgg., ebenso wie beim Altern, ein verhältnismäßig höherer Elektrolytzusatz erforderlich als bei Lsgg. höherer Konzentration. Bei Zusatz eines u. desselben Elektrolyts, wie Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaCl, steigern sich die physikochem. Oberflächeneigg. der schwachen Seifenlsgg. mit Annäherung an das Optimum der Kolloidität, während sie sieh bei konzentrierteren Lsgg. mit der Entfernung vom Optimum erniedrigen. Um eine merkliche Änderung der Öberflächeneigg. der Seifenlsgg. hervorzurufen, ist bei den schwach koll. (hochdispersen) Naphthensäureseifen oder Kolophoniumseifen ein 10-mal größerer Sodazusatz nötig als bei den weit höher koll. Lsgg. von Oleaten oder Seifen gesätt. Fettsäuren, wie z. B. den Seifen aus Schweinefettsäuren. Bei weit höheren Elektrolytkonzz. kann allerdings Peptisieren der Seifenmicellen, d. h. Erhöhung der Dispersität, eintreten, z. B. mit Alkalilaugen. — Zur Unters. der Bldg. der Adsorptionsschicht ist mit der Oberflächenspannung  $\sigma = f(c)$  an der höchst konz. Lsg. ( $c = 0.200^{\circ}/_{\circ}$ ) der Fettsäuren zu beginnen u. dann die Öberflächenspannungen bis herab zu c=0.001 57 etwa herabzugehen, deren  $\sigma$  sich von derjenigen reinen H2O kaum noch unterscheidet. Schaumvermögen: Als Maß des Schaumvermögens dienen: 1. die Schaumhöhe, ausgedrückt durch die Höhe  $H_0$  (oder Vol.  $v_0$ ) des beim Aufschäumen eines Vol. v' der Lsg. gebildeten Schaumes, u. 2. die Schaumbeständigkeit, gemessen an der Zeit  $\tau$ . Die Schaumbeständigkeit ist umgekehrt proportional der Zerfallsgeschwindigkeit,  $V = dH/d\tau$ ;  $\tau = 1/V$ . In Abhängigkeit von der Konz.  $\sigma$  erhält man die Kurvo V = V ( $\sigma$ ) oder  $\sigma$  and  $\sigma$  ( $\sigma$ ) is Todalise der Schaumbeständigkeit. keit). Die Hydrophilie der Seifen nimmt zu mit der Erhöhung der Zahl der polaren Gruppen im Mol. u. beim Übergang von den gesätt. zu den ungesätt. u. Oxysäuren (K-Oleat > Na-Oleat > K-Stearat > Na-Stearat > Mg-Oleat > Ca-Oleat > Ca-Stearat > Al-Oleat > Mg-Stearat > Stearinsäure > Paraffin > Al-Stearat). — Die Wrkg. der Wschmittelder Gruppe II (feste Emulgatoren) beruht auf selektiver Benetzung, d.h. Flotation in der Oberflächenschicht W./Ol. Sie müssen, um emulgierend zu wirken, hydrophil sein, dürften aber nicht das Öl restlos durch W. verdrängen. — Wiedergabe früherer Arbeiten des Vf. über das Peptisierungsvermögen der Seifen, den Mechanismus der Haftfähigkeit der Verschmutzungen u. ihres Abwaschens durch Waschmittel der Gruppe I. Bei geringen Konzz.  $(0,05-0,1^{\circ}/_{\circ})$  verursacht Seife nicht eine Peptisation (von Graphit), sondern eine Flotation der Verschmutzung in den Schaum. Bei höheren Konzz.  $(0,1-10,5^{\circ}/_{\circ})$  werden die adsorbierten Seifenschichten gelartig u. wirken peptisierend. Diese Eig. wurde prakt zur Entfernung der Druckfarben (Ruß) von der Papierfaser verwertet. Der Ruß wird durch Seife peptisiert u. dann wird

das Gemisch mit W. verd. u. der freigemachte Ruß durch Aufschäumen nach Zusatz von Leuchtöl flotiert. (Zentr. wiss. Forsch.-Inst. Fett-Ind. Unters. Physikochem. Waschwirk. [russ.: Wssessojusny Nautschno-Issledowatelski Institut Shirow WNIISh. Fisiko-Chimija mojuschtschego destwija] 1935. 5—34.)

Je. K. Wenstrem und A. B. Taubman, Die Oberflächenaktivität der individuellen Seifen. (Vgl. Rehbinder, vorst. Ref.) Die Oberflächenspannung der Seifenlsgg, wurde nach der Meth. des Blasenhöchstdruckes im App. von Rehbinder bestimmt. Die Verss. wurden mit den Na-Seifen von Öl-, Stearin- u. Palmitinsäure ausgeführt. Die Oberflächenaktivität der Seifen nimmt zu mit der Temp., offenbar infolge Verringerung der Größe der Seifenmicellen. Beim Altern der Na-Oleat- u. Na-Stearallsgg, nimmt die Oberflächenaktivität zu, geht über ein Maximum u. nimmt dann ab. Bei 40° zeigte Na-Oleat die größte Oberflächenaktivität; es folgen das Palmitat u. Stearat. Bei 60° zeigte sich die übliche Abhängigkeit der Oberflächenaktivität von der Länge der C-Kette, so daß bei dieser Temp. das Stearat aktiver ist als das Palmitat, während das Oleat eine Mittelstellung einnimmt. Die Messungen der Oberflächenspannung von Seifenlsgg, sind schlecht reproduzierbar. (Zentr. wiss. Forsch.-Inst. Fett-Ind. Unters. Physikochem. Waschwirk. [russ.: Wssessojusny Nautschno-Issledowatelski Institut Shirow WNIISh. Fisiko-Chimija mojuschtschego destwija] 1935. 35—48.)

N. N. Petrowa, Die physikalisch-chemischen Eigenschaften von technischen Seifen als Waschmittel in Verbindung mit dem Optimum der Kolloidität. (Unter Mitwirkung von Je. N. Bobylewa und Je. N. Nikolajewa.) (Vgl. WENNSTREM u. TAUBMANN, vorst. Ref.) Die Unters. umfaßt Seifen aus folgenden Prodd.: 1 Schweinefett, II Leinöl, III Hartfett, IV synthet. Fettsäuren der KW-stoffoxydation, V Naphthensäuren, VI Kolophonium. Bei 60° wurde bei den Lsgg. von I u. III im Vgl. zu 20° folgendes beobachtet: 1. Höhere Oberflächenaktivität, scharfe Erniedrigung der Oberflächenspannung des W., namentlich in kleinen Konzentrationen. So wurde für die 0,0015% ig. Lsg. von I bei 20° 44 Erg/qcm, bei 60° 30 Erg/qcm gefunden. 2. Verschiebung der Grenze der Erniedrigung der Oberflächenspannung bei niederen Konzz.; bei 20° wurde geringste Oberflächenspannung von I bei der Konz.  $0.125^{\circ}/_{0}$  ( $\sigma = 25$  Erg/qcm), bei  $60^{\circ}$ wurde dieselbe Erniedrigung von  $\sigma$  bei der Konz.  $0.025^\circ/_0$  erreicht. Die Schaumkraft nimmt bei I u. III bei  $60^\circ$  zu, namentlich bei den  $0.125^\circ$  u.  $0.250^\circ/_0$ ig. Lösungen. Die große Zunahme von  $\sigma$  bei  $60^\circ$  ist darauf zurückzuführen, daß das Palmitat u. Stearat bei 20° nur suspendiert sind u. folglich nur als "feste Emulgatoren" bei dieser Temp. wirken (vgl. vorvorst. Ref.); bei 60° sind dagegen diese Seifen gelöst. Während das Emulgierungsvermögen von II bei allen Konzz. mit Temp.-Erhöhung abnimmt, ist der Kurvenverlauf für I u. III mit der Temp. sehr verschied.: Bei 20° nimmt das Emulgierungsvermögen von I u. III nahezu geradlinig mit der Konz. zu u. erreichte einen Höchstwert in der Konz. 0,250°/<sub>0</sub>. Bei 60° ist das Emulgierungsvermögen in der Konz. 0,03—0,06°/<sub>0</sub> absol. niedriger als bei 20°; bei höherer Konz. steigt dagegen die Kurve des Emulsionsvermögens bei 60° steil an. Bei niederen Tempp. verhalten sich demnach das Palmitat u. Stearat wie Waschmittel der Gruppe II. Die Schaumkraft von Kernschungen der Gruppe II. Die Schaumkraft von Kernschungen der Gruppe II. u. Cocosseife wird bis zur Konz. von  $0.125\%_0$  durch Soda nur auf Zusatz von  $2-3\%_0$  erhöht; bei größerem Sodazusatz nahm die Schaumkraft ab. Auf die Schaumkraft von I hatte Soda zweierlei Wrkg.: In Lsgg. bis zu 0,06% erniedrigt Soda die Schaumkraft, während sie bei höheren Konzz. durch Soda gesteigert wird (vgl. Rehbinder. vorvorst. Ref.). In bezug auf die Oberflächenspannung (o) ist eine Verschiebung des Optimums in niedrigere Konzz. zu beobachten, um so mehr, je größer der Sodazusatz. Die gleichen Sodazusätze waren ohne Einfl. auf Lsgg. von II. Die Erscheinungen werden auf die kolloidisierende Wrkg. der Soda zurückgeführt. Aus der Best. der Isothermen der Schaumkraft u. o ergibt sich nach der Fähigkeit, die Oberflächenspannungen der Grenzfläche W./Luft zu erniedrigen, folgende Reihe: II > I > III > IV > V > VI. II ist trotz höheren Dispersitätsgrades ebenso akt. wie I. Die untersuchten Seifen unterscheiden sich ferner durch die Konzz.  $C_m$ , welche dem Minimum der Oberflächenspannung entsprechen:  $0,06^{\circ}/_{\circ}$  für I—III,  $0,125^{\circ}/_{\circ}$  für IV. (Zentrwiss. Forsch.-Inst. Fett-Ind. Unters. Physikochem. Waschwirk. [russ.: Wssessojusny Nautschno-Issledowatelski Institut Shirow WNIISh Fisiko-Chimija mojuschtschego destwija] 1935. 49—66.)

N. N. Sserb-Sserbina und G. W. Sacharowa, Untersuchung der Flotations- und Peptisationsfähigkeit von Seifen als Grundlage ihrer Waschwirkung. (Vgl. Petrowa. vorst. Ref.) In niedrigen Konzz. zeigt Seife in wss. Lsg. eine flotierende Wrkg. auf Graphitsuspensionen in Benzol. Höchste Flotierwrkg. wird bei Na-Oleat in 0,05%

für techn. Seifen (Kernseife, Cocosleimseife u. Ricinusseife) bei einer Konz. von 0,05 bis 0,1% erreicht. Bei weiterer Konz. Erhöhung hört die Flotierwrkg. auf u. es beginnt die Peptisation des Graphits, welche ihren Höchstwert bei Oleat in 0,4, bei techn. Seifen in 0,5-1% Konz. zeigt. Zusatz freien Alkalis verschiebt den Übergang von Flotation auf Peptisationsbeginn (d. h. volle Benetzung der Graphitteilchen durch das wss. Medium) nach geringeren Konzentrationen. Es wird vorausgesetzt, daß dem Flotationsmaximum die Bldg. von monomol. Adsorptionsfilmen auf den Graphit-teilchen entspricht, wodurch diese nicht benetzungsfähig werden. Bei höherer Seifenkonz. findet Kolloidisierung des Filmes statt, welcher dann hydrophile Eigg. erlangt. Bei höheren Konzz. von Harzseifen mit geringem Alkalizusatz ist die Peptisierung des Graphits stets größer als in ebensolchen Na-Oleatkonzentrationen. Bei hohen ph-Werten (größerer NaOH-Geh.) tritt in den mit Oleat stabilisierten Suspensionen Koagulation ein; bei den Harzseifen wird dagegen die peptisierende Wrkg. der Seife erhöht. Das Flotiervermögen der Harz-Na-Seife bleibt bis zu höheren Konzz. erhalten als bei Na-Oleat u. verschwindet erst bei 0,5% (beim Oleat schon bei der Konz. von 0,1%). Bei Saponin fehlt das Flotiervermögen gänzlich. Nach der Kolloidität bilden demnach die 3 Prodd. die Reihe: Saponin > Na-Oleat > Harzseife. Diese Reihe entspricht auch der Waschwirkung. Beginnend mit 0,2% nimmt bei Erhöhung der Konz. der Seife die Menge freien Alkalis ab, oberhalb welcher bei der Koagulation in Suspensionen mit Oleat die Harzseife noch größere, bei weiterem Zusatz zunehmende Peptisation ergibt: Konz. der Seife 0,2%, NaOH 0,07 Mol/l; Konz. 0,5%, NaOH 0,01 Mol/l. Konz. der Seife 1,0%, NaOH 0,02 Mol/l. Das Maximum des Peptisierungsvermögens in Abwesenheit von freiem Alkali liegt für Saponin u. Harzseife bei etwa 0,2°/<sub>0</sub>, für Na-Oleat bei einer Konz. von 0,4°/<sub>0</sub>. Das Peptisierungsmaximum beträgt dabei für Saponin 19°/<sub>0</sub>, für Na-Oleat 10°/<sub>0</sub>, für die Kolophoniumseife 4°/<sub>0</sub> (bezogen auf Graphit in Bzl.). Man erhält also wiederum die Reihe: Saponin > Na-Oleat > Harzseife. Bis zu 0,01 Mol/l HCl hatten in der 1°/<sub>0</sub>ig Oleatlsg. keinen merklichen Einfl. auf das Partisitierungsmäßen zurselichen mit der neutralen Log der Seife. Das Partisier Peptisationsvermögen, verglichen mit der neutralen Lsg. der Seife. Das Peptisiervermögen der 1% ig. Harzseifenlsg., welches in alkal. Medium den Höchstwert zeigt, wird dagegen bei Zusatz von HCl auf 1/3 etwa erniedrigt. Das Flotiervermögen der Harzseife (0,2%)oig) ist dagegen am größten im sauren Gebiet (0,01 Mol HCl/l) u. sinkt bei weiterem Ansauern (etwa um die Hälfte bei 0,05-0,1 Mol HCl). Viel größer ist die Abnahme des Flotationsvermögens der Kolophoniumseife im alkal. Gebiet (bei 0,1 Mol/I NaOH ist sie = 0). Im Gegensatz zum hydrophoben Graphit, dessen Peptisation durch Na-Oleat erst dann beginnt, wenn die Flotation unterbrochen wird (d. h. bei höheren Konzz.), werden hydrophile Tone (Kaolin) gleichzeitig zum Teil peptisiert u. zum Teil durch die Seife flotiert. Für Kaolin wird höchste Flotierwrkg. in 0,1% ig. Seifenlsgg., höchste Peptisierwrkg. in  $0.2^{\circ}/_{0}$ ig. Seifenlsgg. erreicht. Das Altern der Seifenlsg. ändert das Peptisier- u. Flotationsvermögen in Übereinstimmung mit der Vorstellung vom Optimum der Kolloidität. Das Flotationsvermögen nimmt mit der Zeit ständig ab, während das Peptisationsvermögen erst etwas zunimmt u. dann abzunehmen beginnt. (Zentr. wiss. Forsch.-Inst. Fett-Ind. Unters. Physikochem. Waschwirk. [russ.: Wsessojusny Nautschno-Issledowatelski Institut Shirow WNIISh Fisiko-SCHÖNFELD. Chimija mojuschtschego destwija] 1935. 67-92.)

N. N. Petrowa, Untersuchung der Oberflächenaktivität und der Schaumbildungsfähigkeit von technischen Seifen. (Unter Mitwirkung von M. I. Komarowa und Je. N. Bobylewa.) (Vgl. vorst. Ref.) Best. des Schaumvermögens u. der Oberflächenspannung von Kernseife, Cocosseife u. Ricinusölseife bei verschied. Konzentrationen. Größte Schaumfähigkeit zeigt Kernseife, es folgt die Cocosleimseife u. Ricinusseife. Mit der Konz.-Zunahme nimmt die Schaumkraft zu nach der Art einer Adsorptionskurve, bis ein konstanter Wert erreicht wird. Die Schaumfähigkeitskurve der Ricinusseife zeigt ein Maximum bei 0,250%. Die Konzz., bei denen die Filmfestigkeitsgrenze nach der Schaumfähigkeit erreicht wird, sind bei Anwendung verschied. Methoden der Schaumkraftbest. verschieden. In der Stärke der mechan. Einw. nähert sich der Praxis der Waschtrommeln am meisten die STIEPELsche Schüttelmethode. Stalagmometr., nach Traube, läßt sich die Oberflächenspannung von Seifenlsgg. nicht genau bestimmen. Vorzuziehen ist die Meth. von Rehbinder. Auf die Best. der Schaumkraft von Seifenlsgg, haben das Alter der Lsg., die Temp. der Auflsg. der Seife u. der CO<sub>2</sub>-Geh. des dest. W. Einfluß. CO<sub>2</sub> verringert noch weiter die Stabilität der Seifenlösung. Großen Einfl. auf die physikochem. Eigg. der Seifenlsg, hat das ph. Höchste Schaumfähigkeit wurde für Kern- u. Leimseife bei ph = 9,6—10,3 beobachtet. In

bezug auf Schaumfähigkeit haltbarere Seifenlsgg. erhält man bei Lösen der Seifen in schwacher Sodalösung. (Zentr. wiss. Forsch. Inst. Fett-Ind. Unters. Physikochem. Waschwirk. [russ.: Wssessojusny Nautschno-Issledowatelski Institut Shirow WNIISh Fisiko-Chimija mojuschtschego destwija] 1935. 93—115.)

Schönfeld.

Fisiko-Chimija mojuschtschego destwija] 1935. 93—115.)

