

Chemisches Zentralblatt.

1934 Band I.

Nr. 3.

17. Januar.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

C. J. Gorter und A. J. Rutgers, *Das System der Elemente.* I. A. J. Rutgers, *Zum Vektormodell des freien Atoms.* Es werden die Tatsachen u. Erscheinungen beschrieben, die im histor. Verlauf der Entw. zu den heutigen Vorstellungen über den Bau der Atome geführt haben. (Chem. Weekbl. 30. 602—06. 16/9. 1933.) CLUSIUS.

C. J. Gorter und A. J. Rutgers, *Das System der Elemente.* II. C. J. Gorter, *Bemerkungen zum periodischen System.* (I. vgl. vorst. Ref.) Es wird eine auf physikal. Gesichtspunkte beschränkte Übersicht über die Vorstellungen gegeben, die bei der Aufstellung des period. Systems wertvolle Fingerzeige abgegeben haben. (Chem. Weekbl. 30. 632—35. 30/9. 1933.) CLUSIUS.

A. Schulze und H. Schulte Overberg, *Über eine polymorphe Umwandlung des Calciums.* Das Verh. der therm. Ausdehnung u. des elektr. Widerstandes, sowie das Auftreten einer erheblichen Wärmetönung deutet auf eine polymorphe Umwandlung des Ca zwischen 430 u. 450° hin. Vff. verwandten für ihre Unters. ein techn., mittels Elektrolyse dargestelltes Ca mit einem Geh. von 95,4% Ca. Die Verunreinigungen bestanden im wesentlichen aus N₂ (ca. 1,7%), C, O₂ u. Fe, vielleicht auch Na u. K. Die Abhängigkeit der therm. Ausdehnung wie des Widerstandes von der Temp. wird unstetig zwischen 430—450°. Bei 430° tritt eine plötzliche Vol.-Kontraktion des Ca-Stabes ein, die kurz oberhalb 450° beendet ist. Bei Abkühlung reversibel. Längenänderung zwischen 430 u. 450° beträgt 0,6%/₁₀₀. Therm. Ausdehnungskoeff. β des Ca zwischen 0 u. 100°: $\beta = 27,1 \times 10^{-6}$. Der Temp.-Koeff. des elektr. Widerstandes ist in der oberhalb der Umwandlung beständigen β -Phase größer als in der α -Phase. Widerstandsverminderung beträgt 5,8%/₁₀₀. Die Widerstandsänderung ist bei fallender Temp. nicht ohne weiteres reversibel. Aus der Abkühlungskurve zwischen 450 u. 430° ist ersichtlich, daß die β -Phase eine kleinere spezif. Wärme besitzt als die α -Phase. Die Umwandlungswärme des Ca wird zu $2,3 \pm 0,3$ cal/g ermittelt. Die Umwandlung ist nicht auf die im Ca enthaltenen Verunreinigungen zurückzuführen. Der in der Widerstandskurve bei etwa 350° auftretende Knick ist, wie bei anderen Werkstoffen auch, auf Rekrystallisation des Ca zurückzuführen. Auffallend ist hier nur der große Einfluß der Rekrystallisation auf den elektr. Widerstand, der sich um nahezu 20% dabei vermindert. Spez. Widerstand des Ca bei 20°: $\sigma = 4,7 \times 10^{-6}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$). Temp.-Koeff. des Widerstandes zwischen 15 u. 25°: $\alpha = 3,2 \times 10^{-3}$. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 12. 633—35. 3/11. 1933. Physikal.-Techn. Reichsanst.) E. Ho.

A. Schulze, *Über die Untersuchung der angeblichen Allotropie des Aluminiums.* Zusammenfassender Bericht über die von verschiedenen Beobachtern ausgeführten elektr., therm. u. röntgenograph. Unters., die alle zu dem Ergebnis kommen, daß Al keinen Umwandlungspunkt besitzt. Im Fall von Al könnte es sich nur um allotrope Umwandlungen handeln. Unters. der Umwandlungserscheinungen in Metallen haben aber stets gezeigt, daß bei einer allotropen Umwandlung, die also von Gitteränderungen begleitet ist, regelmäßig ein Sprung in der Temp.-Eig.-Kurve auftritt, ganz im Gegensatz zu den magnet. Umwandlungen, bei denen besonders bei der Kurve der elektr. Eigg. nur eine Richtungsänderung feststellbar ist. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 12. 667—69. 17/11. 1933. Berlin-Charlottenburg.) GOLDBACH.