N. M. Smirnow, Untersuchung der Emulgiereigenschaften von Seifen. (Phasenumkehrung in mit Seifen stabilisierten Emulsionen.) (Vgl. vorst. Ref.) Die beim Schütteln von W. u. Bzl. in Ggw. von Na-Oleat, Cocosölseife u. Ricinusölseife gebildeten Emulsionen zeigten nach 5 u. 15 Min. Stehenlassens größte Stabilität bei Zusatz der Ricínusseife; es folgen Na-Oleat u. Cocosseife. - Zur Feststellung der Phasenumkehrung in mit Seifen stabilisierten Emulsionen wurde eine neue Meth. angegeben, beruhend auf dem Erscheinen eines beständigen Schaumes, was der Bldg. der kontinuierlichen wss. Phase, d. h. der Umkehrung der W/O- in die O/W-Emulsion entspricht; die Meth. ist natürlich nur in Ggw. von Luft verwendbar. Berechnung der Vol.-Konz. von  $v_2$  (Bzl.) u.  $v_1$  (H<sub>2</sub>O), welche die Phasenumkehrung ( $\beta = v_2/v_1$ ) beeinflußt, ist nur das freie Vol., d. h. das nicht emulgierte Vol. der dispersen Phase von Bedeutung. Mit Zunahme dieses Vol. wird die Herst. einer Emulsion O/W, d. h. einer Emulsion, bei der die gegebene Phase zur dispersen wird, immer schwieriger, u. bei einer krit. Größe,  $\beta = \beta_{k,r}$  tritt Umkehrung des Emulsionstyps ein (d. h. bei  $v_2/v_1 \gg \beta_{k,r}$ ), so daß man dann beim Schütteln nur W/O-Emulsionen erhält. Wird die Phase, welche zur dispersen gemacht werden soll, in kleinen Portionen eingetragen, ohne zuvor die Trennung der Emulsion abzuwarten, so kann man hochkonz. Emulsionen nach PICKERING-NEWMAN mit beliebigem Geh. an disperser Phase, erhalten. Sie bestehen aus stark deformierten Kügelehen u. zeigen spumoiden Charakter, worauf ihre hohe Viscosität zurückzuführen ist. Soll dagegen die Phasenumkehrung untersucht werden, so muß man vor jedem weiteren Zusatz der einen der beiden Phasen die volle Trennung der Emulsion abwarten. Man gibt im Meßzylinder zu 10 ccm Bzl. je 2 ccm wss. Seifenlsg. zu u. schüttelt durch; der Emulsionstyp wird nach der Ggw. oder Abwesenheit eines einigermaßen stabilen Schaumes bestimmt, der natürlich nur bei O/W gebildet wird. Bei der stufenweisen Steigerung von  $v_1$  wurden bei kleinen  $v_1$ -Werten, d. h. großen  $\beta=v_2/v_1$ -Werten anfänglich stets W/O-Emulsionen erhalten. Der krit. Punkt der Umkehrung zu O/W ließ sich so sehr gut feststellen. Bei Abwesenheit des Emulgators war  $\beta_{k,r} = 0,55$ , d. h. eine Bzl.- in W.-Emulsion erhält man nur bei  $\beta < 0,55$ , wenn der Bzl.-Geh.  $<64^{\circ}/_{\circ}$ -Vol. beträgt. Zusatz von Seife ergibt eine große Steigerung des Gebietes der n. O/W-Emulsionen, aber schon beginnend mit einer Konz. cm für Cocosseife = 0,05—0,1 $^{0}$ /<sub>0</sub>, Ricinusseife 0,025—0,05 $^{0}$ /<sub>0</sub>, nimmt  $\beta_{k,r}$  nicht mehr zu mit der Zunahme von c. Ricinusseife liefert ein größeres Gebiet O/W, d. h. sie ist hydrophiler; nach dem Emulgierungsvermögen erhält man die Reihe Ricinusseife (75) > Na-Oleat (55) > Cocosseife (30); nach der Schaumfähigkeit aber die Reihe Cocosseife > Na-Oleat > Ricinusseife. — Untersucht wurde der Einfl. des Carr; hierzu wurden bei obigen Verss. mit Seifen nach jedesmaliger Trennung der O/W-Emulsionen eine Menge 0,2-n. CaCl<sub>2</sub>-Lsg. zugesetzt, welche der Umkehrung in den O/W-Typ entsprach. Bei kleinen Konzz. ändert der Zusatz von CaCl<sub>2</sub> das krit. Vol.-Verhältnis nicht, u. erst bei  $c = 0.045^{\circ}/_{0}$  für Cocosseife u.  $0.011^{\circ}/_{0}$  für Ricinusölseife beginnt CaCl<sub>2</sub> das W/O-Gebiet zu vergrößern. Bei genügend großem Geh. an CaCl<sub>2</sub>  $(0.005-0.01^{\circ}/_{0})$  der wss. Phase) verursöhlt die Erhöhung der Cocosseifenkonz. über  $0.05^{\circ}/_{0}$  u. der Ricinusseifenkonz. konz. über 0,01% nur eine Ausdehnung des Gebietes der W/O-Emulsion. Kaolin stabilisiert O/W-Emulsionen u. ist ohne Einfl. auf die Stabilität von W/O-Emulsionen. Untersucht wurde die stabilisierende Wrkg. des Kaolins bei den spumoiden Emulsionen des Übergangstyps. Die Wrkg. scheint darin zu bestehen, daß sich die Kaolinteilehen in den wss. Filmen, welche die mit Bzl. gefüllten Zellen trennen, verteilen u. sie auf diese Weise stabilisieren. Die stabilisierende Wrkg. nimmt schnell ab mit Zunahme der Teilchengröße des Kaolins; beste Wrkg. haben Teilchen von 2 r > 0,5  $\mu$ . (Zentr. wiss. Forsch.-Inst. Fett-Ind. Unters. Physikochem. Waschwirk. [russ.: Wssessojusny Nautschno-Issledowatelski Institut Shirow WNIISh Fisiko-Chimija mojuschtschego destwija] 1935. 116—25.) SCHÖNFELD.

N. N. Petrowa und A. M. Wjasnikowa, Molekulare Oberflächeneigenschaften von binären Seifengemischen in wässerigen Lösungen. (Vgl. vorst. Reff.) Bestimmt wurde die Oberflächenspannung, Schaum- u. Emulgierungsfähigkeit von Hartfett-, Sonnen-blumenöl-, Kolophonium- u. Naphthensäureseife u. die ihrer bin. Gemische in den Konzz. 0,015—0,25% bei 20, 40 u. 60%. Die mol. Oberflächeneigg. der bin. Seifengemische werden im wesentlichen durch die Eigg. der aktiveren Komponente charakte-

risiert. Die Wrkg. der zweiten Komponente kann aktivierend oder desaktivierend sein, je nach der Konz. der aktiveren u. dem Geh. an weniger akt. Komponente. Bei Zusatz der optimalen Menge Harzseife in die Lsg. der Hartfettseife ist eine Steigerung der mol.-akt. Eigg. zu beobachten bei Seifenkonzz. von  $0,10-0,125^{0}/_{0}$ , d. h. solange in der Lsg. der Hartfettseife die Adsorptionsschichten nicht gesätt. sind. Je höher dabei die Konz. der Hartfettseife ist, desto geringer ist die Harzseifenmenge, welche den höchsten Effekt ergibt. Bei höheren Konzz. der Hartfettseife  $(0,13-0,2^{0}/_{0})$  wirken dieselben Mengen Harzseife desaktivierend. Die Aktivierung durch die zweite Komponente ist bei 40° größer als bei 20°; bei weiterer Erhöhung der Temp. bis 80° hört jede Aktivierung auf u. die Eigg. des Gemisches entsprechen den Eigg. der aktiveren Komponente. (Zentr. wiss. Forsch.-Inst. Fett-Ind. Unters. Physikochem. Waschwirk. [russ.: Wssessojusny Nautschno-Issledowatelski Institut Shirow WNIISh Fisiko-Chimija mojuschtschego destwija] 1935. 126—37.)

N.N. Petrowa, Die Wirkung von Elektrolyten auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Natriumoleatlösungen. (Unter Mitwirkung von Je.N. Bobylewa und Je.N. Nikolajewa.) (Zentr. wiss. Forsch.-Inst. Fett-Ind. Unters. Physikochem. Waschwirk. [russ.: Wssessojusny Nautschno-Issledowatelski Institut Shirow WNIISh. Fisiko-Chimija mojuschtschego destwija] 1935. 138—46. — C. 1935. II. 3456.)

Schönfeld.

M. P. Wolarowitsch, Die plastischen Eigenschaften von festen Seifen. (Unter Mitwirkung von A. A. Magnitzki, T. M. Kusminski und N. S. Sacharowa.) (Zentr. wiss. Forsch.-Inst. Fett-Ind. Unters. Physikochem. Waschwirk. [russ.: Wssessojusny Nautschno-Issledowatelski Institut Shirow WNIISh. Fisiko-Chimija mojuschtschego destwija] 1935. 147—58. — C. 1936. I. 1388.) Schönfeld. K. L. Weber, Einige Berechnungen in der Seifenindustrie. An Hand von Bei-

K. L. Weber, Einige Berechnungen in der Seifenindustrie. An Hand von Beispielen werden Alkaliberechnungen zur Ölraffination, Verseifung u. Ausbeuteberechnung angegeben. (Öle, Fette, Wachse 1937. Nr. 1.1—5. Jan. Rudolstadt i. Th.) NEU.

A. S. Kluchevich und L. T. Averko-Antonovich, Saure und Mittelschichtseifen. Beim Sieden der Seife wird oft Klumpenbldg. beobachtet. Vff. haben diese Klumpen aus Chargen von 40—50 t Seife mit 40% Fettsäure u. 10% Kaolin untersucht u. unterscheiden zwei Arten. Typ 1 zeigt einen viel höheren Fettsäuregeh. als die Seifenmasse, der zwischen 75,4—84,7% Fettsäure liegt, von denen 44,4—52,9% frei sind, während der Rest als Seife gebunden ist. Der Klumpen war in kaltem Zustand hart u. von heterogener Struktur. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus A. wurden wasserfreie Krystalle von konstanter Zus. mit 47,7% freier Fettsäure u. einem Mol.-Gew. von 286,1 u. bei 87—88% teilweise u. bei 121—123% klar schm. erhalten. Typ 2 enthielt 43,4% Fettsäuren, die jedoch gebunden waren, zeigte homogene Struktur, war weich u. schloß Schmutz ein. Durch mkr. Vgl. in polarisiertem Licht mit künstlich hergestellten sauren Seifen (Stearinsäure-Na-stearat, Palmitinsäure-Na-palmitat) nach Mc BAIN u. FIELD erwies sich Typ 1 als saure Seife. Betrachtungen über die Klumpenbldg. beim Sieden der Seife. 11 Abb. mit mkr. Aufnahmen der Typen 1 u. 2 u. sauren Seifen im Original. (Ind. Engng. Chem. 28. 949—52. Aug. 1936. Kasan, USSR.)

A. H. Pettinger, Seifenfreie Reinigungsmittel. Als "seifenfreie" Reinigungsmittel finden Verwendung die Natriumsalze der sauren Schwefelsäureester hochmol. Fettalkohole, die Natriumsalze aliphat. Sulfonsäuren, ferner Kondensationsprodd. hochmol. Fettsäuren mit Isothionsäuren oder den entsprechenden Aminen. Die Eigg. dieser Prodd. werden besprochen. (Manufactur, Perfumer 1 82—84 Dez. 1936.)

besprochen. (Manufactur. Perfumer. 1. 82—84. Dez. 1936.)

C. L. Bird, Bemerkungen über die Trockenreinigungsmethoden bei Zunahme des Reinigungseffektes der Trockenreinigung. Bericht über Trockenreinigung nach dem Sanitone-Verf. (vgl. E. P. 392 931; C. 1933. II. 2917) u. dem Verf. nach Rayner (vgl. C. 1934. II. 2923) u. der Verwendung nicht brennbarer Trockenreinigungslösungsmittel. (J. Soc. Dyers Colourists 52. 456—58. Dez 1936.)

Neu.

lösungsmittel. (J. Soc. Dyers Colourists 52. 456—58. Dez 1936.)

L. Zakarias, Die Verdrängung fetter Stoffe. Vf. bespricht an Hand einiger orientierender Verss. die üblichen Reinigungsmethoden fettbeschmutzter Gegenstände (Seifen, Wasserglas u. a. alkal. Lsgg., ferner organ. Lösungsmittel). Besondere Vorteile ergeben sich bei der Verwendung fettfreier Reinigungsmittel (z. B. Stärke + 2% o Soda) für die Galvanoplastik, für die Maschinenindustrie sowie für den Haushalt. Die Reinigung erfolgt schneller bei geringerem Aufwand an Reinigungsmitteln. (Chim. et Ind. 36. 1095—1100. Dez. 1936.)

George S. Collingridge, Metallreinigungsmittel. Vorschriften u. Herst. verschied. Arten von Metallpolier- u. -reinigungsmitteln werden angegeben. (Manufactur. Chemist pharmac. fine chem. Trade J. 7. 365—67. Nov. 1936.)

Ralph H. Auch, Autopflegemittel. Vorschriften. (Soap 12. Nr. 9. 98—101. Sept. 1936. American Products Co.)

L. R. Eastman, Die wissenschaftliche Bereitung von Poliermassen. Beschreibung der einzelnen, bei der Herst. von Poliermitteln angewendeten Arbeitsgänge. (Metal Clean. Finish. 8. 495—99. Aug. 1936. Detroit, F. B. Stevens Inc.) KUTZELNIGG.

H. P. Kaufmann, Gemeinschaftsarbeit der D. G. F. 1. Mitt. Die Bestimmung des Unverseifbaren. Bericht über vergleichende Bestimmungen des Unverseifbaren nach der Ä.- u. P.Ae.-Meth., nach der beide Methoden beizubehalten sind unter Angabe der Art der Best. des Unverseifbaren. (Fette u. Seifen 43. 218—22. Nov. 1936. Münster i. W.)

J. B. Brown, Der Nachweis der in kleinen Mengen vorhandenen Fettsäurebestandteile der Fette. Ausführungen über die Notwendigkeit der Berücksichtigung auch der in den Fetten in kleinen Mengen vorkommenden Fettsäuren für die Zwecke der Analyse u. der Beurteilung. Eingehende Besprechung der für diese Zwecke in Frage kommenden bekannten Methoden der Fettanalyse u. der Fettchemie. (Oil and Soap 13. 303—06. Dez. 1936. Columbus, O., Ohio State Univ.)

Ges. zur Verwertung Fauth'scher Patente m. b. H., Deutschland, Extraktionsverfahren, bes. für Ölsaaten, wie Erdnüsse unter Verwendung fl. oder gasförmiger Extraktionsmittel, dad. gek., daß das vorgeschrotene Material innerhalb des Lösungsm. mehrmals gemahlen u. ausgepreßt wird. Vorrichtung. (F. P. 806 493 vom 28/4. 1936, ausg. 17/12. 1936. D. Prior. 10/5. 1935.)

Jay R. Moore, Oakmont, übert. von: Earl K. Wallace, Pittsburgh, Pa., V. St. A., Fettspaltung. An Stelle der im A. P. 1967319 (C. 1935. I. 3071) als Spaltungsmittel verwendeten Säuren werden bei sonst gleichen Arbeitsbedingungen in W. lösl. anorgan. Salze, die dem Spaltungsgemisch einen ph-Wert von 7 geben, wie bes. NaHSO<sub>4</sub> oder Monoorthophosphate verwendet. (A. P. 2065145 vom 28/6. 1934, ausg. 22/12. 1936.)

Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M., Feitspaltung. Die absatzweise oder kontinuierliche hydrolyt. Druckspaltung von Fetten u. Ölen wird unter Zusatz eines Gemisches von Fettsäure u. Glycerinwasser, wie es bei der Spaltung anfällt, u. bei 23—50 at durchgeführt. Die Spaltungszeit wird verkürzt u. der Durchsatz um 30% erhöht. (F. P. 799 274 vom 13/12. 1935, ausg. 10/6. 1936. D. Prior. 20/12. 1934.)

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Clyde O. Henke und William H. Lockwood, Wilmington, Del., V. St. A., Trockene Salze von Fettalkoholschwefelsäureestern. In bekannter Weise erhaltene Fettalkohol-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Ester werden ohne Neutralisation mit Alkalihalogeniden, bes. NaCl, bei 40—45° verrührt. Darauf wird mit starker NaOH neutralisiert u. das Rühren, bzw. Mischen fortgesetzt, bis trockene Prodd. entstanden sind. — Z. B. wird zu 1 pound trockenem, gepulvertem NaCl ½ pound eines durch Sulfonierung von Cocosfett-A.-Gemisch mit ClSO<sub>3</sub>H erhaltenen Sulfonierungsprod. in einem Mischer, der durch einen W.-Mantel auf 40—45° gehalten wird, zugemischt. Nach 2 Stdn. weiteren Mischens, wobei HCl entweicht, werden 11 ounces 50°/oig. NaOH zugemischt. Nach 30 Min. weiteren Mischens crhält man ein trockenes Pulver. (A. P. 2 062 454 vom 7/6. 1935, ausg. 1/12. 1936.)

Theodor Broch Unger, Fredrikstad, Norwegen, Herstellung eines Reinigungsund Befeuchtungsmittels aus Spermöl o. dgl. durch Sulfonierung u. Neutralisation mit Alkali, dad. gek., daß die Neutralisation durch Einbringen des Sulfonierungsprod. in eine starke Alkalilsg. erfolgt. (N. P. 57389 vom 8/12. 1933, ausg. 28/12. 1936.) Drews.

Best Foods, Inc., New York, N. Y., übert. von: Carl H. Haurand, North Plainfield, N. J., V. St. A., Farbmasse in Pulverform für eβbare Fette, z. B. für Butter u. Margarine, bestehend aus öllöslichen organ. Farbstoffen, wasserfreier Dextrose u. gegebenenfalls Zusatzstoffen, wie Milchzucker, MgCO<sub>3</sub>, Talkum oder Glimmer. — 100 (Teile) Dextrose, 20 Farbstoff u. 2,5 Talkum oder MgCO<sub>3</sub>. (A. P. 2052175 vom 3/8. 1933, ausg. 25/8. 1936.)

Ellis-Foster Co., übert. von: Carleton Ellis, Montclair, New Jersey, Butterersatz zur Verwendung in den Tropen, bestehend aus gereinigtem Paraffinöl u. desodorisiertem gehärtetem pflanzlichem Öl, bes. Baumwollsaatöl. Der Mischung werden noch Kochsalz in feinster Verteilung, Butterfarbe u. -fett einverleibt. (A. P. 2 054 072 vom 10/9. 1930, ausg. 15/9. 1936.)

Best Foods, Inc., übert. von: Hans W. Vahlteich, New York, Carl H. Haurand, North Plainfield, und Ralph H. Neal, Bayonne, N. J., Margarine. Verwendet wird ein gehärtetes pflanzliches Öl, bes. Baumwollsaatöl. Die Glyceride entsprechen 18 bis

ein genartetes prianzienes Oi, bes. Baumwoltsattot. Die Glyceride entsprechen 18 bis 25% gesätt. Fettsäuren, weniger als 5% Linolsäure, Rest Ölsäure mit 15—20% Isoölsäure, bezogen auf die enthaltenen Gesamtfettsäuren. F. etwa 32—36% E. 22—26% JZ. 62—75. (A. P. 2047 530 vom 7/4. 1934, ausg. 14/7. 1936.) VIELWERTH. Wytwórnia farb artystycznych Prof. Antoni Buszek i S-ka, Warschau, Herstellung von Schuhcreme. Man nimmt 2,5—3,5 (%) Carnauba- u. 10—13,2 Bienenwachs, 2,5—3,5 Schellack, sowie 84—78 raffiniertes Terpentin oder noch 1—1,8 Candellilawachs, sowie 1—3 Farbstoff u. entsprechend weniger Terpentin. (Poln. P. 22 507 vom 6/2 1924 energ 1/2 1926) 6/3. 1934, ausg. 1/2. 1936.)

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., V. St. A., Parfümierungsverfahren. Als Riechstoff wirkende Aldehyde u. Ketone werden durch Bisulfit in die geruchlosen Bisulfitverbb. umgewandelt u. in dieser Form Se i fe n oder alkal. reagierenden Stoffen zugesetzt. In Berührung mit W. wird die Additionsverb. aufgespalten u. der Geruchsstoff frei. Z. B. werden 1000 (Teilen) Seifenpulver 2 fein gepulverte Benzaldehyd-Bisulfitverb. bzw. 5 in alkoh. Lsg. umgesetzte Citronellal-Bisulfitverb. zugesetzt. (E. P. 453 589 vom 10/12. 1934, ausg. 15/10. 1936.) MÖLLERING.

Gavro Djelmiš, Bačka Topola, Jugoslawien, Rasiermittel mit einem Geh. an wss. oder alkoh. Knoblauch- u. Zwiebelextrakt, der eine stark desinfizierende Wrkg.

ergibt. (Jug. P. 12726 vom 29/8. 1935, ausg. 1/1. 1937.)

T. D. Traders Ltd., London, und Arthur David Dexter, Wembley, Rasiercrem.

Man schm. 16 lbs 12 ozs. Vaseline mit 170 lbs W. von 138° F, setzt 12 lbs 14 ozs NH<sub>3</sub>
Lsg. (D. 0,960) zu sowie 28 lbs geschmolzene Stearinsäure. (E. P. 458 601 vom

6/7. 1935, ausg. 21/1. 1937.)

ALTPETER.

Union Oil Co of California, übert. von: David R. Merrill, Long Beach, Cal.,

St. A. Reining Cal.

V. St. A., Reinigungsmittel. Zu einer Emulsion von aus höheren Fettsäuren (Stearinsäure) hergestellten Äthanolaminseife, höheren Alkoholen, wie bes. Äthylenglykolbutyläther u. einem Lösungsm., wie Leichtbenzin, wird Seife zugesetzt, um den W.-Geh. der Emulsion zu vermindern. Die hiermit gereinigten Werkstücke können auch mit leicht flüchtigen Lösungsmm. gespült u. von der anhängenden Seife befreit werden. (A. P. 2052 891 vom 22/4. 1932, ausg. 1/9. 1936.)

Möllering.

Ludwig Kacser, Budapest, Reinigungsmittel für Hände, Metallgegenstände u. dgl., bestehend aus Kalksteinpulver (I), Soda, Kaliseife, Wasserglas, Glycerin, Sand u. dergleichen. Diese Stoffe werden in der Kälte gemischt. Der Geh. an I bestimmt die Konsistenz. (Ung. P. 115 451 vom 19/9. 1935, ausg. 1/12. 1936.)

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

Fritz Günther, Über die Beschaffenheit des Betriebswassers und dessen Aufbereitung in der Textilveredlung. Die verschied. Aufbereitungs- u. Enthärtungsverff. sind besprochen. (Mschr. Text.-Ind. 52. 24-27. Jan. 1937.)

R. Strauß, Über neuzeitliche Textilbleiche. Zusammenstellung aus der Zeitschriften- u. Patentliteratur über die älteren Bleichverff. u. die moderne Kombinations-

bleiche. (Chemiker-Ztg. 61. 53-55. 13/1. 1937. Berlin.)

Walter Bruckhaus, Worauf es bei der Rohmercerisage ankommt. Die an Mercerisiernetzmittel zu stellenden Anforderungen sind angegeben. (Klepzigs Text.-Z. 40. 66. 20/1. 1937. Krefeld.) SÜVERN.

S. Urban, Das Be- bzw. Erschweren von Textilien. Arbeiten, die sich mit der Veränderung der Ware durch das Erschweren beschäftigen, sind behandelt. (Kunstseide u. Zellwolle 19. 60—64. Febr. 1937.)

H. Walland, Die dispersen Systeme in der Textilindustrie. Die Eigg. mol. u. koll. Lsgg. u. von Suspensionen sind besprochen. (Mschr. Text.-Ind. 52. 21-23. Jan. 1937.)

Jiro Fukuda, Notizen über den Sauerstoffverbrauch sich entwickelnder Seidenraupencier, die in verschiedener Weise künstlich bebrütet sind. Verschied. Arten der Vorbehandlung führten zu verschied. O2-Verbrauch in den Entw.-Stufen. (Proc. Imp. Acad. [Tokyo] 12. 269—71. Nov. 1936. [Orig.: engl.]) SÜVERN.

Je. S. Medwedkow, Das Durchströmen von Flüssigkeiten durch poröse Materialien. Unters. über die Durchflußgeschwindigkeit von W. durch Cellulose, Lignin usw. zwecks

XIX. 1. 174 Lsg. der Frage des Querschnittes u. der Höhe der Autoklaven für die Holzhydrolyse mit verd. Mineralsäuren bei hohen Temperaturen. Ableitung von zweckdienlichen Formeln auf Grund der Gesetze der Hydrodynamik. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] 2. 326—29. Okt. 1936.) SCHÖNFELD.

A. Spitalny und Je. Meoss, Die Einwirkung von Hypochlorit und freiem Chlor auf die Inkrustationssubstanzen (Lignin) von Seide und Cellulose. Die Chlorierungsfähigkeit des Lignins u. Harzes wurde zur Prüfung der Genauigkeit der Ligninbest. durch Fällung mit 72% jig. H2SO4 in verschied. Cellulosepräpp. benutzt. Nach KÖNIG wurde der Ligningeh. in verschied. Präpp. bestimmt: Filtrierpapier Schleicher & SCHÜLL 0,32%, entfettete Baumwolle (Linters) 0,29%, Oxycellulose nach NASTJUKOW 0,38%, reine Glucose 0,08—0,05%, Viscoseseide 1,1—1,5%, Viscosefilme 1,6—1,5%. Der Zers.-Grad der Cellulose scheint also keinen Einfl. zu haben auf die Menge der durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fällbaren Stoffe. Nach SCHWALBE wurden in extrahierter Cellulose 0,47—0,5%, in der Oxycellulose aus extrahierter Cellulose 0,32-0,38% Lignin, in extrahierter Seide 0,48—0,54°/<sub>0</sub> Lignin gefunden. Die chlorierten Prodd. enthielten an gebundenem Cl: extrahierte Cellulose 0,21°/<sub>0</sub>, nichtextrahierte 0,29°/<sub>0</sub>, extrahierte Viscoseseide 0,20°/<sub>0</sub>, nichtextrahierte 0,19%. Das Lignin wird schneller chloriert als das Harz. Chlorlignin aus nichtextrahierter Cellulose enthielt 8,72%, aus nichtextrahierten Sägespänen 10,83%, aus extrahierten Sägespänen 18,7% Cl. Der Zers.-Grad der Cellulose ist sowohl auf die mit 72%, ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhaltene Ligninmenge wie auf die bei Chlorierung gebundene Cl-Menge ohne Einfluß. Das Harz aber, welches die durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausfällbare Ligninausbeute steigert, fördert die höhere Cl-Bindung durch die Cellulose. Auf reine Cellulose war HOCl ohne Einw.; Sägespäne wurden durch HOCl lebhaft chloriert u. in geringem Maße oxydiert. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] 2. 282-84. Sept. 1936.) SCHÖNFELD.

A. Jaumann, Die unmittelbare Erzeugung von Gespinstfasern aus Holz. Besprechung neuerer Patente. (Kunstseide u. Zellwolle 19. 64—67. Febr. 1937.) SÜVERN.

S. Rogowin und F. Tschernaja, Kolloidchemische Untersuchungen von Viscoselösungen. (Vgl. C. 1936. II. 3742.) Verss. zur Herst. von stabilen, hochkonz. Viscoselsgg. (13—14%) Cellulosegeh., Viscosität 60—70 Sek.) u. zur Herst. von Kunstseide aus solchen Lösungen. Die Erniedrigung der Viscosität der konz. Lsgg. konnte nur durch Änderung der Dauer der Verseifung der Alkalicellulose erzielt werden. Bei den üblichen Methoden der Viscoseherst. erhält man hochkonz. Viscoselsgg. weit geringerer Stabilität als solche mit n. Cellulosegehalt. Die fehlende Stabilität äußert sich in einer raschen u. hohen Zunahme der Viscosität. Für die Stabilisierung solcher Lsgg. hat sich nur die weitergehende Xanthogenierung in der Lsg. als wirksam erwiesen. Nach Zusatz von 15% CS₂ vom Gewicht der α-Cellulose zur Viscoselsg. findet eine bedeutende Abnahme der Viscosität u. Verzögerung der Reifung statt. Untersucht wurde der Einfl. des Destruktionsgrades der Cellulose auf die serimetr. Eigg. der Kunstseide. Oberhalb eines gewissen Destruktionsgrades (Erniedrigung der spezif. Viscosität der Cellulose unter 0,4 u. derjenigen der Seide unter 0,25) werden die Festigkeit u. Dehnung der Seide stark herabgesetzt. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] 1. 405—09. April 1936.)

R. Morand, Die Technik des Schlichtens und Entschlichtens von Kunstseiden. In der Patentliteratur niedergelegte Vorschläge für die Kett- u. Schußschlichterei u. das Entschlichten sind zusammengestellt. (Ind. textile 53. 553—54. 600—603. Dez. 1936.)

C. L. Moore, Matte Kunstseide. Nach Angaben über die Wrkg.-Weise der Mattierungsmittel u. die an sie zu stellenden Forderungen ist die Herst. des TiO<sub>2</sub> u. sein Verh. geschildert. (Rayon Text. Monthly 17. 737—38. 791—92. Dez. 1936.) SÜVERN.

Josef Goebli, Behandeln kunstseidener Damaste. Einzelheiten über das Sengen, Entschlichten, Bleichen, Färben u. Appretieren. (Rev. univ. Soie Text. artific. 11. 683—87. Dez. 1936.)

SÜVERN.

S. Papkow, Über die Bestimmung von Größe der Micellen durch Quellung der Filme. Die von WOSSKRESSENSKI (C. 1935. II. 3727) beschriebene Best.-Methode der relativen Micellengröße durch Quellung wird wegen der Unrichtigkeit der theoret. Voraussetzungen abgelehnt. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Ser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 9. 518—19. 1936.)

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: Per K. Frolich, Roselle, und Peter J. Wiezevich, Elizabeth, N. J., V. St. A., Imprägnieren von Fasermaterial,

wie Papier, Holz, Leder, Pappe, Baumaterialien u. dgl., mit einer Lsg. von polymerisierten ungesätt. KW-stoffen, bes. Isobutylen, in einem organ. Lösungsm., wie Mineralöl, Bzl., CCl<sub>4</sub> oder Terpentin. Die Polymerisation wird ausgeführt bei Tempp. unterhalb—10° in Ggw. von anorgan. Halogeniden, wie BF<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>2</sub> oder SnCl<sub>2</sub>. Die polymerisierten KW-stoffe haben ein Mol.-Gew. von 1000—10 000. Die damit imprägnierten Fasermaterialien sind widerstandsfähig gegen W., Bakterien, Insekten u. oxydative u. korrodierende Einflüsse. (A. P. 2061 570 vom 19/7. 1933, ausg. 24/11. 1936.)

Lorenzo Carisio, Genua, Schützen von Geweben vor Pilzbefall und schädlichen Einwirkungen ultravioletter Strahlen. Man behandelt dieselben 6 Stdn. mit einem Bad, das auf 100 l W., 500 g Gelatine, 700 g K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 100 g Chininsulfat u. 500 g Anisol enthält, bei 50°, setzt sie sodann dem Sonnenlicht aus, spült u. kalandert erforderlichenfalls bei gewöhnlicher Temperatur. (It. P. 294 390 vom 2/1, 1932.) R. HERBST.

falls bei gewöhnlicher Temperatur. (It. P. 294 390 vom 2/1. 1932.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Wasserabstoβendmachen von Textilien. Das Textilgut wird mit Kohlensäureestern oder Urethanen der allgemeinen nebenstehenden Formeln, worin R<sub>1</sub> u. R<sub>2</sub> = organ. Reste, von denen mindestens einer ein höhermel. Reste, von denen mindestens einer ein höhermel. Reste mit wenigstens 6 C-Atomen ist, u. R = H oder beliebiger organ. Rest. behandelt.

u. R = H oder beliebiger organ. Rest, behandelt. Als solche sind geeignet Dioctadecylcarbonat (I), Octadecyläthylcarbonat, Octadecyl-, Dioctadecyl-, Octadecyloxäthylurethan. Diese Stoffe können in wss. Dispersion oder in organ. Lösungsmm. gelöst zur Anwendung gelangen. Z. B. wird ein Baumwollgewebe mit einer Lsg. von 10 Gewichtsteilen I in 1000 CCl<sub>4</sub> getränkt u. sodann 1 Stde. lang einer Temp. von 90° ausgesetzt. Die erzielte wasserabstoßende Ausrüstung ist waschbeständig. (F. P. 806 944 vom 29/5. 1936, ausg. 29/12. 1936. D. Prior. 29/6. 1935.)

International Patents Development Co., V. St. A., Stärken von Wäsche. Man verwendet eine Mischung aus Maisstärke, Borax u. Türkischrotöl. (F. P. 806 698 vom 23/5. 1936, ausg. 22/12. 1936. A. Prior. 7/9. 1935.)

R. HERBST.

23/5. 1936, ausg. 22/12. 1936. A. Prior. 7/9. 1935.) R. HERBST. Ultrazell G. m. b. H., Deutschland, Wäschestärke, bestehend aus Stärke beliebiger Herkunft u. einer geringen Menge β-methylumbelliferonessigsaures Na. Bei Verwendung eines solchen Prod. wird das nach der eigentlichen Wäsche übliche Bleichen u. Bläuen erspart, ohne das Ausschen des Gutes zu beeinträchtigen. Dem Mittel können ferner übliche Zusätze, wie Borax, beigegeben werden. (F. P. 803 753 vom 19/3. 1936, ausg. 8/10. 1936. D. Prior. 19/10. 1935.) R. HERBST.

Joaquin Casellas Roca, Spanien, Verarbeiten von Hanf. Die Fasern werden zerkleinert, mit W. u. einem Ferment oder Diastase, z. B. Bierhefe, etwa 20—24 Stdn. bei 45° behandelt, gewaschen u. dann mit einer Lsg. eines Alkalis u. einer geringen Menge Harz im Autoklav unter 3—5 at etwa 5 Stdn. behandelt, worauf man mit W., sodann mit angesäuertem W. wäscht. Anschließend bleicht man mit Cl-Lsg., wäscht nach, trocknet, bearbeitet mechan. u. verarbeitet wie üblich auf Faden. (F. P. 799 904 vom 27/12. 1935, ausg. 23/6. 1936. Span Priorr. 1/2. u. 21/9. 1935.) ALTPETER.

Pacific Lumber Co., übert. von: Francis L. Carson, San Francisco, Cal., V. St. A., Formkörper. Aus Rotholz erhaltenes Sägemehl (I) wird bei 200° F mit einer wss. Lsg. aus Essigsäure, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, u. Mg-Fluorsilicat behandelt. Hierauf siebt man das I zunächst durch ein feineres u. dann durch ein gröberes Sieb. Die so erhaltene, aus gröberen Teilchen bestehende M. wird mit einer Lsg. eines Phenol-CH<sub>2</sub>O-Harzes oder eines Harnstoff-CH<sub>2</sub>O-Harzes besprüht u. dieser M. die beim Sieben erhaltenen feineren Teilchen zugegeben. Schließlich fügt man nochmals Bindenuittel hinzu, siebt wiederum u. verpreßt die M. (A. P. 2033 411 vom 6/9. 1932, ausg. 10/3. 1936.) Schwechten.

Stefan Eljasz und Wacław Junosza-Piotrowski, Folen, Holzimprägnierung. Man löst in 700 g W. bei 70° ein Gemisch von Harz, Cellulosesulfit, Stärke, sowie Leim u. gibt unter Rühren 100 g Naphthenseifen hinzu, bis sich eine homogene Emulsion bildet. Darauf setzt man bei Tempp. nicht unter 50° unter stetem Rühren 100 g Imprägnierungsmittel u. 50 g ZnCl<sub>2</sub> zu. Man erhält eine äußerst dauerhafte homogene Emulsion, die, beliebig mit W. verd., zur Imprägnierung von Holz gebraucht werden kann. (Poln. P. 22 719 vom 7/12. 1934, ausg. 3/4. 1934.)

Bayerische Stickstoff-Werke Akt.-Ges., Berlin, Schutz von brennbaren Stoffen gegen Brandgefahr. Man verwendet gegebenenfalls unter Säurezusatz erhaltene fl. oder gelöste Kondensationsprodd. von Aldehyden mit solchen Verbb., in denen ein C-Atom mit sämtlichen vier Valenzen an N<sub>2</sub> gebunden ist, vorzugsweise Verbb. mit

der Gruppe N=C<N. Man verwendet z. B. Kondensationsprodd. von Dicyandiamid mit Formaldehyd. Gegebenenfalls können noch andere geeignete Salze, wie Phosphate, Borate, Bromide o. dgl. zugegeben werden. (N. P. 57401 vom 29/4. 1936, ausg. 28/12. 1936. D. Prior. 30/4. 1935.)

ausg. 28/12. 1936. D. Prior. 30/4. 1935.)

American Cyanamid & Chemical Corp., New York, übert. von: Thomas W. Asbury, Valdosta, Ga., Richard A. Asbury, Joliet, Ill., und John F. Fredriksson, Baldwin, N. Y., V. St. A., Herstellung von Harzleim. Zu zerkleinertem, gegebenenfalls unter Kühlung gemahlenem Harz wird unter Rühren bei 18—20° eine übersätt. Alkalilsg., z. B. über 50°/0 ig. Sodalsg. gegeben, so daß nach längerer Behandlung u. weiterer Abkühlung auf 4—10° ein trockener Harzleim entsteht, der bei gleichen Tempp. längere Zeit gelagert wird. (A. P. 2050 997 vom 2/8. 1934, ausg. 11/8. 1936.) MÖLLERING.

Soc. Milanese Impianti Industriale di Emilio Cortese bzw. C. Rossi, Mailand, Herstellung von Harzemulsionen, bes. für die Papierleimung. Man verwendet geringe Mengen (1—5%) vom Harz) eines Sulfonates höherer aliphat. Alkohole oder aliphat. bzw. aromat. KW-stoffe als Emulgator. (It. P. 332 532 vom 22/11. 1934. Belg. Prior. 23/11. 1933 bzw. Belg. P. 399 874 vom 23/11. 1933, ausg. 18/5. 1934.) MÖLLERING.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Frank G. Uhler, Newburgh, N. Y., V. St. A., Herstellung von Caseindispersionen zwecks Verwendung zum Imprägnieren von Papier oder anderen Fasermaterialien unter Verwendung von sulfoniertem Ricinusöl u. gegebenenfalls eines Weichmachungsmittels, wie Glykol, Diäthylenglykol oder Triäthanolamin (I). — Z. B. werden benutzt 20% Casein, 15% sulfoniertes Ricinusöl u. 65% W.; — oder je 19,4 Casein u. sulfoniertes Ricinusöl, 58,3 W. u. 2,9 I. Dabei werden kunstlederähnliche Prodd. gewonnen. (A. P. 2063 134 vom 9/2. 1932, ausg. 8/12. 1936.)

Wilhelm Stegemann, Bautzen, Sa., Herstellung von mehrschichtigem Papier durch Vergautschen zweier oder mehrerer Bahnen auf der Papiermaschine ohne Verleimung der Schichten, dad. gek., daß zum ein- oder beiderseitigen Vergautschen mit der unfertigen Papierbahn eine fertige Bahn aus angefeuchtetem, saugfähigem Papier verwendet wird. (D. R. P. 640 666 Kl. 55 f vom 27/5. 1934, ausg. 9/1. 1937.) M. F. Mü-

Felix Schoeller & Bausch, Deutschland, Herstellung von Sicherheitspapier unter Verwendung von anorgan. Salzen, welche unter der Einw. von schwachen Red.-Mitteln, bes. Sulfiten, in gefärbte Verbb. übergehen. — In den Stoffbrei wird eine Lsg. eines Hg-Salzes u. Alkaliwolframat eingetragen. Dabei bildet sieh ein Nd. von Hg-Wolframat. — Papierstoff wird in Breiform mit 10% Mn-Ferrocyanid verrührt u. anschließend wird das daraus hergestellte Papier mit einer konz. Lsg. von Alkali-Selenid imprägniert. — Andere Salze sind Ba-Tellurid u. Mn-Tellurid, welche dem Stoffbrei zugesetzt werden. Vgl. F. P. 786 352; C. 1936. I. 2251. (F. P. 806 717 vom 23/5. 1936, ausg. 23/12. 1936.)