Otto Tiedemann, *Hat Aluminium einen Umwandlungspunkt?* (Vgl. vorst. Ref.) Die Unters. der Veränderlichkeit des elektr. Widerstandes u. anderer physikal. Eigg. des Al mit steigender u. fallender Temp. haben durchweg eine Stetigkeit der betreffenden Kurven erkennen lassen. Allgemein ist aus diesen Erscheinungen auf das Nichtvorhandensein einer zweiten Phase des Al geschlossen worden. Vf. zweifelt die Art der Beweisführung an u. hält an seinen früheren Ergebnissen fest, die für das Vorhandensein eines Umwandlungspunktes beim Al sprechen (D. R. P. 533674; C. 1931. II. 3089 u. C. 1928. I. 2654). Die Beweisführung setzt voraus, daß jede Umwandlung mindestens durch

eine Unstetigkeit der Temp.-Eig.-Kurve erkennbar sei. Umgekehrt sei die Stetigkeit ein Beweis dafür, daß eine Umwandlung nicht stattfindet. Die Erscheinungen, aus denen diese Erkenntnisse hergeleitet werden, prüft Vf. an Metallen mit zwei u. mehreren Zustandsarten (Ni, Co, Zn, Cd, Ag u. Cu). Dabei zeigt sich, daß die Grundlagen der Erforschung der Umwandlungsvorgänge in Metallen recht unzuverlässig sind u. daß eine Unstetigkeit einer Temp.-Eig.-Kurve nicht unbedingt von einer Umwandlung herzurühren braucht. Die Umkehrung dieser als unzuverlässig erkannten Schlußfolgerung hält der Vf. nicht für statthaft. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 12. 669—71. 17/11. 1933. Berlin.)

GOLDBACH.

K. Lark-Horovitz und **S. E. Madigan**, *Krystallisation polymorpher Substanzen*. Kub. ZnS (Zinkblende) wurde im Vakuum bei Temp. unterhalb des Umwandlungspunktes verdampft u. auf verschiedenen Oberflächen bei 20° niedergeschlagen. Der Nd. war kub. auf allen Oberflächen mit kub. Gitter (Cu, Al, Diamant u. a.) u. auf amorphen Flächen, ebenso auf reinem Zn, auf Glimmer u. Quarz. Auf ZnO wurde eine Mischung von kub. (überwiegend) u. hexagonalem ZnS niedergeschlagen. Dagegen wurde auf dem hexagonalen CdS fast reiner, hexagonaler Wurtzit gebildet. — Mit Wurtzidampf wurden im wesentlichen dieselben Ergebnisse erhalten: kub. Nd. auf kub. Oberflächen, hexagonaler Nd. auf hexagonalem ZnS . (Physic. Rev. [2] 44. 320. 15/8. 1933. Purdue Univ.)

SKALIKS.

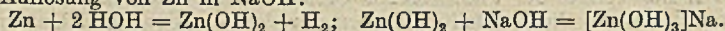
Gerhart Jander und **Hans Witzmann**, *Über amphotere Oxyhydrate, ihre höhermolekularen Verbindungen und deren Lösungen*. 21. Mitt. *Über Iso- und Heteropoly-molybdänsäuren, insbesondere die Phosphor-Molybdänsäuren*. (20. vgl. C. 1933. II. 3654.) Vff. setzen ihre Arbeitsreihe über amphotere Oxyhydrate fort, indem sie an Hand der 1-Phosphor-12-molybdänsäure die Bausteine, das Verh., die Bildungsweise u. die Aufbauprinzipien der Iso- u. Heteropolysäuren studieren. Aus den Vers. über das spezielle Diffusionsvermögen molybdänhaltiger Ionen in phosphorsäurefreien Alkalimolybdatslgg. verschiedener $[H^+]$ ergibt sich folgendes: Im alkal. u. neutralen Gebiet, von der $[H^+]$ 10^{-14} bis $10^{-6,5}$ existiert nur ein molybdänhaltiges Anion hohen Diffusionsvermögens u. niedrigen Mol.-Gew., das Anion der Monomolybdänsäure $H_2MoO_4 \cdot aq$, von der sich die Alkalimolybdate vom Typus $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ ableiten. Im Bereiche der $[H^+]$ $10^{-6,5}$ bis $10^{-5,5}$ erfolgt dann die Umwandlung der Monomolybdänsäureanionen zu Isopolysäureanionen, nämlich Hexamolybdänsäureanionen mit geringerem Diffusionsvermögen u. höherem Mol.-Gew. Diese Hexamolybdänsäureanionen sind stabil zwischen $[H^+]$ $10^{-5,5}$ u. $\sim 10^{-1,5}$. Von ihnen leiten sich die unter den Namen „Paramolybdate“ $Na_5[HM_6O_{21} \cdot aq]$, „Trimolybdate“ $Na_4[H_2Mo_6O_{21} \cdot aq]$ u. „Metamolybdate“ $Na_3[H_3Mo_6O_{21} \cdot aq]$ bekannten farblosen Salztypen ab. Um die $[H^+]$ $10^{-1,25}$ herum ist eine Dodekamolybdänsäure ($D_{10} \cdot z = 0,20$), die durch Aggregation — Kondensation — aus Hexamolybdänsäure entstanden ist, stabil. Ihr gehören als Salze die „Oktomolybdate“ $Na_3[H_7Mo_{12}O_{41} \cdot aq]$ an. Eine weitere Steigerung der $[H^+]$ führt über eine 24-fach aggregierte Isopolmolybdänsäure zum wl. „Molybdänsäurehydrat“, dessen Existenzgebiet bei $[H^+]$ $10^{-0,9}$ nahe dem isoelekt. Punkte liegt. Weitere Steigerung der $[H^+]$ führt zu l. Molybdänverb. Wird die Steigerung der $[H^+]$ von Alkalimolybdatslgg. durch $HClO_4$ in Ggw. einer sogenannten „Stammsäure“ (z. B. Phosphorsäure) vorgenommen, so ergeben sich die gleichen Aggregations- u. Kondensationserscheinungen bis zur Hexamolybdänsäure, wie ohne H_3PO_4 . Der Existenzbereich der Hexamolybdänsäureanionen ist aber hier noch breiter. Im stärker sauren Gebiet, in dem sonst schon weitere Kondensation u. endlich Fällungen von Molybdänsäurehydrat eintreten, ist noch Hexamolybdänsäure in Lsg., stabilisiert durch die Phosphorsäure. Die primär gebildete Hexamolybdänsäure vermag nun ihrerseits als Ganzes unter Verbrauch weiterer H-Ionen sekundär mit „Stammsäuren“, hier Phosphorsäure, zu leicht dissoziierenden „Heteropolysäuren“ zusammenzutreten. Doch reagiert immer nur ein Teil der Hexamolybdänsäureanionen auf diese Weise. Es besteht nämlich ein stark von der Acidität abhängendes Gleichgewicht zwischen Hexamolybdänsäure-, 1-Phosphor-2-hexamolybdänsäure- u. Molybdänylionen. Der Pyromolybdänsäuretyp ist ebenso wenig feststellbar wie der Pyrowolframsäuretyp. Die Resultate der Messungen des opt. Absorptionsvermögens sind ein weiterer Beweis für das aus den Diffusionsmessungen Abgeleitete. (Z. anorg. allg. Chem. 215. 310—20. 1/12. 1933. Göttingen, Anorgan. Abt. d. allg. chem. Univ.-Lab.) E. HOFFMANN.