Waldemar Zänker, Deutschland, Schützen von Fasermaterialien, Papier, Geweben u. dgl. gegen Nachahmungen unter Verwendung eines Gemisches von wenigstens 2 fluorescierenden Stoffen, die dem Papierstoff brei zugesetzt oder auf das Papier oder Fasermaterial aufgebracht werden. Die fluorescierenden Substanzen sollen bei gewöhnlichem Licht farblos oder nur schwach gefärbt sein. — Man färbt 200 g Viscoseseide mit 30,6 Rhodamin VG vor u. behandelt sie darauf mit einer wss. 150,6 g. ZnCl-Lösung. Anschließend wird mit einem Färbebad, das 20,6 Thioflavin, 10,6 Brun alkali Ru. 20,6 Bleu isamine VI B enthält, zu Ende gefärbt. Darauf wird das Material mit einer wss. Lsg., die etwa 0,50,6 eines sulfonierten Mineralöls u. 80,6 β-Naphthol in NaOH-Lsg. enthält, u. anschließend mit Säure behandelt. Das getrocknete Gut wird dan mit einer 10,6 g. Alkydharzlsg. in Aceton befeuchtet u. dann mit schwach verseifenden Mitteln behandelt. Bei gewöhnlichem Licht sieht das Fasermaterial graublau aus, dagegen im UV-Licht zeigt es eine helle blaugrüne Fluorescenz. (F. P. 806 805 vom 1/4. 1936, ausg. 26/12. 1936.)

American Enka Corp., übert. von: Adrian J. L. Moritz, Enka, N. C., V. St. A., Kunstseide. Das Altern der Celluloselsgg. wird in Gefäßen derart vorgenommen, daß die Lsgg. übereinander geschichtet u. unter Vermeidung eines Vermischens der Schichten durch die Tanks geschickt werden. Die älteste der geschichteten Lsgg. wird jeweils dem Vorratsbehälter zum Verspinnen entnommen. 5 Zeichnungen bes. ausgestalteter Behälter. (A. P. 2064076 vom 14/5. 1934, ausg. 15/12. 1936.)

ALTPETER.

Acme Rayon Corp., Cleveland, übert. von: Charles A. Huttinger, Lakewood, und Edward R. Timlowski, Cleveland, O., V. St. A., Kunstseide. Cellulosexanthogenat

wird mit einer z. B. 3,25% oig. NaOH u. Na-Sulfit, letzteres in einer Menge von etwa 1/4% des Cellulosegeh. des Xanthogenats, etwa 3 Stdn. bei 175,5% gemischt, die Viscoselsg. versponnen u. das Spinnprod. mit einer 2% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> u. 2% Oxalsäure enthaltenden Lsg. nachbehandelt. (A. P. 2064118 vom 16/10. 1935, ausg. 15/12. 1936.)

Edward G. Budd Mfg. Co. (übert. von: Sverre Gulbrandsen), Philadelphia, Pa., V. St. A., Kunstseide. Es wird in ein Fällbad versponnen, wobei die Fäden durch das Bad ohne nennenswerte Dehnung geführt werden. Hierauf werden sie um 40 bis 75% gedehnt, über eine Vorr. gemäß E. P. 378 467 geführt u. hierbei aus mehreren Düsen mit einer Lsg. behandelt, die je Liter 30 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 1,5—10 g MgSO<sub>4</sub> enthält. (E. P. 456 436 vom 2/2. 1935, ausg. 10/12. 1936.)

Alsa S. A., Liestal, Schweiz, übert. von: Rene Picard, Paris, und Rene Fays, Gauchy, Frankreich, Hohle Kunstseide. Die Temp. des Spinnbades, dessen Zus. im Hauptpatent angegeben ist, wird durch die Beziehung ermittelt:  $T=a-b\ d$ , wobei  $a=70-75,\ b=9-11$  u. d= gesuchter Titer, höchstens 2 den. (F. P. 47015 vom 1/8. 1935, ausg. 30/11. 1936. Zus. zu F. P. 787586; C. 1936. II. 226. E. P. 454811 vom 2/9. 1935, ausg. 5/11. 1936.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Kunstseide auf Kreuzspulen von erhöhtem Feuchtigkeitsgehalt erhält man durch Aufspulen von  $10-12^{\circ}/_{0}$  W. enthaltender Kunstseide u. Einführen von befeuchtetem Papier, Kunstseideabfall, Viscoseschwamm, Watte u. dgl. in den perforierten Spulenkonus; die Spulen werden in Wachsoder Asphaltpapier, Celluloschydrat- bzw. Metallfolien verpackt. (E. P. 448 023 vom 27/8. 1934, ausg. 2/7. 1936.)

I. P. Bemberg A.-G., Wuppertal-Oberbarmen, Herstellung von Kupferseide im Spinntrichter unter Verwendung von nicht enthärtetem, erwärmtem W. als Fällmittel, dad. gek., daß mit Fällwasser einer Gesamthärte von mindestens 4 D Härtegraden oder mit entsprechend fällend wirkenden Zusatzstoffen bei Tempp. über 20° durch Düsenöffnungen von weniger als 0,6 mm Durchmesser gesponnen wird. Beispiel: Titer 120 den. (1,3 Einzelfaserdenier) wird mit 30 m/Min. mit 700 ccm/Min. W. von 11° Härte bei 25° aus Düsen mit 0,15 mm Durchmesser versponnen. (D. R. P. 640 834 Kl. 29b vom 16/4. 1933, ausg. 13/1. 1937. It. P. 332 389 vom 14/4. 1934. D. Prior. 15/4. 1933.)

British Celanese Ltd., London, Nachbehandeln von Kunstseidefäden aus Celluloseestern und -äthern mittels einer in W. emulgierbaren wachsartigen Substanz, wie Ceresin, Bienenwachs, Stearin, Palmitinsäure, chloriertes Naphthalin u. a. gegebenenfalls in Ggw. von Weichmachern, wie Olivenöl, Ölsäure, Glykol u. andere. Beispiel: Celluloseacetatgarn wird mittels einer Stahlrolle mit einer warmen Lsg. von 25°/<sub>0</sub> Diäthylglykolstearat in Naphtha benetzt. Dadurch werden die Web- u. Knittereigg. verbessert. (E. P. 448 765 vom 8/9. 1934, ausg. 16/7. 1936.)

Henry Dreyfus, England, Nachbehandeln von Fäden, Filmen o. dgl. aus Cellulose-derivaten mit Ketenen (Verbb. mit der Gruppe C=CO), z. B. Methylketen CH<sub>2</sub>=CO, Athylketen u. a. in gasförmigem Zustande evtl. vermischt mit indifferenten Gasen. Die Ketene verestern die noch freien Oxygruppen der Cellulosederivate. (F. P. 799 764 vom 21/12. 1935, ausg. 19/6. 1936. E. Prior. 2/1. 1935.)

Henry Dreyfus, London, Nachbehandeln von Celluloseacetatfäden mit wss. Diacetonalkohol, Diäthyltartrat oder Äthyllactat in Konzz. von 25—65°/0, um die Fäden weich zu machen u. dann zu strecken. (A. P. 2047195 vom 28/10. 1929, ausg. 14/7. 1936. F. Prior. 9/11. 1928.)

Brauns.

British Celanese Ltd., London, übert. von: Albert Mellor und Ralph James Mann, Spondon, England, Glänzendmachen von Geweben, Bändern aus Cellulosederivaten, z. B. Celluloseacetat, -propionat, -butyrat, -nitroacetat u. a. durch Durchleiten derselben unter Friktion zwischen 2 Walzen, nämlich einer schnellaufenden erhitzten Stahlwalze u. einer langsamer laufenden Papierwalze. Die Tempp. liegen zwischen 90 u. 130°, zweckmäßig 110—120°. (E. P. 443 787 vom 5/9. 1934, ausg. 2/4. 1936.)

British Celanese Ltd., London, Entglänzte Kunstseide aus Cellulosederivaten durch Zusetzen hochmol. Alkohole, wie Wollfettalkohole, z. B. Cetylalkohol, Octodeeyl-, Carnaubyl-, Ceryl-, Isoceryl- u. Melissylalkohol u. andere. Beispiel: Acetonlösl. Celluloseacetat  $(54,5^{\circ})_0$  Acetyl) wird in der  $2^{1}/_{2}$ -fachen Gewichtsmenge Aceton/W. = 95/5 gelöst u.  $10^{\circ}/_{0}$  Cetylalkohol (berechnet auf Celluloseacetat) zugesetzt. Das gesponnene

Garn hat 30% weniger Glanz als ein Garn ohne Cetylalkohol. (E. P. 448 409 vom 30/8. 1934, ausg. 9/7. 1936.)

Brauns.

Celanese Corp. of America, Del., übert. von: William Whitehead, Cumberland, Md., V. St. A., Celluloseesterfäden mit gemindertem Glanz durch Einbringen von feingemahlenen wasserlösl. Substanzen in Mengen von 0,1—10°/0 in die Lsg. des Celluloseesters in organ. Lösungsmm., die ihrerseits die eingebrachte Substanz, z. B. ein wasserfreies Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaHCO<sub>3</sub> oder NaCl, nicht lösen. Dann wird gesponnen u. der Faden mit einer wss. Lsg. eines Stoffes behandelt, der das Sulfat o. dgl. unlösl. ausfällt. (A. P. 2052590 vom 20/7. 1932, ausg. 1/9. 1936.)

BRAUNS.

Henry Dreyfus, London, übert. von: William Alexander Dickie, Alexander Mc Gill und William Ivan Taylor, Spondon, England, Herstellung von Stapelfaser durch Tränken von Kunstseidefäden in einer Fl., die organ. Verbb. der Formel R<sub>1</sub>—X—R<sub>2</sub> enthält, wobei R<sub>1</sub> aus der Gruppe der Oxy- u. bas. Aminoradikale u. R<sub>2</sub> aus Acyloxy- u. Aminoradikalen ausgewählt ist, während X einen aliphat. Rest darstellt. Genannt werden als Zusatz Glycerinmonooleat bzw. das ω-Aminoalkylamid einer höheren Fettsäure. Die noch nassen Fäden werden dann zu Stapelfaser zerschnitten. (Can. PP. 356 191 u. 356 192 vom 13/8. 1932, ausg. 25/2. 1936.) Brauns.

Celanese Corp. of America, Del., übert. von: Camille Dreyfus, New York, N. Y., und William Whitehead, Cumberland, Md., V. St. A., Herstellung von Kunststroh aus einer Anzahl von Celluloseestergarnen (von 300 Denier u. 80 Einzelfäden) nach Erweichen mit Aceton durch Eintauchen der um eine rotierende Flanellrolle gewundenen Fäden in das Lösungsm., wobei höchstens 35% Aceton vom Garn aufgenommen werden u. die Fäden anschließend zwischen 2 auf 75% erhitzten Rollen unter Druck (10 pounds pro inch²) vereinigt werden. (A. P. 2050 286 vom 27/4. 1931, ausg. 11/8. 1936.)

Celanese Corp. of America, Del., übert. von: William Whitehead, Cumberland, Md., V. St. A., Herstellung von Hüten o. dgl. aus Kunststroh von Cellulosederivaten. Die entsprechenden Fäden o. dgl. werden erst durch Einbringen von 8—30% Weichmachern erweicht, dann geformt u. durch Entfernen eines Teiles der Weichmacher versteift. Als Weichmacher dienen eine 20% ig. wss. Lsg. von Monoacetin, Äthylenglykol, Diäthylenglykol u. andere. (A. P. 2047 239 vom 16/9. 1933, ausg. 14/7. 1936.)

Camille Dreyfus, V. St. A., Herstellung gefärbter Fäden, Filme u. dgl. aus Cellulosederivaten mit einem anorgan. Pigment, wie TiO<sub>2</sub> u. organ. Farbstoffen, wie Alizarin u. Fuchsin. Beispiel: Zu einer Lsg. von Celluloseacetat in Aceton fügt man 2% TiO<sub>2</sub> u. 0,03% einer Mischung von 60 Alizarin- u. 40 Fuchsinlack. Die Farbstoffmengen sind berechnet auf das Gewicht der vorhandenen Celluloseacetatmenge. Die Lsg. wird dann nach dem Trockenspinnverf. verarbeitet. (F. P. 801 843 vom 12/2. 1936, ausg. 19/8. 1936. A. Prior. 14/2. 1935.)

Emile De Stubner, Detroit, Mich., V. St. A., Gefärbte lösliche Cellulose. Trockene Pigmente wie Eisenoxyde, Ocker, Berlinerblau, Ruß, Farblacke usw. werden in einer Knetmaschine mit so wenig A. (90—96°/oig), daß lediglich ein Anfeuchten stattfindet, gründlich benetzt. Nun wird anteilweise alkoholfeuchte Nitrocellulose zugegeben, so daß ein steifer, plast. Teig entsteht. Die durch das Benetzen entstandenen Klümpchen werden hierbei zerteilt. (A. P. 2034 861 vom 8/1. 1930, ausg. 24/3. 1936.) SCHWECHT.

British Celanese Ltd., London, Herstellung einer pigmenthaltigen Cellulosederivalmasse für Fäden, Filme, Lacke durch Verkneten der Cellulosederivv. mit dem Pigment u. etwa 10% Öl im Banburymischer. Beispiel: 100 acetonlösl. Celluloseacetat, 20 bis 50 Ruß, 2—5 Ricinusöl, 60 Aceton u. 40 wasserfreier A. werden 15 Min. im Mischer gemischt u. dann zwischen Rollen verknetet, bis die Lösungsmm. u. Weichmacher bis auf 2% entwichen sind. (E. P. 450 285 vom 10/10. 1935, ausg. 13/8. 1936. A. Prior. 20/10. 1934.)

Marbo Products Corp., Chicago, übert. von: Edouard M. Kratz, Gary, Ind., und Erich Gebauer-Fuelnegg, Evansville, Ill., V. St. A., Filmgießunterlage, bestehend aus einem mit Trikresylphosphat enthaltender Nitrocellulose, Teer oder Asphalt überzogenem Gewebe, das zusätzlich noch mit einer gegenüber dem Lösungsm. der Gießlsg. unempfindlichen Schutzschicht aus Acetyl- bzw. Nitrocellulose, Phenol-HCHO-Kondensationsprod. (im C-Zustand), Polystyrol, Glyptal, Kautschuk oder Chlorkautschuk versehen ist. Gelatinegießunterlagen werden unter Zuhilfenahme von Schellack als Klebmittel mit Nitrocellulose überzogen. In gewissen Fällen kann aber auch Gelatine

als Schutzschicht für gummiertes Gewebe dienen. (A. P. 2028 936 vom 15/12. 1933, ausg. 28/1. 1936.)

Upson Co., Lockport, N. Y., übert. von: Charles A. Upson, Lockport, N. Y., V. St. A., Verlegen von Linoleum, dad. gek., daß man den rauhen, unebenen Fußboden zunächst mit einer Filzbahn bedeckt, darauf einen wasserdichten Asphaltanstrich aufträgt, der mit einer 3-fachen Lage aus dünnen Papierbahnen überdeckt ist, auf deren oberste Bahn mit Hilfe eines Asphaltklebstoffes eine weiche, elast. Gewebebahn aufgeklebt wird. Nach dem Befestigen dieser Schichten mit Nägeln wird das zu verlegende Linoleum mit bekannten Klebstoffen aufgeklebt. (A. P. 2064 132 vom 8/8. 1930, ausg. 15/12. 1936.)

Beckwith Mfg. Co., Dover, N. H., übert. von: Frank O. Woodruff, Newton, Mass., V. St. A., Herstellung von Schuhsteifkappen, dad. gek., daß man an eine Gewebebahn zunächst durch ein Bad aus einer geschmolzenen Mischung aus feinpulverisiertem Harz (Kolophonium) u. Polyvinylestern, wobei der Geh. an Polyvinylestern 2—30% der Mischung beträgt, leitet, nach dem Abpressen der Imprägnierfl. trocknet u. die Steifkappen in der gewünschten Größe ausstanzt. (A. P. 2063 649 vom 19/4. 1934, ausg. 8/12. 1936.)

Beckwith Mfg. Co., Dover, N. H., übert. von: Stanley P. Lovell, Newton, Mass., V. St. A., Schuhsteifkappe, bestehend aus einem Gewebe, das mit einer Suspension von 200 (Teilen) Stårke, 40 Dextrin, 20 Borax in 300 W. imprägniert worden ist. (A. P. 2063 690 vom 18/12. 1934, ausg. 8/12. 1936.)

[russ.] Ja. S. Oiserman, Die Baumwollspinnerei. Leningrad-Moskau: Gislegprom. 1936. (III, 227 S.) Rbl. 2.90.

## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

G. S. Scott und G. W. Jones, Oxydation von Anthrazit. Abspallung von Kohlen-oxyd und Entzündungstemperatur. Best. der Temp. der beginnenden starken CO-Abspaltung beim Erhitzen im Luftstrom u. der stets höherliegenden Temp. der Zündung. (Ind. Engng. Chem. 29. 106—08. Jan. 1937. Pittsburgh, Pa.) SCHUSTER.

G. Batta und Edm. Leclerc, Das Problem des Kohlenschwefels. Fortsetzung u. Schluß der C. 1937. I. 1853 ref. Veröffentlichung. Techn. Mittel zur Beseitigung der durch den Kohlenschwefel hervorgerufenen Schäden. (Ind. chim. belge [2] 8. 3-7.

Jan. 1936. Lüttich [Liege], Univ., Labor. Chim. Ind. Min.)

Rinaldo Binaghi und Musitano E. Guerrera, Versuch der Destillation von einheimischen festen Brennstoffen bei hoher Temperatur. Es wurden die Zusammenhängo zwischen mkr. u. petrograph. Struktur einiger einheim. fester Brennstoffe (Lignite) u. ihrem Verh. bei der Dest. bei hohen Tempp., bes. in bezug auf Ausbeute an Gas, fl. u. festen Prodd. untersucht. Das Verhältnis von Gasentw. zu Zeit, Vol. u. Wärmeinhalt ist graph. dargestellt. Zum Vgl. wurde gewaschener deutscher Anthrazit der gleichen Behandlung unterworfen. Abb. der App. u. Tabellen im Original. (Ann. Chim. applicata 26. 331—39. Aug. 1936. Cagliari, Univ.) CONSOLATI.

Rinaldo Binaghi, Der thermische Effekt bei der Verkokung und Schwelung ein-

heimischer Kohlen im Vakuum. Vorbericht. (Ann. Chim. applicata 26. 339—43. Aug. 1936. Cagliari.) CONSOLATI.

P. Damm, Die Entgasung der Steinkohlen (Verschwelung und Verkokung). Kennzeichnung der Entgasungsverff. Möglichkeit der Erhaltung der prim. Entgasungscrzeugnisse bei verschied. Endtemperaturen. Prakt. Arbeitsweisen zur wenn auch teilweisen Verwirklichung dieses Zieles. (Feuerungstechn. 25. 15-17. 15/1. 1937. Hindenburg, O.-S.) SCHUSTER.

Friedrich Meyer, Ergebnisse der Steinkohlenschwelung in neuzeitlichen Anlagen. Allg. Richtlinien für den Bau neuzeitlicher Anlagen. Beschreibung der Steinkohlen-schwelöfen nach Krupp-Lurgi. Prakt. Ergebnisse. Eigg. u. Verwendungsmöglichkeiten der Schwelerzeugnisse. (Gas- u. Wasserfach 80. 50-56. 23/1. 1937. Frankfurt a. Main.)

H. Jordan, Neuerungen auf dem Gebiete des Kokereiwesens. I. Entw. der Technik an Hand der vom 1/4. 1935 bis 1/4. 1936. erteilten D. R. PP. (Brennstoff-Chem. 18. 48 - 54. 1/2. 1937.) SCHUSTER.

G. A. Dummett, Die Ermittlung der Verkokungseigenschaften von Kohlen. Best. der Ausbeuten an Nebenerzeugnissen bei der Verkokung von South Yorkshirekohlen. Wrkg. von Beimengungen (Koksstaub, Pech). Einfl. der Kohlenkorngröße. Veränderung der Ausbeuten durch Oxydation der Kohlen. (Colliery Guard. J. Coal Iron Trades 154. 62—64. 111—14. 15/1. 1937.)

Schuster.

—, Die Bestimmung der Ausbeuten bei der Verkokung. Zusammenfassender Bericht über die Ergebnisse amerikan. Untersuchungen. (Iron Steel Engr. 13. 27—30. Nov. 1936.)

SCHUSTER.

C. F. Broadhead, Getrocknetes Gas. Prakt. Ergebnisse der Gastrocknungsanlage des Gaswerkes West Melbourne: Auswrkg. auf die Gasmessung u. -verteilung. (Gas J. 217 (89). 217—18. 27/1. 1937. Melbourne.)

SCHUSTER.

H. Mauras, Bestimmung des Löslichkeitskoeffizienten von Naphthalindampf in Tetrahydronaphthalin und Gasöl. Löslichkeitsbestimmungen zwischen 0 u. 40° im Hinblick auf die Naphthalinauswaschung aus Brenngasen u. die Wiederabscheidung des von den Ölen aufgenommenen Naphthalins. (Bull. Soc. chim. France [5] 4. 49—58. Jan. 1937. Toulouse, Gaswerk.)

J. Széki und A. Romwalter, Versuche zur Verwertung von Schwelwasser. Das im Schwelwasser enthaltene NH<sub>3</sub> ist teils als Hydrosulfid, teils als Ammoniumsesquicarbonat gebunden. An der Luft spaltet sich ein Teil des Ammoniaks ab. Der Sulfid-S geht in Thiosulfat über. Die Phenole verharzen. Bei der Druckoxydation in der Kälte nehmen die Phenole O<sub>2</sub> u. S auf. Phenolhaltige Sulfolaugen oxydieren sich sehr raseh u. sind deshalb für Gerbereien nicht geeignet. Schwelwasserphenole liefern schlechte photograph. Entwickler, hingegen brauchbare Tinten, deren Farbstoff Indicatornatur aufweist. (Mitt. berg-hüttenmänn. Abt. kgl. ung. Palatin-Joseph-Univ. Sopron 8. 116—26. 1936. [Orig.: dtsch.; Ausz.: engl.])

A. N. Snarski, Zur Radioaktivität der Erdöllagerstätten und der Gase. (Vgl. C. 1935. II. 2610.) Stellungnahme zu der Mitt. von Furman u. Kagan (C. 1936. I. 929). (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoje Neftjanoje Chosjaistwo] 16. Nr. 8. 58—62. Aug. 1936.)

W. F. Negrejew, Korrosion bei der Erdölgewinnung. Erfahrungen bei der Korrosion der Rohrleitungen u. Pumpen durch die Bohrwässer. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoje Chosjaistwo] 1936. Nr. 10. 27—32. Okt.)

SCHÖNFELD.

L. G. Gindin, I. I. Torssujew und R. S. Ambarzumjan, Untersuchung über Korrosion der Metalle durch Nichtelektrolyte. II. Wirkung von leichten Kohlenwasserstoffbrennstoffen auf Metalle und Legierungen. (I. vgl. C. 1936. II. 3240.) Die Annahme, daß die Aggressivität des Spaltbenzins gegenüber Metallen eine Folge der Autoxydation ist, wurde an Zn bewiesen. An den Zn-Blechen bildeten sich nach 585-tägiger Einw. des Spaltbenzins Ndd., in welchen außer Harzstoffen u. a. organ. Stoffen in HCl löst. Nadeln gefunden wurden, enthaltend 50% Zn u. 5,5% CO<sub>2</sub>; außerdem enthielt der in HCl lösl. Teil Zn-Salze organ. Säuren. Die Zn-Oberfläche war von einem Harz bedeckt; dieses Harz stellte eine klare gelbe Fl. dar der D. 15 1,088, np 15 = 1,4820, Mol.-Gew. 451—470, Peroxydzahl 11,2, JZ. 41,3 (HÜBL). Das vom Harz abgegossene Bzn. hatte die Peroxydzahl 4,21, während es vor dem Vers. peroxydfrei war. SZ. des Harzes S940, VZ. 10 900 mg KOH/100 g. (Bull. Acad. Sci. URSS [russ.: Iswestija Akademii Nauk SSSR] [Ser. Chim.] 1936. 75—88.)

—, Normung der Erdölprodukte. (Przemysł naftowy 11. 530—34. 562—67. 1936.)

I. M. Kljatzkin, Wärmeinhalt der Dämpfe von Erdölprodukten bei erhöhtem Druck. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoje Chosjaistwo] 1936. Nr. 10. 63—65. Okt.) Schönfeld.

J. Müller und S. v. Pilat, Über hochmolekulare Naphthenkohlenwasserstoffe. Aus hochmol. Naphthensäuren, die nach v. Pilat u. Reyman (C. 1932. II. 332) als ein natürlicher Bestandteil der Erdöle aufzufassen sind, konnten auf dem Wege R·COOH  $\rightarrow$  R·COOCH $_3 \rightarrow$  RCH $_2$ ·OH  $\rightarrow$  RCH $_2$ J — R·CH $_3$  Naphthenkohlenwasserstoffe hergestellt werden, die, wie man annehmen kann, mit den im Erdöl vorkommenden Naphthenen übereinstimmen. — Die hochmol. Naphthensäuren wurden durch Behandlung eines Schmieröldestillats aus paraffinfreiem Erdöl aus dem westpoln. Erdölgebiet von Krosno-Jaslo mit alkoh. NaOH in Form ihrer Natronseifen erhalten, aus denen mit  $10^0/_0$ ig. HCl rohe Naphthensäuren ausgeschieden wurden; sie waren nach sorgfältiger Reinigung durchsichtig u. von rotbrauner Färbung. — Die Naphthensäuren wurden mittels  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$  in die Methylester übergeführt u. diese bei 0.05—1 mm in 3 Fraktionen geteilt: (1. 160— $170^\circ$ , 2. 170— $195^\circ$ , 3. Rückstandsfraktion); letztere war die wertvollste, indem sie die höchstmol. Ester enthielt; sie wurde bei einer  $200^\circ$  nicht übersteigenden

Temp. u. 0,05-0,1 mm nach WATERMAN u. ELSBACH (C. 1929. II. 2912) dest.; als Rückstand wurden 1,6% einer asphaltartigen Substanz erhalten. Die einzelnen Fraktionen der Ester wurden nach BOUVEAULT u. BLANC bei Verwendung eines nach LUND u. BJERRUM (C. 1931. I. 1742) vollständig entwässerten A. in die Alkohole, diese mittels sd. konz. HJ in die Jodide u. diese durch Red. mit Zn-Staub u. 20% ig. HCl in die Naphthenkohlenwasserstoffe übergeführt. — Die so erhaltenen KW-stoffe enthielten noch S- u. O-Verbb. u. wurden mit 90% ig. H2SO4 raffiniert. Die Fraktionen 1. u. 2. enthielten dann keinen O mehr u. nur noch Spuren S. Dagegen blieb in der Fraktion 3. noch eine gewisse Menge O- u. S-haltiger Substanzen zurück. Auch deutete die Größe der Mol.-Refr. darauf hin, daß trotz Vermeidung aller Zerss. gewisse Mengen von aromat. Bestandteilen im Öl enthalten waren; vielleicht enthielten schon die Naphthensäuren Beimengungen von aromat. Carbonsäuren. — Zur Befreiung der KW-stoffe der dritten Fraktion, deren Viscosität in der Größenordnung der Viscosität gewöhnlicher Schmieröle liegt, von aromat. Beimengungen sowie von O- u. S-haltigen Verbb. erwies sich Pyridin von bestimmtem W.-Geh. als hervorragendes selektives Lösungsmittel. Auf diese Weise wurden hochmol. Naphthene zum ersten Mal rein dargestellt. Diese mittels Pyridin gereinigten KW-stoffe hatten D.  $^{10}_4$  0,8712; D.  $^{20}_4$  0,8705;  $n_D^{17,5} = 1,4797$ ;  $n_D^{20} = 1,4787$ ;  $86,09^{0}/_{0}$  C,  $13,92^{0}/_{0}$  H; Mol.-Gew. 388; Durchschnittsformel  $C_0H_{2n-2,0} = C_{27,8}H_{53,0}$ ; Mol.-Refr., berechnet für Naphthene 126,2, gefunden 126,3; Viscositätsindex = +89,1; Viscositätsdichtekonstante  $Vg_{100} = 0,8198$ ;  $Vg_{210} = 0,8119$ . — Der E. des Öles von —7° deutete auf einen gewissen Geh. von festen KW-stoffen Geh. William Gehren Geh. Von festen KW-stoffen Geh. stoffen. Da das Naphthensäuregemisch auf etwa vorhandene höhere Fettsäuren, die manchmal die Naphthensäuren begleiten (vgl. HOLZMANN u. v. PILAT, C. 1933. II. 3074) mit negativem Ergebnis untersucht worden war, lag die Vermutung nahe, daß es sich auch hier um feste, jedoch cycl. gebaute KW-stoffe handelte (vgl. C. 1936. I. 691). Durch Abkühlung einer Lsg. der Öle in überschüssigem A.-Ä. (1:1) auf —200 u. Abfiltrieren bei dieser Temp. wurde ein Öl von tieferem E. erhalten. Die abgeschiedenen festen Stoffe hatten, aus Aceton + Bzl. (5:1) F. 49,5-54°; Elementaranalyse u. np<sup>59</sup> = 1,4662 deuten darauf hin, daß diese festen KW-stoffe keine Paraffine, sondern cycl. gebaute Stoffe sind. — Die Eigg. u. Zus. der Naphthensäuren, der Zwischenprodd. u. der Naphthenkohlenwasserstoffe sind aus 2 Tabellen im Original zu ersehen. Als Begleiter der hochmol. Naphthensäuren wurden neben den S-Verbb. noch O-haltige Substanzen festgestellt, die wahrscheinlich den O in Form einer Brückenbldg. im Mol. enthalten. Alle Fraktionen enthalten aromat. Substanzen. 1. u. 2. etwa 33%, die Fraktion 3 noch größere Mengen. In Übereinstimmung mit v. Braun (C. 1931. II. 2089) konnte festgestellt werden, daß auch Naphthensäuren von 28 C-Atomen nur 2 Ringe aufweisen; der Anilinpunkt dieser KW-stoffe wurde in Übereinstimmung mit dem Diagramm von VLUGTER u. a. (C. 1936. I. 695) zu 1060 gefunden. - Die Ergebnisse der Viscositätsmessungen aller Prodd. bei verschied. Tempp. sind in Tafel 3, die Viscositätstemp.-Kurven in 5 Abb. im Original dargestellt. Durch die Kurvenzüge gelangt der Einfl. verschied. Substituenten auf die Temp.-Abhängigkeit der Viscosität zum Ausdruck. — Die untersuchten Naphthene sind zu den wertvollsten Bestandteilen der Schmieröle zu rechnen. Es ist damit nicht gesagt, daß sämtliche hochmol. Naphthene wertvolles Schmiermaterial ergeben, vielmehr dürfte hier das Verhältnis zwischen dem cycl. Anteil u. der damit verbundenen Seitenketten maßgebend sein. — Hochmol. schmierölähuliche Naphthene wurden auch aus Naphthensäuren ähnlicher Mol.-Größe durch Überführung in die Jodide u. Kondensation mittels der WURTZschen Rk. (in Bzl. mit metall. K) zu KW-stoffen von doppeltem Mol.-Gew. erhalten. Obwohl die in den auf diese Weise erhaltenen naphthen. KW-stoffen vorhandenen aromat. Substanzen nicht abgeschieden wurden, zeigen die zwei erhaltenen Fraktionen ausgezeichnete Viscositätsindexzahlen (94 u. 92) auf. (Brennstoff-Chem. 17. 461—65. 15/12. 1936. Lemberg [Lwów], Polen, Techn. Hochsch.)

L. S. Dedussenko, Cyclopentadien im Benzin der Pyrolyse von Erdölprodukten. In der Fraktion 20—60° von durch Pyrolyse gebildetem Bzn. wurde Cyclopentadien mittels Maleinsäureanhydrid bestimmt. Die Maleinanhydridadditionsverb. hat den F. 163—164° (aus PAc.). Geht beim Kochen mit H<sub>2</sub>O in cis-Endomethylen-3,6-14-tetrahydrophthalsäure, F. 173—174° (F. nach DIELS 177—179°) über. Man gibt zu 0,2 g Maleinsäureanhydrid 10 cem Bzn. u. schüttelt das Gemisch. Nach Stehenlassen u. Abkühlen wird das Bzn. abgegossen u. nochmals mit frischem Maleinsäureanhydrid behandelt, so oft, bis kein Nd. mehr entsteht. Das meiste Cyclopentadien enthielten die Fraktionen 30—35° u. 35—40°. Das Bzn., Kp. 20—60°, enthielt bis 2,2°/0 Cyclo-

pentadien. (Bull. Acad. Sci. URSS [russ.: Iswestija Akademii Nauk SSSR] [Ser. Chim.] 1936. 59—64.) Schönfeld.

- W. K. Schtschitikow, Reinigung von Crackbenzinen durch Oxydation. Mit KMnO<sub>4</sub> oder mit KMnO<sub>4</sub> u.  $\rm H_2SO_4$  gelang es nicht, Spaltbenzin zu einem Prod. hinreichender Stabilität zu reinigen. Die Oxydation des Bzn. mit  $\rm K_2Cr_2O_7 + \rm H_2SO_4$  ergab dagegen ein Prod. noch höherer Stabilität als die  $\rm H_2SO_4$ -Reinigung. Für Flugzeugbenzin sind Konzz. von 2—3%  $\rm K_2Cr_2O_7$ , für Bzn. II  $\rm 1-2\%$  in konz.  $\rm H_2SO_4$  anzuwenden. Die Menge des Chromgemisches soll 0,7—1% von Crackbenzin betragen. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoje Neftjanoje Chosjaistwo] 16. Nr. 8. 66—69. Aug. 1936.)
- A. Rawikowitsch, Stabilisierung von Crackbenzin mittels α-Naphthol. Die Stabilisierung von Spaltbenzin nach Schtschttikow u. Glysdenow (C. 1936. II. 2063) mit α-Naphthol an Stelle der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Raffination ergab eine Steigerung der Produktivität der Solarölspaltung in Winkler-Koch-Anlagen um 6,7°/<sub>0</sub>. Bei Arbeit auf Maschinen. Spindelöl-Bakudestillat betrug die Steigerung 12,5°/<sub>0</sub>; bei leichtem Rohstoff (Gasöl) sank dagegen die Leistung. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoje Chosjaistwo] 1936. Nr. 11. 37—42. Nov.)
- W. I. Pimenow, Zur Frage der Stabilisierung von Crackbenzin. Wirkung von Inhibitoren. Übersicht der Literatur. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoje Neftjanoje Chosjaistwo] 16. Nr. 8. 69—73. Aug. 1936.) SCHÖNFELD.
- C. Giordani, Synthetische Treibstoffe. Besprechung des gegenwärtigen Standes der Bzn.-Synthese. (Acqua e Gas 25. 238—54. Okt. 1936. Rom.) CONSOLATI.
- D. L. Goldstein und G. D. Berenstein, Untersuchung der Brennsloffe für schnelllaufende Dieselmotoren. Von den untersuchten Brennstoffen ergaben die geringsten krit. Kompressionsgrade die Brennstoffe aus paraffin. Erdölen. Brennstoffe aus naphthen. u. naphthenaromat. Ölen geben nach dem Entzündungsvermögen schlechtere Resultate. Die Ggw. von sulfierbaren KW-stoffen im Brennstoff erniedrigt die Entzündungsneigung. Durch Sulfierung kann man die Cetenzahl minderwertiger Brennstoffe bis auf die Höhe der besten paraffin. Brennstoffe bringen. Der Einfl. der fraktionellen Zus. auf das Verh. des Treibmittels im Motor hängt vom Ursprung des Öles ab. Die Fraktionen aus schwerem Balachanbrennstoff zeigen Zunahme der Cetenzahl mit der Kp.-Abnahme der Fraktion, während die Cetenzahlen der Fraktionen aus Ssurachanölen mit der Zunahme der D. bis zu einer gewissen Grenze zu-, dann wieder abnehmen. Bei Erniedrigung der Temp. der eingesaugten Luft nehmen die krit. Kompersionsgrade der Brennstoffe zu; mit Steigerung der Umdrehungszahl des Motors wird die Periode der Entzündungsverzögerung vergrößert; die absol. Verzögerungswerte betragen 6° für paraffin. u. bis 20° für schwere naphthen- oder naphthenaromat. Brennstoffe. Bei Verss. mit Gas- u. Solaröl war bei hoher Umdrehungszahl Gasöl überlegen. Die für die Arbeit bei wechselnden Tempp. bestimmten Brennstoffe müssen eine flache Zähigkeitskurve haben. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoje Chosjaistwo] 1936. Nr. 11. 49-55. Nov.) SCHÖNFELD.

Roman Oswald und Jarosław Sereda, Über Versuche zur Verwendung von Naphthen- und Mineralölsulfosäuren als Antiklopfmittel. Die Metallnaphthenate u.-Mineralölsulfonate, die freien Naphthensäuren u. ihre Äthylester sind prakt. ohne Einfl. auf die Octanzahl des Benzins. Eine Zunahme der Octanzahl um wenige Einheiten bewirken die Naphthensäuren u. ihre Fellsalze, sowie die Sulfonate von Colu u. Fellserst in hohen, für die Praxis nicht in Betracht kommenden Konzentrationen. Die Naphthenate von Na, Mn u. Co bilden schon in geringsten Konzz. Gele im Flugzeugbenzin, so daß sie nicht untersucht werden konnten. (Przemysł naftowy 11. 528—29. 1936. Lemberg [Lwów].)

N. A. Butkow und T. P. Kolpenskaja, Gewinnung von Flugzeugmotorenölen nach der Hydriermethode. Mineralöle aus verschied. russ. Erdölen wurden auf die Möglichkeit der Überführung in Flugzeugöle durch Hydrierung geprüft. Die Verss. bestätigten die Brauchbarkeit der Hydriermethode. Die Temp. der Schmierölhydrierung soll  $400-425^{\circ}$  betragen, bei einer Rk. Dauer von 5-30 Min. u. MoS<sub>3</sub> als Katalysators  $H_2$ -Verbrauch  $0.5-0.7^{\circ}/_{\circ}$ . Die Ausbeute an Hydrogenisaten beträgt bis  $95^{\circ}/_{\circ}$ . Die Viscosität nimmt dabei um 0.8-1 Englergrad ab; Viscositätsindex der Prodd. 95 bis 100. Der Stockpunkt nimmt durch die Hydrierung um  $3-4^{\circ}$  zu. Als Rohstoffe kann man Destillate u. auch Halbgoudron verwenden. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoje Chosjaistwo] 1936. Nr. 11. 28-34. Nov.)