R. Scholder und **H. Weber**, *Das amphotere Verhalten von Metallhydroxyden*. II. *Über Zinkate*. (I. vgl. C. 1933. I. 3041.) Vff. beschreiben 1. die Existenzbedingungen u. die Zus. der Natriumzinkate, 2. die Darst. der Erdalkaliezinkate u. beweisen 3. die

Richtigkeit der Konst.-Auffassung dieser Salze im Sinne WERNERS als Hydroxosalze durch Entwässerungsverss. — 1. Natriumzinkate: Aus einer Lsg. von 37 g NaOH, 37 ccm H₂O u. 15 g ZnO entsteht bei einer NaOH-Normalität von 9,1—18,4 bei größerer Verdünnung das Trihydrat, aus konz. Laugen wasserfreies Mononatriumtrihydroxozinkat. $[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2\text{Na} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bildet lange Nadeln oder Stäbchen, verliert über H₂SO₄ im Vakuum 3 Moll. H₂O. Wird obengenannte Lsg. mit festem NaOH versetzt u. erhitzt, dann entsteht innerhalb eines größeren Temp.-u. NaOH-Konz.-Bereichs wasserfreies Dinatriumtetrahydroxozinkat. Bei 0° wird Dihydrat $[\text{Zn}(\text{OH})_4]_2\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ erhalten. Ein höheres Na-Hydroxozinkat als das Tetrasalz bildet sich bei weiterem Laugenzusatz nicht, dagegen bilden sich dann Mischkristallverb. von $[\text{Zn}(\text{OH})_4]_2\text{Na}_2$ u. NaOH·H₂O bzw. bei Erhöhung der Zn-Konz. Mischkristalle von $[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2\text{Na}$ u. $[\text{Zn}(\text{OH})_2]_2\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Absol. A. von —17 bis —20° zers. nur Dinatriumzinkat. — 2. Bariumtetrahydroxozinkat $[\text{Zn}(\text{OH})_4]_2\text{Ba}$ 1 bzw. 5 H₂O: Zugabe von h. Barytislsg. zu h. Zinkatlsg., aus der von BaCO₃ filtrierten Lsg. scheidet sich bei 0 bzw. 10° das 5-Hydrat in langen dünnen Blättchen, bei 20° das 1-Hydrat in länglichen Prismen ab. Strontiumtetrahydroxozinkat 1-Hydrat: 90 g NaOH, 40 g ZnO, 66 g Sr(OH)₂·8 H₂O u. 120 ccm W. Krystallisation: erst Distrontiumzinkat, dann $[\text{Zn}(\text{OH})_4]_2\text{Sr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in langen Balken. Bariumhexahydroxozinkat $[\text{Zn}(\text{OH})_6]_2\text{Ba}_2$: 60 g NaOH, 15 g ZnO, 30 g Ba(OH)₂·8 H₂O u. 60 ccm W., vierkantige Prismen. Strontiumhexahydroxozinkat $[\text{Zn}(\text{OH})_6]_2\text{Sr}_2$: 160 g NaOH, 40 g ZnO, 66 g Sr(OH)₂·8 H₂O, 240 ccm W. — 3. Die Konst.-Auffassung der Zinkate als Hydroxosalze, des Zn(OH)₂ als Anhydrosäure folgt aus dem Verlauf der Entwässerung (1. Stufe: Abgabe von Hydratwasser, 2. Stufe: Zn(OH)₂ → ZnO, 3. Stufe: Eventuelle Entwässerung des 2. Metallhydroxyds z. B. Ba(OH)₂ → BaO). Als Folge der Formulierung der Zinkate als Hydroxosalze ist die Totalhydrolyse beim Verdünnen einer Zinkatls. durch folgende Gleichungen wieder zugeben:

$$[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2\text{Na} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Zn}(\text{OH})_2]_2\text{H} + \text{NaOH}; \quad [\text{Zn}(\text{OH})_3]_2\text{H} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$$

u. die Auflösung von Zn in NaOH:



(Vgl. auch C. 1933. II. 2365.) (Z. anorg. allg. Chem. 215. 355—68. 1/12. 1933. Halle a.S., Chem. Inst. d. Univ.)

E. HOFFMANN.

J. E. Verschaffelt, *Zur Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes durch Änderung der Menge.* (Vgl. auch POSTHUMUS, C. 1933. II. 191.) Die allgemeine LE CHATELIERsche Formulierung für die Beeinflussung eines Gasgleichgewichtes besagt, daß bei Zufügung eines Rk.-Teilnehmers das Gleichgewicht sich so verschiebt, daß der Zusatz verbraucht wird. Dieser Satz ist aber nur richtig, wenn isochor gearbeitet wird; bei konstantem Druck gibt es dagegen gewisse Konz., bei denen durch einen Zusatz eine Verminderung oder aber bei anderen Konz. eine Erhöhung des Partialdrucks des Zusatzes eintreten kann. (Naturwetensch. Tijdschr. 15. 146—48. 10/10. 1933. Gent, Univ.)

CLUSIUS.

G. Kurdjumow, *Über den Mechanismus der Phasenumwandlungen in den Eutektoidlegierungen.* Gitteränderung u. Konz.-Änderung sind für die meisten Umwandlungen in Legierungen nötig. Unter bestimmten Bedingungen können nun Gitteränderungen ohne Konz.-Änderungen (d. h. ohne Diffusion) verlaufen. Es entsteht dabei der „martensit.“ Zwischenzustand, der eine übersätt. feste Lsg. darstellt u. bei keiner Temp. stabil ist. Er existiert aber lange Zeit bei Temp., bei denen die Diffusion klein ist. Es wird weiter der Fall diskutiert, daß der Zerfall fester Lsgg. unter Mitwrg. von Diffusion eintritt. Dabei kann der Zerfall stufenweise eintreten, indem erst eine Umwandlung in den „martensit.“ Zwischenzustand u. dann der Zerfall der Zwischenphase stattfindet. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß die Umwandlung unter direkter Bldg. der beiden Phasen der festen Lsg. eintritt. Das Entstehen neuer Phasen kann entweder als Keimbldg. mit Wachstum oder als Umbau einzelner Gitterbereiche gedacht werden. (Physik. Z. Sowjetunion 4. 488—500. 1933. Dnepropetrowsk, Phys.-Techn. Inst.)

E. HOFFMANN.

E. Rinck, *Erstarrungsdiagramme der Legierungen aus zwei Alkalimetallen. Die Natrium-Kaliumlegierungen.* (Vgl. C. 1933. I. 2355.) Vf. untersucht noch einmal das schon früher von VAN BLEISWIJK (Z. anorg. allg. Chem. 74 [1912]. 152) bestimmte Diagramm der NaK-Legierungen. Der verwendete App. wird beschrieben. Die beiden Metalle werden einzeln im Vakuum in das Reaktionsgefäß, das ein Thermoelement enthält, hineindest. u. ihre Menge durch Wägung bestimmt. Die Abkühlungs- u. Erwärmungskurven werden photograph. registriert. Das erhaltene Diagramm zeigt die Existenz einer instabilen Verb. Na₂K u. ein Eutektikum bei 66 Atom-% K. Diese

Ergebnisse stimmen mit denen von VAN BLEISWIJK völlig überein. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 197. 49—51. 3/7. 1933.) ERBE.

G. Grube und **H. Vosskühler**, *Elektrische Leitfähigkeit und Zustandsdiagramm bei binären Legierungen*. 8. Mitt. *Das System Lithium-Zink*. (7. vgl. C. 1933. I. 559.) Vff. arbeiten das vollständige Zustandsdiagramm des Systems Li-Zn aus, indem sie mit Hilfe der therm. Analyse die Erstarrungserscheinungen, durch Aufnahme von Temp.-Widerstandskurven die Umwandlungen im festen Zustande der Legierungen bestimmen. Nach den Ergebnissen der therm. Analyse entstehen aus der Schmelze 5 Reihen von homogenen Mischkrystallen, die durch heterogene Felder getrennt sind: α -Mischkrystalle entstehen aus Schmelzen mit einem Geh. von 0—1,5% Li, β -Mischkrystalle von 8,5—24% Li, γ -Mischkrystalle von 26,5—29% Li, δ -Mischkrystalle von 33—50% Li u. ε -Mischkrystalle von 98—100% Li. Die von FRÄNKEL u. HAHN (vgl. C. 1931. II. 2506) aufgefundenen Verb. Li_2Zn_3 krystallisiert bei 520° direkt aus einer Schmelze von 40% Li. Li_2Zn_3 bildet mit überschüssigem Li bzw. Zn die δ -Mischkrystalle. Bei 174° wandelt sich die Verb. beim Abkühlen in eine andere Form um, die ihrerseits mit den Komponenten die δ' -Mischkrystalle bildet. Aus γ' - u. δ' -Mischkrystallen bildet sich bei 93° die Verb. LiZn_2 . Die Existenz der von ZINTL u. BRAUER angegebenen Verb. LiZn (vgl. C. 1933. I. 3879) konnten Vff. nicht mit Sicherheit bestätigen. Noch eine Reihe weiterer peritekt. Rkk. zwischen Schmelze u. primär ausgeschiedenen Krystallen u. Umwandlungen im festen Zustand konnten Vff. feststellen u. wurden genau untersucht (siehe Original). (Z. anorg. allg. Chem. 215. 211—24. 17/11. 1933. Stuttgart, Labor. f. physikal. Chem. u. Elektrochem. d. Techn. Hochschule.) E. HOFFMANN.