D. Ja. Kolomatzki und L. W. Shirnowa, Arktische Flugzeugmotorenöle. Arkt. Flugzeugmotorenöle müssen niedrige Viscosität bei sehr tiefen Tempp. u. hohe Stabilität aufweisen. Die Viscositätserniedrigung wird durch Erhöhung des Viscositätsindex u. durch Viscositätserniedrigung bei hohen Tempp. erzielt. Mit Plfanzenölen compoundierte Mineralschmieröle zeigen bekanntlich bessere Schmiereigg. u. ermöglichen die Verwendung von Ölen mit geringerer Viscosität bei 100°. Der allg. übliche Zusatz von Ricinusöl hat den Nachteil, daß das Öl wenig mischbar mit Mineralölen ist u. die bei der Arbeit des Motors gebildeten Asphaltstoffe koaguliert. Geeigneter für die Compoundierung ist Rüböl (Viscositätsindex 150), welches im Gegensatz zu Ricinusöl das Mineralöl nicht verdirbt. Das Öl schützt sogar das Mineralöl bis zu einem gewissen Grade vor Oxydation. Die Erniedrigung des Stockpunktes von "Paraflow" ist wegen der verbleibenden hohen Trübungstemp. zu verwerfen. Die Stabilität wird erhöht durch Behandeln des Öles mit AlCl<sub>3</sub>, Hydrierung oder selektive Reinigung. In Rußland kommen als Flugzeugmotorenöle solche aus Dossorerdöl in Betracht (E. bis —35°). Die Öle müssen bei tiefen Tempp. entparaffiniert werden; ferner muß ihr Viscositätsindex erhöht u. ihre Viscosität bei 100° erniedrigt werden. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoje Chosjaistwo] 1936. Nr. 11. 25—28. Nov.) SCHÖNFELD.

G. Ja. Smyschljajew, Über die Beziehung zwischen der Dichte und dem Molekulargewicht der Ölfraktionen und ihrer chemischen Zusammensetzung und der Destillationstemperatur. Die Beziehung zwischen dem Schmierwert Q, dem Mol.-Gew. M u. der D. d der Fraktionen kann durch O=M (1-d) zum Ausdruck gebracht werden. Für das Gesamtöl gilt die Formel  $(1-d)^n M=Q=$  konstant. Angaben über diese Beziehungen bei verschied. Schmierölen. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoje Chosjaistwo] 1936. Nr. 11. 34—37. Nov.)

M. O. Chaikin, Entparaffinierung von Ssurachanrohstoffen durch selektive Lösungsmittel. Die Entparaffinierung eines Ssurachankonzentrats vom E. 30°, D. 0,8945, 3,94—4,75°/<sub>0</sub> Paraffin, mit Bzl.-Aceton (I) oder Bzl.-Chlorlösungsm. (bestehend hauptsächlich aus C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) (II) führte zu sehr guten Ergebnissen. Die Ausbeuten an entparaffiniertem Prod. betrugen mit I 65—70°/<sub>0</sub>, mit II 70—75°/<sub>0</sub>. Der Stockpunkt eines auf diese Weise entparaffinierten Brightstock sank von —13 bis —15 auf —29 bis —30°; man kann aber, falls der Gatsch nicht ausgewaschen wird, zu Ölen vom E. —35° gelangen. Die Viscosität nahm zu, der Viscositätsindex blieb nach Entparaffinierung unverändert. Als Lösungsm. ist ein Gemisch von 70 Teilen Bzl. (Steinkohlenteer-Bzl., enthaltend 50°/<sub>0</sub> Bzl., 35°/<sub>0</sub> Toluol, 15°/<sub>0</sub> Xylol) u. 30 Teilen Aceton oder Chlorid anzuwenden u. die Entparaffinierung bei —40° vorzunehmen. Die Methlist weit wirksamer als die Zentrifugierung. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoje Neftjanoje Chosjaistwo] 16. Nr. 8. 74—78. Aug. 1936.) Schönfeld.

S. S. Nametkin und S. S. Nifontowa, Vergleichende Untersuchung der Paraffinund Ceresin-Kohlenwasserstoffe. (Vgl. C. 1936. II. 3968.) Für das durch mehrfache Krystallisation aus A.-Ä. (1:2) gereinigte Braunkohlenparaffin wurde das Mol.-Gew. 373,5—367,7 (in Bzl.) gefunden, entsprechend der mittleren Zus.  $C_{26}H_{54}$ . Das Prod. wurde nach Konowalow mit HNO3 1,075 12 Stdn. bei 125—130° nitriert. Die obere Schicht des Rk.-Prod. wurde mit wss.-alkoh. NaOH kurz auf 50—60° erwärmt u. dann zur Lsg. wss., konz. Lauge zugesetzt. Es erfolgte Schichtentrennung: die obere Schicht enthält Paraffin u. die tert. Nitroverb., die alkal. Schicht die lösl. Rk.-Prodd. Die tert. Nitroverb. wurde vom Paraffin durch Krystallisation aus heißem A., in welchem die Nitroverb. gelöst bleibt, getrennt. Die tert. Nitroverb. hat die Zus. C<sub>22</sub>H<sub>45</sub>NO<sub>2</sub>, F. 24 bis 28°, D. 8° 4, 0,8452, np 6° = 1,4420. Die Verb. war nicht ganz paraffinfrei. Ausbeute gegen 5° 6 des Paraffins. Durch Einleiten von CO<sub>2</sub> in die wss.-alkal. Rk.-Schicht wurde gegen 5° 6 des Paraffins. Durch Einleiten von CO<sub>2</sub> in die wss.-alkal. Rk.-Schicht wurde zus der Mutterlauge der rohen, aus der alkal. Lsg. mit CO<sub>2</sub> ausgeschiedenen Nitroverb. isoliert. Öl, D. 8° 4, 0,9132, D. 8° 20,9146, np 8° = 1,4483. Gibt die Pseudonitrolreaktion. Das Hauptprod. der Nitrierung des Braunkohlenparaffins ist die sek. Nitroverb. C<sub>26</sub>H<sub>53</sub>NO<sub>2</sub>, entsprechend der Zus. mittleren C<sub>26</sub>H<sub>54</sub>. Das zweite Rk.-Prod. ist die tert. Nitroverb., was die Ggw. von Isoparaffinen im Braunkohlenparaffin beweist. Dieses entsprach dem KW-stoff C<sub>22</sub>H<sub>46</sub>, u. seine Bldg. dürte einer Beimengung von niedriger schmelzenden KW-stoffen zugeschrieben werden. — Erdölparaffin (mittlere Zus. C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>) ergab bei der Nitrierung nach Konowalow: 1. tert. Nitroverb., C<sub>24</sub>H<sub>46</sub>NO<sub>2</sub>; F. 29°; D<sup>30</sup><sub>15</sub> 0,8612, D. 8° 15, 0,8386; np 3° = 1,4535; Mol.-Refr. 121,55 (ber. 118,57). 2. sek. Nitroverb., C<sub>21</sub>H<sub>49</sub>NO<sub>2</sub>, F. 45—48°, paraffinartig. 3. Dinitroverb., C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>(NO<sub>2</sub>); D. 2° 4 des Rohprod. 0,9249, n° 2° = 1,4630. Die s

Die Bldg. merklicher Mengen der tert. Nitroverb. beweist unzweifelhaft die Ggw. von Isoparaffinen im Grosny-Paraffin. Ceresin (aus Ssurachan) entsprach nach Reinigung der mittleren Zus.  $C_{45}H_{92}$ . Bei der Nitrierung wurden erhalten: tert. Nitroparaffin,  $C_{22}H_{45}NO_2$  (10,7%) des Ceresins), F. 25—28%. tert. Nitroceresin,  $C_{45}H_{91}NO_2$  (53%) des Ceresins), F. 74—77%. sek. Nitroverb.,  $C_{22}H_{45}NO_2$ , anscheinend ein Gemisch von  $C_{45}H_{90}$  (NO<sub>2</sub>)2 mit  $C_{22}H_{44}(NO_2)$ 2. Über die Nitrierung von Ceresin aus Ozokerit vgl. C. 1936. II. 3968. Aus den Ergebnissen lassen sich in bezug auf die Zus. der KW-stoffe folgende Schlüsse ziehen: Deutsches Braunkohlenparaffin besteht in seiner Hauptmasse aus n. KW-stoffen, mit einer geringen Beimengung an Isoparaffinen,  $C_{22}H_{46}$  u. einem mittleren Mol.-Gew. des Paraffins von  $C_{26}H_{54}$ . Grosny-Erdölparaffin besteht vorwiegend aus n. Paraffinen der Zus.  $C_{24}H_{50}$  u. 25—35% Isoparaffinen derselben Zusammensetzung. Ssurachan-Ozokerit besteht nahezu auschließlich aus Iso-KW-stoffen des Cezung. (Bull. Acad. Sci. URSS [russ.: Iswestija Akademii Nauk SSSR] [Ser. Chim.] 1936. 3—31.)

Yukio Uno und Masao Ishida, Studien über Asphalt. II—III. (I. vgl. C. 1936. II. 3037.) Mischungen von mehreren Asphalten miteinander gehorchen bzgl. des Erweichungspunktes u. der Penetration nicht der Mischungsregel. Durch Zugabe von 1—3°/<sub>0</sub> einer Lsg. von Kautschuk in Öl wird die Duktilität von Asphalt erhöht, ohne daß der Erweichungspunkt sinkt. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 39. 90 B. März 1936. [Nach engl. Ausz. ref.])

Haller, Bodenverfestigung mit Asphaltemulsionen. Fortschrittsbericht. (Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. 37. 5—8. 6/1. 1937.)

CONSOLATI.

Haller, Die Ausführung von Betonstraßen. (Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. 37. 32—35. 20/1. 1937.)
CONSOLATI.

Kurt Peters und Walter Lohmar, Totalanalyse technischer Kohlenwasserstoffe mit Hilfe der Desorptionsmethode. Angabe eines Analysenganges für techn. Gase, bei dem zur Trennung der KW-stoffe die Meth. der fraktionierten Desorption im Vakuum benutzt wird. Es werden folgende Gasbestandteile erfaßt: H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, atmosphär. N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> anderer Herkunft, Edelgase, gasförmige Fett-KW-stoffe, Äthylen-KW-stoffe, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> u. die Summe der fl. KW-stoffe. Analysenbeispiele an Koksofengasproben, die von einer STILLschen Innenabsaugung stammten. Hinweis auf die Fehlerquellen der sogenannten techn. Gasanalyse an Hand der Ergebnisse der Desorptionsanalyse. Beschreibung des Nachw. von wenig H<sub>2</sub> neben viel KW-stoffen u. umgekehrt. (Brennstoff-Chem. 18. 41—48. 1/2. 1937. Mülheim-Ruhr, Kohlenforschungsinst.) SCHUSTER.

K. Kling und B. Wiecławek, Über einen vereinfachten Apparat von Podbielniak zur Bestimmung von niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen in verflüssigten Erdgasen. Inhaltlich ident. mit der C. 1937. I. 485 ref. Arbeit. (Przemysł naftowy 11. 625—29. 1936.)

M. Kleinmann, Neue Feldmethode der Mineralwasseranalyse. Über einen einfachen App. zur Analyse von Bohrwässern. KW-stoffe werden durch Färbung des CCl<sub>4</sub> beim Schütteln mit dem W. nachgewiesen. Jodide: 100 cem W. werden mit CCl<sub>4</sub> geschüttelt; zur Lsg. gibt man einige Tropfen einer Lsg. von KNO<sub>2</sub> in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Nitrose); Gelb- bis Braunfärbung des CCl<sub>4</sub>. Sulfide werden mit Nitroprussid-Na, Fe durch die Oxydation zu Fe<sup>\*\*\*</sup> an der Luft nachgewiesen. Die quantitativen Analysen umfassen die Cl-Best. mit AgNO<sub>3</sub>, die Sulfatbest. nach Andrews (jodometr. mit BaCrO<sub>4</sub>), die Best. der Carbonate mit HCl + Methylorange, die Fe<sup>\*\*\*</sup>-Best. u. die Ca- + Mg-Best. mit Seifenlösung. (Przemysl naftowy 11. 630—33. 657—61. 1936.) Schönf.

R. S. Mindlin, Notwendigkeit der Überprüfung der Methoden zur Untersuchung der Harzbildung. Die Methoden der Best. der Harzstoffe in Spaltbenzin (durch Verdampfen in Schalen an der Luft) sind für die Beurteilung des Harzbildungsvermögens unzureichend. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoje Chosjaistwo] 1936. Nr. 11. 58—59. Nov.)

Jitsusaburo Sameshima, Meiji Kidokoro und Hideo Akamatu, Untersuchungen über die Schmierwirkung von Flüssigkeiten. I. Messungen des statischen Reibungskoeffizienten. Vff. beschreiben eine App. zur Messung des Reibungskoeffizienten. Es wird die Kraft ermittelt, die einen verschied. belastbaren Schlitten in Bewegung setzt auf einer Glasplatte, die mit der zu untersuchenden Fl. benetzt ist. Vff. geben Zahlenergebnisse für die homologen Reihen der aliphat. KW-stoffe, Alkohole, Säuren u. a. Substanzen. Der Koeff. ist in einem größeren Bereich von der Belastung des

Schlittens unabhängig. (Bull. chem. Soc. Japan 11. 659—66. Okt. 1936. Tokyo, Univ., Chemical Inst. [Orig.: engl.])

D. S. Welikowski, Die Bewertung von konsistenten Schmiermitteln. Über die bei konsistenten Fetten anzuwendenden analyt. Methoden,, bes. die Bedeutung der Plastizität, der Penetration, Viscosität usw. (Nachr. Standardisier. [russ.: Westnik Standartisazii] 11. Nr. 3. 25-30. 1936.) SCHÖNFELD.

A. Holmes, J. O. Collins und W. C. Child, Messung der Empfindlichkeit von Asphalten bei Temperaturänderungen. Da keine einwandfreie Meth. besteht, die das Verh. von Asphaltbitumen bei verschied. Tempp. charakterisiert, wird vorgeschlagen, die Empfindlichkeit bei n. atmosphär. Tempp. durch den Index Penetration: Erweichungspunkt auszudrücken, während das Verhältnis Penetration bei 25°: Penetration bei 0° für unternormale Tempp. als Maßstab dienen kann. Für hohe Tempp. käme der Fließpunkt in Frage. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 8. 100—104. 1936.) Cons.

R. N. J. Saal und J. W. A. Labout, Die Beziehung zwischen absoluter Viscosität und Penetration von Asphaltbitumen. Die Elastizitätseigg. von Asphaltbitumen müssen bei der Best. der Penetration berücksichtigt werden, da sie von einem gewissen Einfl. sind. (Physics 7. 408-12. Nov. 1936. Amsterdam.)

Chemiczny Instytut Badawczy, Warschau, Herstellung von Koks, dad. gek., daß man den vorher gewonnenen stückigen Halbkoks in entsprechendem Verhältnis mit einem leicht brennbaren Material, z.B. Kohlestaub, Braunkohle, Torf oder Holz, vermengt u. in den Schachtofen bringt, in welchen von unten heißes Generatorgas, sowie eine entsprechende Menge Sekundärluft strömt, um das Generatorgas zu CO2 zu verbrennen, welches dann durch das genannte C-haltige Material wieder zu CO red. wird. Die nach diesem Verf. mögliche hohe Temp. von etwa 1100° gestattet eine vollkommene Entgasung u. liefert einen wenig zerklüfteten Koks. (Poln. P. 22 760 vom 24/11. 1934, ausg. 15/4. 1936.)

Karl Koller, Budapest, Gewinnen von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure aus Gasen. Auf die nach dem Hauptpatent erhaltene Suspension von MnS u. MnO läßt

man CO2 einwirken. Man erhält nach der Gleichung:

mulgee, Okla., V. St. A., Gewinnung von Acetylen aus Gasgemischen. Gasgemische, z. B. durch Zers. von gasförmigen KW-stoffen im elektr. Lichtbogen erhaltene Gase, die außer Acetylen noch H<sub>2</sub>, Methan, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Äthylen, Äthan u. a. Gase enthalten, werden mit aliphat. Lactonen, wie Butyrolacton u. Valerolacton, behandelt. Das Acetylen wird selektiv gelöst u. kann auf diese Weise frei von den anderen Gasen des Gemisches gewonnen werden. (A. P. 2063680 vom 12/4. 1935, ausg. 8/12. 1936.) PROBST.

Shell Development Co. (Delaware), San Francisco, Cal., übert. von: Albert Loebel, Amsterdam, Holland, Herstellung von Olefinen. Mineralöle, die im wesentlichen aus nicht flüchtigen KW-stoffen bestehen, z. B. Paraffinwachs, Paraffindest.-Prodd., paraffinhaltige Schieferteeröle, Erdwachs, Cercsin, Braunkohlenteerölrückstände werden, gegebenenfalls in Ggw. von Katalysatoren, bei Überdruck, in aromatenreiche KWstoffgemische, die ca. zwischen 149 u. 4540 sd., gespalten. Aus den Spaltprodd. wird cine unterhalb ca.  $454^{\circ}$  sd. Fraktion abgetrennt, aus der man die Aromaten, sowie  $N_2$ - u. S-Verbb. mittels selektiv wirkender Lösungsmittel, wie fl. SO<sub>2</sub>, Nitrobenzol, Furfurol, Phenol, Chlorex u. a., oder mittels Adsorptionsmittel, wie Ton, Bauxit, Fullererde, Diatomeenerde, Silicagel, oder mittels H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entfernt. Es folgt nun eine Spaltung der nicht aromat., gereinigten Prodd. in der Dampfphase, die auch in Ggw. von Kontaktstoffen erfolgen kann. Man erhält ungesätt. Prodd., die zwecks Abtrennung unerwünschter Beimengungen, wie Diolefine, einer erneuten Raffination (Dest. oder Behandlung mit AlCl<sub>3</sub> oder ZnCl<sub>2</sub> bei erhöhter Temp.) unterworfen werden können. Die Olefine werden schließlich in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> oder ZnCl<sub>2</sub> zu Schmierölen polymerisiert. (A. P. 2051612 vom 6/7. 1934, ausg. 18/8. 1936. Holl. Prior. 15/7. 1933.) PROBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Olefinen aus gesättigten Kohlenwasserstoffen. Gas- bzw. dampfförmige KW-stoffe, ausgenommen Methan, werden in Ggw. verhältnismäßig großer Mengen O2 auf wenigstens ca. 8000 erhitzt. Dabei werden, je nach dem Ausgangsstoff, die O<sub>2</sub>-Menge u. die Temp. so gewählt, daß der im Verlaufe der Olefinbldg. in Freiheit gesetzte H<sub>2</sub> ganz oder zum großen Teil erhalten bleibt. Wenn man die Aufheizung des O<sub>2</sub> u. der KW-stoffe getrennt voneinander vornimmt oder nur die KW-stoffe vorheizt, so erzielt man an der Stelle des Zusammenströmens der Rk.-Teilnehmer eine so schwache O<sub>2</sub>-Konz., daß Flammenbldg. oder örtliche Überhitzung vermieden wird. (F. P. 807016 vom 3/6. 1936, ausg. 31/12. 1936. D. Priorr. 7. u. 14/6. 1936.)

Standard Oil Development Co. (Delaware), Linden, N. J., V. St. A., und I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Deutschland, Herstellung niedrigmolekularer Polymerisationsprodukte aus Olefinen. Man behandelt eine wesentliche Menge Isobutylen enthaltende Butylenfraktion mit 60—70% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. erhitzt vorzugsweise weniger als 1 Min. lang auf eine Temp. (90—120%), bei der Trennung in 2 Schichten eintritt, trennt hierauf die obere, die Polymeren enthaltende Schicht von der unteren ab u. gewinnt aus dem Gemisch der Polymeren das Diisobutylen durch Destillation. An Stelle von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kann auch H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> verwendet werden. (E. P. 457 158 vom 28/2. 1936, ausg. 17/12. 1936. A. Prior. 4/6. 1935.)

Standard Alcohol Co., V. St. A., Polymerisation von Olefinen. Man behandelt

Standard Alcohol Co., V. St. A., Polymerisation von Olefinen. Man behandelt Isoolefine enthaltende gasförmige KW-stoffe mit  $\mathbf{H}_2\mathrm{SO}_4$  von  $55-84^\circ/_0$  bei Temppzwischen 130 u.  $50^\circ$  u. trennt die nicht umgesetzten KW-stoffe, die  $\mathbf{H}_2\mathrm{SO}_4$  u. die Polymerisationsprodd. im Bzn.-Siedebereich voneinander ab. Die gleichzeitig gebildeten u. in den fl., als Motorbrennstoffe geeigneten KW-stoffen gelösten tert. Alkohole scheidet man aus ihrer Lsg. durch Verdünnen mit W. ab. Die  $\mathbf{H}_2\mathrm{SO}_4$  kann, nachdem sie mit W. wieder auf die gewünschte Konz. gebracht ist, erneut verwendet werden. (F. P. 806 611 vom 19/5. 1936, ausg. 21/12. 1936. E. P. 456 315 vom 11/5. 1936, ausg. 3/12. 1936. Beide A. Prior. 13/6. 1935.)

Standard Oil Development Co., Linden, N. J., V. St. A., Druckhydrierung von Rohölen. Man behandelt Rohöle, z. B. pennsylvan. Rohöl, Mid-Continent-, Texasöl oder auch Teeröle, zwischen 399 u. 443° unter Druck oberhalb 100 oder 200 at mit H<sub>2</sub> in Ggw. von in dem Öl fein verteilten Kontaktstoffen, z. B. Oxyden des Cr oder Mo, Gemischen beider, gegebenenfalls auch gemischt mit anderen Stoffen, wie den Oxyden des Al, Zn, der seltenen Erden. Es werden von schädlichen Verunreinigungen befreite Öle mit ausgezeichneten Schmieröleigg. erhalten. (It. P. 292 563 vom 3/9. 1930. A. Prior. 5/10. 1929.)

Universal Oil Products Co., übert. von: Gustav Egloff, Chicago, Ill., V. St. A., Spaltverfahren. Mineralöle werden in Bzn. u. Rückstand zerlegt. Das Bzn. wird in der Dampfphase, der Rückstand in der fl. Phase bei etwas niederen Tempp. gespalten, u. alle Spaltprodd. werden in eine gemeinsame Rk.-Kammer eingeleitet, die Dämpfe aus dieser in Endprod. u. Rücklauföl fraktioniert. Die Vorwärmung des Rohöles erfolgt im Wärmeaustausch mit den Spaltprodd. (Can. P. 357 799 vom 15/2. 1935, ausg. 12/5. 1936.)

Universal Oil Products Co., übert. von: Lyman C. Huff, Chicago, Ill., V. St. A., Spaltverfahren. Mineralöle werden in mehreren Stufen in der Dampfphase in Erhitzerschlangen mit angeschlossener Abscheidekammer für polymerisierte Prodd. gespalten, u. die gesammelten polymerisierten Prodd. in die letzte Abscheidekammer eingeführt u. hier zusammen mit den dampfförmigen Spaltprodd. unter Entspannung einer Nachverdampfung unterworfen, worauf die Dämpfe wie üblich fraktioniert werden. Rücklauföl aus einer 1. Fraktionierzone geht in die 1. Spaltzone, das aus einer 2. Fraktionierzone in die Spaltprodd. der 2. Spaltzone zurück. (A. P. 2063 505 vom 30/1. 1928, ausg. 8/12. 1936.)

Universal Oil Products Co., übert. von: Jacque C. Morrell, Chicago, Ill., V. St. A., Aufarbeiten von Spaltrückständen auf Asphalt. Die in Rk.-Kammern von Spaltanlagen anfallenden Rückstände werden unter Entspannung einer Nachverdampfung unterworfen, die hierbei entweichenden Dämpfe abgezogen u. der verbleibende Rückstand wird einer erneuten Erhitzung in einer gesonderten Zone unterworfen u. darauf in die oben genannte Verdampfungszone zurückgeleitet, bis er asphaltartige Konsistenz erhält. Die Verdampfung kann gegebenenfalls noch durch Einleiten von Gasen unterstützt werden. (Can. P. 357 800 vom 22/3. 1935, ausg. 12/5. 1936.)

Universal Oil Products Co., übert. von: Jacque C. Morrell, Chicago, Ill., V. St. A., Raffination von Spallprodukten. Diese werden in der Dampfphase mit Dampf u. NH<sub>3</sub> in Ggw. von geschm. Alkalimetall unter Bedingungen behandelt, bei

denen das NH<sub>3</sub> mit dem Alkalimetall reagiert. (Can. P. 357 801 vom 22/3. 1935, ausg. 12/5. 1936.)

J. SCHMIDT.

Universal Oil Products Co., übert. von: Jacque C. Morrell, Chicago, Ill., V. St. A., Spaltverfahren für Kohle-Ölgemische. Rohöl oder ein Rückstandsöl wird mit Kohle etwa im Verhältnis 70:30 vermischt u. in einer Verkokungszone verkokt. Die entweichenden Dämpfe werden unter Entspannung teilweise verdampft, die Dämpfe fraktioniert, wobei Bzn. u. ein Rücklaufkondensat gewonnen werden. Dieses wird bei etwa 480—535° u. etwa 7—56 at gespalten u. die Spaltprodd. hieraus werden in die Verkokungszone, in der etwa 25 at u. 535° aufrecht erhalten werden, eingeleitet. Das bei der Verdampfung der fl. Spaltprodd. aus der Verkokungszone anfallende Rückstandsöl wird dem Frischöl zugesetzt, oder dieses wird in die Verdampfungszone eingeleitet, so daß nur Rückstandsöl zum Anteigen der zu verkokenden Kohle verwendet wird. (A. P. 2057 631 vom 25/4. 1935, ausg. 13/10. 1936.) J. Schmidt.

Universal Oil Products Co., übert. von: Jacque C. Morell, Chicago, Ill., V. St. A., Stabilisieren von Benzin. Man kann die Harzbldg. bes. bei Spaltbenzin zurückdrängen, wenn man dem Bzn. Phthalsäure oder deren Salze, Amino- u. Amidoderivv., Phthalsäureanhydrid oder Phthalide in Mengen von etwa 2°/<sub>0</sub> zusetzt. (A. P. 2 063 516. vom 11/11. 1929, ausg. 8/12. 1936.)

BEIERSDORF.

2063 516 vom 11/11. 1929, ausg. 8/12. 1936.)

Standard Oil Co., übert. von: John P. Smoots, Cleveland, O., Verhinderung der Harzbildung in Spaltbenzinen. Man setzt dem Bzn. eine Mischung aus einer aromat. Hydroxylverb., wie Brenzcatechin, α-Naphthol, Pyrogallol, Anthragallol, mit einem einkernigen aromat. Amin, wie Anlin, o-Toluidin, Dimethylanilin in Mengen von 0,0004—0,5% au. Die genannten Stoffe werden zweckmäßig vorher in Ä., A., CH<sub>3</sub>OH oder Bzl. gelöst. (A. P. 2065 249 vom 23/8. 1929, ausg. 22/12. 1936.) BEIERSDORF.

oder Bzl. gelöst. (A. P. 2 065 249 vom 23/8. 1929, ausg. 22/12. 1936.) Beiersdorf.

Charles P. Wilson Jr., Houston, Tex., V. St. A., Herstellung von öllöslichen mehrwertigen Phenolen. Mehrwertige Phenole, z. B. Pyrogallol (I) oder Hydrochinon, sowie Aminophenole werden in Ggw. von Eisessig u. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Olefinen oder Terpenen ungesätt. Charakters, z. B. Terpentin (II), zu öllösl. Prodd. kondensiert, die die Harzbldg. in Motortreibstoffen verhindern. — Z. B. werden 5 gepulvertes I, die Eisessig, 1 einer 50% jeg. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 10 eines gecrackten Mineralödestillats unter Rühren u. Rückfluß gekocht. Innerhalb von 2 Stdn. werden allmählich noch 75 des geerackten Destillats zugesetzt. Dann wird in O<sub>2</sub>-freier Atmosphäre abgekühlt u. mit 0,1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durchgerührt, worauf die Ölschicht abgezogen u. nochmals mit 0,1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durchgerührt u. wieder abgezogen wird. Die Kondensation von I mit II vollzieht sich analog bei ca. 90% (A. P. 2 052 858 vom 17/12. 1930, ausg. 1/9. 1936.) EBEN.

Louis E. Levi, Milwaukee, V. St. A., Motorbrennstoff. Man kann die Verbrennigt.

Louis E. Levi, Milwaukee, V. St. A., Motorbrennstoff. Man kann die Verbrennung von Bzn. verbessern, wenn man ihm eine Lsg. von Dinitrobenzol in Methylformiat zusetzt. An Stelle von Methylformiat kann man auch ein Oxalat verwenden; auch kann man der Lsg. Aldehyde, wie Acetaldehyd, Furfuraldehyd oder Benzaldehyd, oder Carbonsäuren, wie Bernstein- oder Benzoesäure zugeben. (A. P. 2062 463 vom 22/1. 1934, ausg. 1/12. 1936.)

Luigi Tanfani, Rom, Motorbrennstoff, bestehend aus einer Mischung von 43 bis 50% Methylalkohol u. 57—50% Bzl., dem 1—3% Cyclohexanol oder Methylcyclohexanol zugesetzt sind. (It. P. 330 711 vom 21/5. 1935.)

Beiersborf.

Tito Brunetti, Florenz, Motorbrennstoff. Man gibt dem Treibstoff einen Zusatz von Schmieröl in Mengen von weniger als 10/0. (It. P. 323 759 vom 24/9. 1934.) BEIERS.

Kurt Zube, Paul I. Möller und Heinrich Strnad, Wien, Betrieb von Brennkraftmaschinen mittels Schwerölen. Die Schweröle werden unter Zusatz von W.-Dampf u. unter Einw. von in koll. Zustand befindlichen Katalysatoren (AlCl<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, Pd, Pt, Cu, Fe u. dgl.) in brennbare Gase umgewandelt. Man kann so verfahren, daß man den in koll. Zustand befindlichen Katalysator unmittelbar oder mit Hilfe eines Dispersionsmittels (Ä., A., CH<sub>4</sub>, Erdöl u. dgl.) mit dem Brennstoff mischt oder das den Katalysator enthaltende Dispersionsmittel dem Brennstoff beim Betrieb intermittierend, z. B. tropfenweise, zusetzt. Auch kann man den Katalysator dem zu verdampfenden W. zusetzen oder mit dem W.-Dampf direkt in den Motor einführen. Um den Katalysator in koll. Form überzuführen, kann man ihn in W. vor dessen Verdampfung durch oscillator. elektr. Entladungen in extrem kleine Teilchen zerstäuben oder man setzt ihn der Einw. des elektr. Lichtbogens aus. (Oe. P. 148 333 vom 28/3. 1936, ausg. 11/1. 1937.)

Pietro Bozzoni, Giovanni Scrinzi, Varone b. Riva, und Giovanni Simonetti, Trient, Hartspiritus. Man erwärmt eine Mischung von 9,5 kg A., 0,3 kg Stearin u.

0,3 kg Natronlauge im W.-Bad bis auf 65° u. gibt dann je 0,05 kg Natriumsilicat u. Terpentin u. gegebenenfalls etwas Farbstoff zu. (It. P. 326 653 vom 17/7. 1933.)

Tide Water Oil Co., New York, N. Y., übert. von: Dwight P. Bailey, Bayonne, Robert Battie, Plainfield, und Walter S. Tyler jr., Elizabeth, N. J., V. St. A., Entparaffinieren von Mineralölen. Diese werden mit einem Lösungsm., wie Prpoan, verd., gekühlt, mit einer Filterhilfe versetzt u. das ausgeschiedene Paraffin wird in einem kontinuierlich arbeitenden Drehfilter unter Kühlung mit einem unter hohem Druck stehenden Gas filtriert, wobei so gearbeitet wird, daß ein fester leicht zerbröckelnder Kuchen aus Paraffin u. Filterhilfe anfällt. Dieser Kuchen fällt vom Filter direkt in einen Behälter, in dem er mit warmem Lösungsm. zu einem Schlamm angerührt wird u. so aus den Filtriervorr. entfernt werden kann. Dieser Schlamm wird darauf weiter mit heißem Lösungsm. versetzt, so daß alles Paraffin gelöst wird. Die durch Filtration abgetrennte Filterhilfe geht darauf in den Prozeß zurück. (A. P. 2058 944 vom 31/8. 1932, ausg. 27/10. 1936.)

Sun Oil Co., Philadelphia, Pa., übert. von: Daniel B. Banks, Upper Darby, Pa., und Paul D. Barton, Scarsdale, N. Y., V. St. A., Entparaffinieren von Mineralölen. Mineralöle werden mit Propan verd. u. zwecks Abscheidung des Paraffins gekühlt. Das Paraffin wird durch Filtration in einem Drehfilter entfernt, wobei die Öllsg. bei der Zuführung zum Filter etwa unter dem Dampfdruck des Propans bei der Filtriertemp. stehen soll. Auf der Saugseite des Filters wird ein Druck < 1 at u. in der Waschu. Trockenzone ein Druck > 1 at aufrecht erhalten. (A. P. 2059 166 vom 29/6. 1934, ausg. 27/10. 1936.)

Indian Refining Co., Lawrence, Ill., übert. von: Francis X. Govers, Vincennes, Ind., V. St. A., Entparaffinieren von Mineralölen. Als Lösungsm. für die Entparaffinierung von Mineralölen wird ein Gemisch aus 25—50% Methyläthylketon u. 75—50% Toluol (Xylol, Cumol) verwendet. (A. P. 2060 805 vom 20/2. 1934, ausg. 17/11. 1936.)

Indian Refining Co., Lawrenceville, Ill., übert. von: Francis X. Govers, Vincennes, Ind., V. St. A., Entparaffinieren von Mineralölen. Um aus Mineralölen Schmieröle mit sehr tiefen Stockpunkten herzustellen, ist es erforderlich, daß das zur Entparaffinierung zu verwendende Lösungsm. bei der Entparaffinierungstemp. keine fl. Phase aus dem Öl abtrennt. Es wird daher als Lösungsm. an Stelle des bekannten Gemisches aus 35% Aceton u. 65% Bzl. ein solches aus etwa 35% Aceton, 52% Bzl. u. 10—15% Toluol verwendet. (A. P. 2061541 vom 24/10. 1934, ausg. 17/11. 1936. F. Prior. 8/5. 1934.)

Union Oil Co. of California, Los Angeles, übert. von: David R. Merrill, Long Beach, Cal., V. St. A., Entparaffinieren von Mineralölen. Mineralöl wird mit Propan als Lösungsm. entparaffiniert, wobei die Abkühlung stufenweise derart vorgenommen wird, daß durch die stufenweise Entspannung des über der Lsg. vorhandenen Propandruckes gleichzeitig die Beförderung der Lsg. von Kühlstufe zu Kühlstufe erfolgt. (A. P. 2060 517 vom 22/5. 1934, ausg. 10/11. 1936.)

J. SCHMIDT.

De Laval Separator Co., New York, N. Y., übert. von: George J. Strezynski, Poughkeepsie, N. Y., V. St. A., und Walter Kronasser, Graz, Österreich, Entparaffinieren von Mineralölen. Mineralöle werden unter Zusatz von nur wenig Verdünnungsmittel unter lebhaftem Rühren geükhlt u. darauf mit Säure u. kaltem Lösungsm. versetzt. Paraffin u. ausgeschiedener Säureschlamm werden darauf gemeinsam durch Zentrifugieren abgetrennt. (Can. P. 357770 vom 20/10 1934, ausg. 12/5. 1936.)

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, Herstellung von Schmierölen durch Entparaffinieren von Mineralölen. Bei der Entparaffinierung von Mineralölen mit bei n. Temp. gasförmigen Lösungsmitteln werden nur Schmieröle mit mäßigen Viscositätseigg. erhalten. Es werden daher zur Paraffinabscheidung Lösungsmittelgemische aus einem selektiv wirkenden Bestandteil, wie Pyridin, Ketone, Aldehyde, Ester, Alkohole, fl. SO<sub>2</sub> u. einem Bestandteil, der bei den anzuwendenden tiefen Entparaffinierungstempp. noch fl. ist, wie Toluol, techn. Bzl., Trichloräthylen, Äthylenchlorid, Leichtbenzin, verwendet. Z. B. wird bei Behandlung eines Midcontinentrohöles mit einem Bzl.-Acetongemisch zunächst ein Raffinat mit einem Stockpunkt von —15° hergestellt, das dann weiter mit einem Toluol-Acetongemisch bei —65° erneut behandelt wird. Hierbei wird ein fester Anteil abgetrennt, der einen Stock-

punkt von 5° u. einen Viscositätsindex von 98 aufweist. (F. P. 805 512 vom 27/4. 1936, ausg. 21/11. 1936. Holl. Prior. 6/7. 1935.)

J. Schmidt.

Viker Vegyipari és Kereskedelmi K. F. T., übert. von: T. Téri, Budapest, Raffinieren von Mineralölschmiermitteln. Mineralölschmiermitteldestillate, die einer  $H_2SO_3$ -Behandlung bereits unterworfen waren, werden mit großoberflächigen Adsorptionsmitteln, wie Hydrosilicate, akt. C, u. KW-stoffraktionen, die einen niedrigeren Kp. als das Schmieröl (I) besitzen, wie Petroleum, Gasöl, bis zum Kp. des I unter Durchleiten von überhitztem W.-Dampf oder anderer inerter Gase erhitzt. Das zu reinigende Öl wird dadurch stetig in Bewegung gehalten. Nach dem Abkühlen auf  $100^\circ$  niedrigere Temp., wobei die Luft ausgeschlossen bleibt, wird abfiltriert. Bei der Gewinnung der Schmiermittelfraktion kann man niedriger sd. Fraktionen mitkondensieren. (Ung. P. 115 437 vom 26/6. 1935, ausg. 1/12. 1936.)

Pennsylvania Petroleum Research Corp., übert. von: Wilbert B. McCluer und Merrell R. Fenske, State College, Pa., Raffination von Schmierölfraktionen. Um diese, insbesondere solche aus pennsylvan. Ölen, hinsichtlich ihrer Farbe, ihres Kokstestes u. auch ihrer Viscositätseigg. zu verbessern, werden sie mit Methylsalicylat oder Benzylacetat gegebenenfalls unter Verdünnen mit Kerosin extrahiert. (A. PP. 2 047 380 vom 18/4. 1934 u. 2 047 363 vom 13/4. 1934, beide ausg. 14/7. 1936.)

J. Schmidt.

Euphalt G. m. h. H., Deutschland, Herstellung flüssiger Straβenbaumassen. Feste oder halbfeste Bitumina werden mit einer aus Teerdestillationsrückständen (I) u. Alkoholen oder in W. lösl. Ketonen bestehenden M. vermischt u. dadurch verflüssigt. Letztere sollen nicht mehr als 20% der I betragen. Die I werden aus Teeren erhalten, denen die bei 200—240° sd. Öle durch Dest. abgetrieben sind. (F. P. 805 556 vom 29/4. 1936, ausg. 24/11. 1936.)