S. Konobejewski und **W. Tarassowa**, *Die Umwandlung der α -Phase der Cu-Sn-Legierung infolge Deformation*. Die von Vff. ausgeführten röntgenograph. Unters. über die Löslichkeit des Sn in der α -Phase der Cu-Sn-Legierung ergaben folgende Resultate: 1. Der Verlauf der VEGARDSchen Geraden hängt sehr wenig von der Glühbehandlung ab. Wenn die abgefeilten Proben vor der röntgenograph. Unters. kurze Zeit bei 600° geglüht werden, erhält man eine gerade Linie, die mit der von A. WESTGREN u. G. PHRAGMEN gefundenen gut übereinstimmt (vgl. C. 1929. I. 1607). 2. Die Löslichkeitskurve des Sn in der α -Phase der Cu-Sn-Legierung ist aber von der Temp. des Anlassens auffallend stark abhängig. Dies ist nur zu erklären durch eine starke Deformierung des Metalls vor dem Anlassen. Bei vollständig vorher rekristallisierten Proben hängt die Löslichkeit der α -Phase nicht von der Temp. ab. Dagegen sinkt bei Pulvern, die ohne vorherige Glühbehandlung, also mit sehr großen Restspannungen untersucht wurden, die Löslichkeit in dem Temp.-Intervall von 500—300° von 8,5 at.-% Sn auf 4 at.-% Sn. 3. Da auf einigen Röntgenogrammen der angelassenen Proben außer den K_{α} -Dubletlinien, welche den α -Krystalliten mit verkleinerter Sn-Konz. entsprechen, auch die unverschobenen Linien zu sehen sind, nehmen Vff. den Umwandlungsmechanismus als „zweiphasig“ an. 4. Setzt man voraus, daß die Linien zwischen α u. $\alpha + \delta$ auf dem Zustandsdiagramm Cu-Sn kein Gleichgewicht zwischen der α - u. $\alpha + \delta$ -Phase darstellen, u. wird die TAMMANNsche Vorstellung, daß es für jede Legierung eine Temp. t_u gibt, unter der das thermodynam. Gleichgewicht nur schwer erreicht wird (vgl. C. 1930. II. 1652) zugrunde gelegt, dann zeigen die erhaltenen Kurven eine weitere Annäherung an das Gleichgewicht. — 5. Die Ursache der Umwandlung ist in der Erleichterung des Diffusionsprozesses im deformierten Gitter zu sehen. (Physik. Z. Sowjetunion 4. 571—75. 1933. Moskau, Physikal. Inst. d. Staatl. Univ.) E. HOFFM.

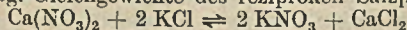
Roy W. Drier und **Harold L. Walker**, *Eine Röntgenuntersuchung der Gold-Rhodium- und Silber-Rhodiumlegierungen*. Die Legierungen wurden aus den Komponenten in Quarztiegeln mit einer H_2 -reichen $\text{O}_2\text{-H}_2$ -Flamme zusammengeschmolzen. Neben röntgenograph. Unters. der Feilspäne wurden auch mkr. Beobachtungen an polierten u. geätzten Regulus gemacht. Die Feilspäne wurden vor der röntgenograph. Aufnahme etwa 20 Stdn. in einer N_2 -Atmosphäre bei Temp. dicht unterhalb des Sinterungspunktes angelassen. — **E r g e b n i s s e**. Das ganze System *Au-Rh* besteht aus zweierlei Arten von festen Legg., entsprechend einer beschränkten Löslichkeit von Rh (4,1 At.-%) in Au u. umgekehrt von Au (1,1—2,5 At.-%) in Rh. Aus verschiedenen Gründen ist aber im 1. Fall eine höhere Löslichkeit (zwischen 4,1 u. 8,9%) wahrscheinlich. — Auch im System *Ag-Rh* wurden nur 2 Phasen gefunden; die Löslichkeitsgrenzen konnten aber nicht festgestellt werden. Aus einigen Spektrogrammen könnte auf eine Löslichkeit von 0,1 At.-% Ag in Rh geschlossen werden; dagegen ist Rh in Ag scheinbar ganz unl. Aus theoret. Gründen ist jedoch eine gegenseitige, wenn

auch sehr geringe Löslichkeit wahrscheinlich. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 16. 294—98. Aug. 1933. Michigan College of Mining and Technology.) SKALIKS.

E. D. Eastman und **R. T. Milner**, *Die Entropie eines Mischkrystalles von Silberbromid-Silberchlorid im Zusammenhang mit dem dritten Hauptsatz*. Die Entropieverhältnisse in einem AgCl-AgBr-Mischkrystall werden untersucht. Der 72,8 Mol-% AgBr enthaltende Mischkrystall wurde durch Fällen einer wss. HCl-HBr-Lsg. mit AgNO₃ erhalten u. genau auf seine definierte Beschaffenheit geprüft. Mit Hilfe der EKK. von Elementen des Typs Ag, AgBr-AgCl (Mischkrystall), HCl + HBr (Gleichgewichtsverhältnis), H₂-Pt im Verein mit entsprechenden Elementen aus den reinen Komponenten konnte die Änderung der freien Energie bei der Bldg. der festen Lsg. zu -254 ± 20 cal bestimmt werden. Die Bildungswärme der festen Lsg. ergab sich als Differenz der Lösungswärmen der Salze in Na₂S₂O₃ zu 80 ± 10 cal. Die Mischungsentropie beträgt demnach bei 25° $1,12 \pm 0,10$ /Grad. Andererseits wurde die Wärmekapazität von AgCl, AgBr u. dem Mischkrystall zwischen 20° absol. u. Zimmertemp. ermittelt. Es ergab sich, daß S_{298°} (Mischkrystall) $298^\circ = 24,99 \pm 0,1$ cal/° ist, während sich aus den reinen Komponenten ein nur um $0,09 \pm 0,10$ cal/° verschiedener, d. h. prakt. ident. Wert errechnen läßt. Aus dem Verlauf der spezif. Wärmekurven ergibt sich, daß die Mischungsentropie ungeändert bis zu sehr tiefen Temp., ja wahrscheinlich bis zum absol. Nullpunkt bestehen bleibt. Die Existenz endlicher Entropiewerte beim absol. Nullpunkt wird als thermodynam. erwiesen angesehen u. durch eine geeignete Deutung der statist. Vorstellungen mit den Tatsachen in Einklang zu bringen versucht. Dabei wird angenommen, daß ein begrenzt gültiger dritter Hauptsatz besteht. (J. chem. Physics 1. 444—56. Juli 1933. Department of Chemistry, Univ. of California.) CLUSIUS.

Ernst Jänecke, *Über das Sieden geschmolzener reziproker Salzpaare. Das System (NaK)(ClJ)*. Wird die Darst. der verschiedenen Fälle beim Verdampfen binärer Gemische bei konstanter Temp. nach ROOZEBOOM in analoger Weise auf die Gemische geschm. reziproker Salzpaare übertragen u. verbunden mit der üblichen Darst. im Quadrat, so führt dies zu einer räumlichen Darst. der Gemische reziproker Salzpaare in einem quadrat. Zylinder mit dem Dampfdruck als Ordinate. An dem von B. GREINER u. K. JELLINEK (vgl. C. 1933. II. 1295) untersuchten Beispiele (KNa)(ClJ) zeigt Vf., daß aus den beobachteten Daten ein zusammenhängendes Modell konstruierbar ist, u. daß sich daraus in einfacher Weise das Verh. aller Gemische, insbesondere auch die Partialdrucke angeben lassen. Zur Konstruktion des Modells werden aus den zueinandergehörigen Fl.- u. Gaskurven in der ebenen Darst. die entsprechende Fl.- u. Gasfläche gebildet, die in räumlicher Darst. die Zusammengehörigkeit von Fl. u. Dampf angibt. Wenn in den binären Systemen Dampfdruckmaxima oder -minima auftreten, dann hängen im räumlichen Modell auch in diesen Punkten Fl.- u. Dampfdruckfläche an den Grenzflächen zusammen. Wenn in ternären Gemischen Dampfdruckmaxima oder -minima auftreten, dann fallen in diesem Punkte ebenfalls Fl.- u. Dampfdruckfläche zusammen, außerdem entsteht eine horizontale Berührungsfläche. Im allgemeinen ergeben sich nur 2 übereinanderliegende Flächen, die in den Eckpunkten zusammenhängen; die Fl.-Fläche liegt vollständig über der Dampfdruckfläche. Für jedes fl. Gemisch läßt sich die Zus. von Partialdrucken des zugehörigen Dampfes angeben. Während bei den binären Gemischen die Partialdruckangaben die Werte für die vorkommenden Salze enthalten, tritt für die Angaben bei den ternären Gemischen reziproker Salzpaare an Stelle der Salze der „Dampfdruck“ ihrer Bestandteile als neue Rechnungsgröße. Die „Dampfdrucke“ des K, Na, Cl u. J geben zusammengenommen den Dampfdruck des fl. Gemisches. Wie bei den binären Gemischen angenommen, setzen sich auch hier die Dampfdrucke einfach additiv aus den Dampfdrucken der 4 Salze zusammen. Es ist weiter die Summe der Dampfdrucke „Partialdrucke“ von K u. Na gleich der von Cl u. J. Es lassen sich nun Partialdruckkurven zeichnen, die zur Konstruktion von „Partialdruckflächen“ für die Salzbestandteile herangezogen werden. Mit Hilfe dieser Partialdruckflächen läßt sich für jedes beliebige Fl.-Gemisch die Zus. des Dampfes angeben. (Z. anorg. allg. Chem. 215. 49—65. 10/11. 1933. Heidelberg.) E. HOFMANN.