N.V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, Herstellung von bituminösen Ölen für Straßenbauzwecke. Ein bituminöses Öl, welches durch Lösen von Bitumen in einem geeigneten Lösungsm., wie Mineralöl, erhalten ist, wird mit etwa 1% eines Schwermetallsalzes einer organ. Säure von hohem Mol.-Gew., z. B. mit Fe-Stearat, vermischt. (F. P. 806 932 vom 28/5. 1936, ausg. 29/12. 1936. Holl. Prior. 7/6. 1935.)

Arthur Evelyn Lissaman, Hong Kong, Bituminöse Masse für Straßenbauzwecke, bestehend aus einem Gemisch aus 1 (Teil) ungereinigtem, bei etwa 250° F entwässertem Gasteer u. 2 Bitumen. (E. P. 455 592 vom 8/6. 1936, ausg. 19/11. 1936.) HOFFMANN.

N. V. De Bataafsche Petroleum Mij., Haag, Dichtmachen oder Verfestigen durchlässiger oder loser Bodenschichten oder Grundmassen und Dichtmachen poröser Mauerwerke und anderer steiniger Massen durch Tränken mit wss. Dispersionen bituminöser Stoffe, dad. gek., daß 1. man in den zu behandelnden Boden oder in die M. ein vorher hergestelltes Gemisch einer zweckentsprechend stabilisierten, feindispersen wss. Dispersion bituminöser Stoffe mit feinverteilten Füllstoffen eindringen läßt u. an der gewünschten Stelle zur Koagulation bringt. — 2. Die der Bitumendispersion zugesetzten feinverteilten Stoffe Substanzen mit koll. Eigg. sind, bes. koll. Tonarten, koll. wasserlösl. Hydroxyde mehrwertiger Metalle oder koll. oder peptisierte organ. Stoffe, wie Gelatine, Leim, Humus oder Humussäure enthaltende Stoffe, Polysaccharide u. dgl. Zum Füllen verhältnismäßig weiter Zwischenräume, Höhlen oder Risse wird z.B. ein Gemisch einer Bitumendispersion mit nichtkoll. Füllstoffen, wie Zement, Kalk, Kalksteinpulver, Ton, feiner Sand, Microasbest, Kieselgur Traß, Schieferpulver oder Kohlenstaub, verwendet. Die zu dichtenden Gegenstände können auch zunächst mit einem Gemisch von Bitumendispersion u. feinverteilten nicht koll. Füllstoffen u. darauf mit einer verd. oder nicht verd. Bitumendispersion ohne solche Füllstoffe behandelt werden. — Eine 60% ig. Bitumendispersion wird durch Dispergieren von Erdöldest.-Bitumen von Penetration 200 bei 25° in einer 0,5°/eig, Seifenlsg. hergestellt, unter Zusatz von 1º/0 Casein (berechnet auf das Gewicht des Bitumens) zur Stabilisierung. Diese Dispersion wird unmittelbar vor ihrer Anwendung mit 70 Gewichts-% einer 50% ig. Zementmilch u. 2% Bentonit (berechnet auf den Zement) gemischt. Das Gemisch wird mit Rohren in den Boden eingeführt, wo es langsam erstarrt. Auf diese Weise wird wasserdurchlässiger Kieselboden wasserdicht. Vgl. It. P. 313 188; C. 1936. I. 4651 u. F. P. 798 966; C. 1936. II. 3041. (Oe. P. 148 209 vom 16/5. 1935, ausg. 28/12. 1936. Holl. Priorr. 14/6. 1934 u. 23/1. 1935.)

Peter Mayo, Evanston, Ill., V. St. A., Überzugsmasse für Tennisplätze, bestehend aus einem Gemisch aus 50—80°/<sub>0</sub> Harz, 10—30°/<sub>0</sub> eines trocknenden Öles, z. B. ge-

XIX. 1.

kochtem Leinöl, u. 10—20% eines Petrolöles von 20—40° Bé. (A. P. 2058 335 vom 6/8. 1934, ausg. 20/10. 1936.)

HOFFMANN.

## XX. Sprengstoffe. Zündwaren. Gasschutz.

Henri Muraour, Spektraluntersuchung der Detonation im Vakuum von zur Zündung benutzten Explosivstoffen. Spektralanalyt. wurde die Detonation im Vakuum von den folgenden Explosivstoffen untersucht: 1. Bleiazid, 2. Silberazid, 3. Silberfulminat 4. Mercuroazid, 5. Mercuriazid, 6. eines Gemisches von Quecksilberfulminat u. Diazometanitranilinperchlorat u. 7. eines Gemisches von Bleiazid u. Calciumazid. Aus den erhaltenen Spektren lassen sich Rückschlüsse ziehen über den Grad der Anregung des freien Metallatoms im Moment der Explosion u. über den Detonationsmechanismus der Explosivkörper. (J. Physique Radium [7] 7. 411—16. Okt. 1936. Paris, Labor. Central des Poudres.)

Paul Laffitte und André Parisot, Über den Einfluß der Detonationsgeschwindigkeit eines Explosivstoffes auf die Geschwindigkeit der Stoßwelle. Es wurde chronophotograph. untersucht die Detonationsgeschwindigkeit u. die Anfangsgeschwindigkeit einer ebenen Stoßwelle, die sich im Inneren eines Glasrohres u. oberhalb der Explosivsäule fortbewegt. Untersucht wurden die Detonationen von Pikrinsäure, cycl. Trimethylentrinitramin (Hexogen), Tetranitropentaerythrit (Penthrit) u. Dynamit. Es wurde gefunden, daß sowohl die Geschwindigkeit der Explosionswelle, wie die der Stoßwelle mit der D. der Ladung wächst. Bei dem Penthrit u. Dynamit geht sie durch ein Maximum. Bei dem Penthrit tritt die maximale Geschwindigkeit der Stoßwelle auf bei einer Ladungsdichte, die größer ist als die, für die die Detonationswelle ihr Maximum erreicht. Bei Dynamit liegen die Verhältnisse umgekehrt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 204. 179—81. 18/1. 1937.)

Henri Muraour und André Langevin, Untersuchung der Lichterscheinungen, die bei der Detonation einiger zur Zündung benutzter Explosivstoffe im Vakuum oder in der Luft auftreten. Mittels einer photograph. Meth. u. zwar unter Benutzung einer rotierenden Trommel, auf der sich photograph. Papier befand, wurde die Leuchterscheinung untersucht, die bei der Detonation von Bleiazid, Silberazid, Quecksilber azid u. Diazometanitanilinperchlorat auftritt, u. zwar bei der Detonation im Vakuum u. in der Luft. Bei der Detonation in Luft ist die Lichterscheinung sehr kurz u. außerdem tritt nach der Detonation Entflammung der Verbrennungsgase ein. Bei der Detonation im Vakuum in einem zylindr. Gefäß tritt eine leuchtende Kondensation auf, die sich bei Bleiazid mit 740 m/sec, bei Silberazid mit 745 m/sec, bei Quecksilberazid mit 630 m u. bei dem Perchlorat mit 1000 m/sec fortpflanzt. (J. Physique Radium [7] 7. 417—19. Okt. 1936. Paris, Labor. de l'Ecole de Physique et Chimie.) GOTTFRIED.

Jan Bečka, Nachweis von Kampfgasen. Über die Methoden des Nachw. von Kampfgasen u. die Schutzmaßnahmen. (Plyn, Voda zdravotní Technika 16. 141—43. 1936.)

Zellstoffabrik Waldhof und August Noll, Deutschland, Nitrieren von Cellulose. Cellulose, z. B. 5 kg Baumwollinters, wird mit Nitriersäuregemisch (95 kg aus 60% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 25 HNO<sub>3</sub> u. 15 W. bestehend) unter Zugabe von 3 l HCl (D. 1,19) nitriert. Die Ggw. von Cl<sub>2</sub> führt zu niedrig viscosen Nitrocellulosen, die etwa 10,9% N<sub>2</sub> enthalten u. eine relative Viscosität von 90 gegenüber derjenigen von Aceton = 1 besitzen, außerdem von fast weißer Farbe sind, ähnlich den Nitrocellulosen, die aus entharzten Ausgangsstoffen hergestellt wurden. (F. P. 806 120 vom 8/5. 1936, ausg. 8/12. 1936. D. Prior. 11/6. 1935.)

Państwowa Wytwórnia Prochu, Pionki, Polen (Erfinder: Tadeusz Wesołowski und Jerzy Kardaszewicz), Stabilisierung von Nitrostärke in saurem Mittel, dad. gek., daß man das Rohprod. mehrere Stdn. in W. mit einem Zusatz von 0,5—10°/<sub>0</sub> Bisulfit oder anderen sauren Salzen erhitzt, die Spuren der zurückgebliebenen Säure mit Alkalicarbonat neutralisiert u. zuletzt in reinem W. kocht. Das Prod. konnte 5 Stdn. lang Tempp. bis etwa 134,5° ertragen, ohne zu explodieren, u. entfärbte Methylviolettpapier nicht vor Ablauf 1 Stde. (Poln. P. 22 623 vom 21/11. 1934, ausg. 10/3. 1936.) KAUTZ.

Safety Torpedo Corp., St. Louis, Mo., übert. von: Louie A. Sherman, Florissant, Mo., V. St. A., Sprengstoff, bestehend aus einem Gemisch von KClO<sub>3</sub>, fein verteiltem faserigem C-Träger, gekörntem Reibmaterial u. Nitrocellulose. 8 (Teile) Chlorat werden mit 1 C-Träger unter Anfeuchten innig gemischt, dann 8 Sand in feuchtem

Zustand hinzugefügt u. schließlich eine Mischung einer Lsg. von Nitrocellulose in Butyl/Äthylacetat u. Harz in A. hinzugegeben. Die homogene M. wird dann in Stücke oder Tabletten geformt u. bei 150° F nicht übersteigenden Tempp. getrocknet. Diese laut knallende M. eignet sich bes. zu Warn- u. Signalzwecken bei der Eisenbahn in Form von Spurtorpedos. (A. P. 2061854 vom 20/4. 1936, ausg. 24/11. 1936.) Holz.

Atlas Powder Co., Wilmington, Del., übert. von: Millard Brandt, Tamaqua, Pa., V. St. A., Hülle für Sprengstoffe, bestehend aus Al oder Al-Legierungen, deren Innenseite gegen den ehem. Angriff der Sprengstoffe (Schwarzpulver, Dynamite) durch eine Faserstoffschicht (Papier), die mittels Wachsen, Lacken, Leimen, Schellack, Teer, Asphalt, Gummi, Harzen, Latex oder Silicaten angeklebt ist, geschützt ist. Diese Hülle schützt den Sprengstoff vor dem schädlichen Einfl. von Wärme- oder Lichtstrahlen u. der Feuchtigkeit. (A. P. 2061558 vom 1/7. 1933, ausg. 24/11. 1936.)

Philippe André Crozier, Frankreich, Wiederbeleben von aktiver Kohle, die mit flüchtigen Giftstoffen beladen ist. Die erschöpfte akt. Kohle wird in einer Lsg. einer Alkali- oder Erdalkaliverb., z. B. Sodalsg., verteilt u. so hoch erhitzt, daß die Giftstoffe zerstört werden. Hierauf wird die Kohle gewaschen u. getrocknet. Das Verf. eignet sich bes. zur Wiederbelebung von mit Kampfgasen beladener akt. Kohle auf Kriegsschiffen, weil kein größerer Vorrat an dieser mitgeführt zu werden braucht. Es ist ferner auch anwendbar zur Wiederbelebung für andere Zwecke verwendeter akt. Kohlen, da diese hierdurch keine Verminderung ihrer Aufnahmefähigkeit erleiden. (F. PP. 806 026 vom 29/8. 1935, ausg. 5/12. 1936 u. 805 997 vom 29/8.1935, ausg. 4/12. 1936.)

## XXIV. Photographie.

F. L. Burmisstrow, Adsorptionsphotographic. (Vgl. 1936. II. 2844.) (Opt.-mechan. Ind. [russ.: Optiko-mechanitscheskaja Promyschlennost] 6. Nr. 1. 19. Jan. 1936.)

W. Jaschtold-Goworko, Optische Sensibilisierung und sowjetrussische Sensibilisatoren. Überblick über die in der UdSSR erhältlichen Sensibilisatoren [Erythrosin, Orthochrom T, Pinacyanol, Pinachrom, Pinaverdol, Pinaflavol, Kryptocyanin, Neocyanin] u. Vorschriften zu ihrer Anwendung als Badesensibilisatoren. (Sowjet-Photo [russ.: Ssowjetskoje Photo] 1936. Nr. 7, 31—37.)

Carlo Gastaldi und Emilia Princivalle, Photochemische Sensibilisatoren. II. Mitt. (I. vgl. La Ricerca Scientifica 1 [1934]. 258.) Vff. berichten über neue photograph. Sensibilisatoren, die sich vom Pyrazin ableiten. Die Halogenalkylate des 2,5-Dimethyl-6-oxypyyrazins u. des 1,2,3-Trimethyl-6-oxypyyrazins werden mit Orthoameisensäureäthylester in Ggw. von Essigsäureanhydrid kondensiert. — Jodmethylat des 1,2,5-Trimethyl-6-oxo-1,6-dihydropyrazins (vgl. C. 1929. I. 658). Jodmethylat des 2,5-Dimethyl-6-oxo-1,6-dihydropyrazins, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>J, orangegelbe Prismen, F. 248°. Chlormethylat des 1,2,5-Trimethyl-6-oxo-1,6-dihydropyrazins (vgl. C. 1930. I. 1155). Chlormethylat des 2,5-Dimethyl-6-oxo-1,6-dihydropyrazins, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>Cl, farblose oder schwach violette Nadeln, Zers., ohne zu schmelzen. Brommethylat des 2,5-Dimethyl-6-oxo-1,6-dihydropyrazins, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>Br, schwach grün gefärbte Nadeln, F. 250°. Brommethylat des 1,2,5-Trimethyl-6-oxo-1,6-dihydropyrazins, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>J, orangerote Prismen, F. 230°. Bromäthylat des 2,5-Dimethyl-6-oxo-1,6-dihydropyrazins, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>Br, schwach gelb gefärbte Nadeln, F. 250°. Folgende Farbstoffe wurden durch Kondensation der genannten Verbb. mit Orthoameisensäureäthylester dargestellt: Jodid des 3,3'-Dioxo-1,4,5,1',4',5'-hexamethylstreptomonovinylen-2,2'-pyrazincyanins, C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>J (I), grüne Blättchen, F. 280°. Jodid des 3,3'-Dioxo-1,5,1',5'-tetramethylstreptomonovinylen-2,2'-pyrazincyanins, C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>J, grüne Blättchen, F. 262°. Chlorid des 3,3'-Dioxo-1,5,1',5'-tetramethylstreptomonovinylen-2,2'-pyrazincyanins, C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>J, grüne Blättchen, F. 262°. Chlorid des 3,3'-Dioxo-1,5,1',5'-tetramethylstreptomonovinylen-2,2'-pyrazincyanins, C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub></sub>

1,4,5,1',4',5'-hexamethylstreptomonovinylen-2,2'-pyrazincyanins,  $C_{17}H_{23}O_2N_4Br$ , grüne Nädelchen, F. 275°. Bromid des 3,3'-Dioxo-1,5,1',5'-tetramethylstreptomonovinylen-2,2'-

pyrazincyanins, C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Br, grüne Prismen, F. 280°. Jodid des 3,3'-Dioxo-1,1'-diäthyl-5,5'-dimethylstreptomonovinylen-2,2'-pyrazincyanins, C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>J, grüne Nadeln, F. 272°. Bromid des 3,3'-Dioxo-1,1'-diäthyl-5,5'-dimethylstreptomonovinylen-2,2'-pyrazincyanins, C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Br, blaugrüne Nadeln, F. 265°. (Ann. Chim. applicata 26. 450—55. Okt. 1936. Sassari, Univ.)

Deutsche Maizena Gesellschaft m. b. G., Hamburg (Erfinder: Benno Bochskandl, Hamburg), Bindemittel für photographische Emulsionen, bestehend aus einer Mischung von gießfähiger, filmbildender, bes. mittels alkal. Natriumhypochloritlsg. aufgeschlossener Stärke mit Gelatine u. einem Geh. an Härtungsmittel, z. B. Chromalaun. 2. Herst. des Bindemittels nach Anspruch 1 dad. gek., daß man zunächst die aufgeschlossene, filmbildende Stärke mit W. verkocht, die Mischung noch heiß mit dem Härtungsmittel, beispielsweise Chromalaun, versetzt u. dann in die etwas abgekühlte M. die Gelatinelsg. zufügt. (D. R. P. 637 865 Kl. 57b vom 29/1. 1933, ausg. 5/11. 1936.)

Agfa Ansco Corp., Binghamton, N. Y., V. St. A., übert. von: Wilhelm Schneider, Dessau, Sensibilisierung photographischer Halogensilberemulsionen. Man verwendet Carbocyanine nachstehender Zusammensetzung.

$$Y = C < \frac{R_1}{R_1}, O, S, Se \qquad R_1 = Alkyl, Aryl$$

$$R_2 = Vinylen, Phenylen, Naphthylen$$

$$X = Anion$$

Die Farbstoffe sensibilisieren panchromat. gegebenenfalls bis zu 720 m $\mu$ . Lediglich die entsprechenden Oxocarbocyanine nur bis zu 570 m $\mu$ . (A. P. 2060 383 vom 16/3. 1933, ausg. 10/11. 1936. D. Prior. 18/3. 1932.)

John David Kendall, England, Sensibilisieren photographischer Halogensilberemulsionen. In die Emulsion wird eine organ. N-Verb., z. B. eine Cyanin- oder Pinaflavolbase, eingebracht, welche frei von 5-wertigen N-Atomen ist, jedoch zwei 3-wertige N-Atome enthält, die durch eine geschlossene Kette aus einer ungeraden Zahl von C-Atomen aneinander angeschlossen sind, die abwechselnd durch eine einfache Bindung verbunden sind. Die Verb. enthält wenigstens ein Syst.: —N=(C)<sub>2</sub>n-1N<. Geeignete Verbb. sind z. B. Dibenzothiazolyl-1,1'-formamidin (I), 1-p-Dimethylaminostyryl-benzothiazol (II), 2-Methylhydrobenzothiazolydenchinaldin (III), 1,3,3-Trimethylindolinen-

2',1'-äthylidenchinaldin (IV). (F. P. 806 298 vom 8/5. 1936, ausg. 11/12. 1936. E. Prior. 8/5. 1935. E. PP. 456 362, 456 419 vom 8/5. 1935, ausg. 3/12. 1936.) GROTE.

Kalle & Co. A.-G. (Erfinder: Maximilian Paul Schmidt, Gottlieb von Poser und Georg Werner), Wiesbaden-Biebrich, Herstellung von Lichtbildern, dad. gek., daß man Diazoverbb., die bei der Lichtzers. Verbb. mit hohem Red.-Potential ergeben, vorzugsweise Aminodiazoverbb. mit Methoxy- oder Äthoxygruppen, verwendet u. die Schichten nach der Belichtung unter einer Vorlage auswäscht. Z. B. 15 (Teile) benzolsulfonsaures 4-Diazo-2,5-diäthoxy-1-aminobenzol mit 12 AgNO3, u. 5 Citronensäure in 250 W. lösen; mit der Lsg. bestrichenes Rohpapier liefert nach Belichten u. Wässern tiefschwarze Bilder, die 1 Min. in 3º/oig. Thiosulfatlsg. fixiert werden. (D. R. P. 640 233 Kl. 57b vom 4/8. 1935, ausg. 28/12. 1936. Zus. zu D. R. P. 601 676; C. 1934. 11. 4497.)