I. Kritschewski und **R. K. Izkowitsch**, *Das reziproke Salzpaar $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KCl} \rightleftharpoons 2\text{KNO}_3 + \text{CaCl}_2$ bei -10°* . Graph. u. tabellar. geben Vf. ihre Vers.-Ergebnisse über die Lsg.-Gleichgewichte des reziproken Salzpaars:



bei -10° wieder. Es zeigt sich, daß die maximale Ausbeute an KNO₃ 74,5% von der angewandten Ca(NO₃)₂-Menge beträgt. Um diese Ausbeute zu erreichen, muß die Zus. der Mutterlaugen nach der Krystallisation des KNO₃ außer an KNO₃ auch an

KCl u. an CaCl_2 gesätt. sein. Dieser Umstand, sowie die nicht sehr hohe Ausbeute an KNO_3 führen Vff. zu dem Schluß, daß die Herst. von KNO_3 aus $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ u. KCl bei -10° im Gegensatz zu der Patentliteratur nicht wirtschaftlich sein kann. (Z. anorg. allg. Chem. 215. 103—04. 10/11. 1933. Moskau, Inst. f. Stickstoff, Salzabt.) E. HOFFM.

Pierre Boudnikoff, *Beitrag zum Studium der Reduktion von Natriumsulfat zu Sulfid*. Vf. untersucht die bei höheren Temp. stattfindende Rk. zwischen Na_2SO_4 u. Kohle (gemischt im Verhältnis 3 : 1) bei Luftabwesenheit. Dabei entwickelt sich in der Hauptsache CO_2 . Die Temp. der beginnenden Red. hängt von der Reinheit der reagierenden Substanzen ab. Mit reiner Zuckerkohle beginnt die Rk. bei 800° , mit Kiefernholzkohle bei 750° , mit reinem Achesongraphit bei 880° u. mit Gasruß zwischen 750 u. 800° . Nach ihrem Beginn beschleunigt sich die Rk. autokatalyt. u. verläuft sehr schnell zu Ende. Bei 850° ist die Rk. nach 2—3 Min. beendet bei einer Ausbeute von 95% Na_2S , bei 1000° schon nach 40 Sek. mit einer Ausbeute von 88,6% Na_2S . Bei Erhöhung der Temp. oder Verlängerung der Erhitzungsdauer sinkt die Ausbeute an Na_2S , indem durch eine Rk. zwischen Na_2SO_4 u. Na_2S Na, S u. SO_2 gebildet werden. — Die Rk. zwischen CO u. Na_2SO_4 , die 33,9 cal. liefert, erfolgt unterhalb 850° nur in Ggw. eines Katalysators (0,01—0,1% C, Ni oder NiCl_2) mit einer Ausbeute von 42—45% Na_2S . — Die Red. von Na_2SO_4 mit H_2 ist, obwohl sie mit 5,5 cal. endotherm ist, nach der NERNSTschen Näherungsformel schon bei tieferen Temp. möglich. Sie verläuft tatsächlich auch ohne Katalysator. Nach 45 Min. Erhitzen auf 800° hatten sich 44%, auf 900° 68%, auf 1000° 60% u. auf 1100° 52% Na_2S gebildet. In Ggw. von Ni entstanden bei 800° 82%, bei 900° 83% u. bei 1000° 47% Na_2S . Gleichzeitig entsteht je nach der Temp. H_2S oder S-Dampf durch Umsetzung der primär entstehenden Prodd. H_2O u. Na_2S zu NaOH u. H_2S . (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 197. 60—63. 3/7. 1933.) ERBE.

F. Bourion und E. Rouyer, *Kryoskopische Bestimmung der Gesamthydratation der Ammoniumchloridionen*. (Vgl. C. 1933. II. 329. 330. 819.) Vff. untersuchen auf kryoskop. Wege die molekularen Gleichgewichte von Resorcin in 0,5 u. 1-mol. NH_4Cl -Lsgg. Die Ergebnisse sind tabellar. wiedergegeben. In einer 1-mol. Lsg. kommen auf 1 NH_4Cl 6,2 Moll. Hydratwasser, in einer 0,5-mol. Lsg. 7,5 Moll. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 197. 52—54. 3/7. 1933.) GAEDE.

René Wurmser und Nelicia Mayer-Reich, *Das Gleichgewicht zwischen Milch- und Brenztraubensäure*. Vff. bestimmen die Änderung der freien Energie bei der Oxydation des Milchsäureions zum Brenztraubensäureion auf elektr. Wege. In Ggw. einer Diastase, der Deshydrase der Milchsäure von STEPHENSON (C. 1928. II. 1220) u. eines elektroakt. Körpers, Kresylviolett, wurde die reversible Oxydation der Milchsäure zur Brenztraubensäure durchgeführt. — Das Normalpotential des Systems beträgt bei $37^\circ +0,252 \pm 0,002$ V (bezogen auf die n. H-Elektrode). Die Änderung der freien Energie bei dieser Rk. beträgt $+11\,600 \pm 100$ cal. — In Ggw. des gleichen Ferments wurde Brenztraubensäure durch die Leukoverb. des Phenosafranins zu Milchsäure reduziert, die chem. nachgewiesen werden konnte. Einzelheiten vgl. Original. (J. Chim. physique 30. 249—65. 1933. Lab. de Biophysique de l'École des Hautes Études et de l'Institut de Biologie.) CORTE.

Seitarô Suzuki, *Eine allgemeine chemische Reaktionsgleichung, die alle derzeit bekannten Statistiken umfaßt*. Eine allgemeine Rk.-Gleichung (Massenwirkungsgesetz), die die Statistiken von MAXWELL-BOLTZMANN, BOSE-EINSTEIN u. FERMI-DIRAC umfaßt, ergibt sich aus folgenden Annahmen: 1. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine Partikel in eine „Kolonie“ von Phasenzellen eintritt, hängt von der Zahl der bereits darin enthaltenen Partikeln ab (BRILLOUIN); 2. Die thermodynam. Wahrscheinlichkeit einer Gasmischung hängt nicht nur von der Zahl der reagierenden Moll., sondern auch von deren atomaren Bestandteilen ab (EHRENFEST-TRKAL). — Ferner wird die auf der Annahme einer oberen Grenze des Energiequants beruhende Statistik u. auch daraus das Massenwirkungsgesetz abgeleitet. — Die Beziehungen werden auf einige Beispiele angewandt. Eine der wichtigsten Folgerungen der letzten Statistik ist, daß die bekannten Beziehungen $p \cdot v = \frac{2}{3}$ bzw. $\frac{2}{5}$ kinet. Energie (für ein- bzw. zweiatomige Moll.) usw. nur dann gelten, wenn das System der MAXWELL-BOLTZMANN-Statistik gehorcht. (Proc. physic.-math. Soc. Japan [3] 15. 258—71. Juli 1933. Kyusyu Imperial Univ., Agricult. Faculty [Orig.: engl.]) ZEISE.

W. H. Rodebush, *Thermodynamik und Kinetik von Gasreaktionen*. Die absolute Geschwindigkeit einer Rk. ist einmal von der Aktivierungswärme, dann aber noch von anderen Größen abhängig, die am besten mit Entropien in Parallele zu setzen sind.

Unter diesem Gesichtspunkt werden für den Rk.-Typ $A + B \rightleftharpoons AB$ mittels einer Kombination von thermodynam. u. statist. Beziehungen Ausdrücke für die Rk.-Geschwindigkeit abgeleitet. Auf die Kinetik des bimolekularen Rk.-Mechanismus wird kurz, auf die des monomolekularen ausführlicher unter ausschließlicher Bezugnahme auf amerikan. Literatur eingegangen. (J. chem. Physics 1. 440—43. Juli 1933. Univ. of Illinois.) CLUSIUS.

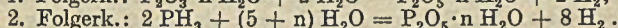
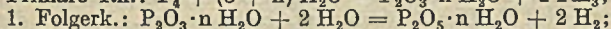
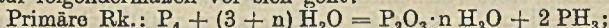
N. Rosen, Lebensdauer instabiler Moleküle. Der Mechanismus der Zers. eines Mol., das durch den Stoß zwischen einem Mol. u. einer anderen Partikel entstanden ist, wird zunächst qualitativ diskutiert u. dann die Lebensdauer eines einfachen linearen dreiatomigen Mol. unter der Annahme berechnet, daß es durch den Stoß eines Atoms mit einem zweiatomigen Mol. entstanden ist. Die Ergebnisse werden auf H_2O in verschiedenen Zuständen (Quantenzahl m) angewendet, obwohl es nicht ganz den idealisierten Bedingungen der Rechnung entspricht. Ergebnis:

$$m = \begin{matrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ \tau = 5 \cdot 10^{-15} & 5 \cdot 10^{-13} & 5 \cdot 10^{-11} & 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ sec.} \end{matrix}$$

(J. chem. Physics 1. 319—26. Mai 1933. Univ. of Michigan.) ZEISE.

H. W. Melville und H. L. Roxburgh, Obere Grenze bei explosiven Kettenreaktionen. In einem Gefäß befindet sich eine PH_3-O_2 -Mischung in Ggw. von etwas Quecksilber; durch Bestrahlung mit Resonanzlicht werden metastabile Hg-Atome gebildet, die durch Stöße mit PH_3 -Moll. die notwendigen Zentren zur Bldg. von Rk.-Ketten hervorbringen. Hält man nun den PH_3 -Druck konstant, so zeigt sich, daß mit zunehmendem O_2 -Druck die Rk.-Geschwindigkeit ein Maximum durchläuft. Zur Deutung muß man annehmen, daß bei sehr kleinen Drucken die Kettenlänge der O_2 -Konz. direkt, bei hohen Drucken aber umgekehrt proportional ist. Vermindert man den Gesamtdruck — also auch die O_2 -Konz. — so wird die Desaktivierung im Gas solange verkleinert, bis Zündung einsetzt, d. h. die obere Grenze ist dann erreicht. (Nature, London 131. 690—91. 13/5. 1933. Chemistry Department, Univ. of Edinburgh.) CLUSIUS.

W. N. Ipatieff und Carl Freitag, Die Oxydation von Phosphor mit Wasser bei erhöhten Drucken und Temperaturen. Phosphor reagiert mit W. bei erhöhten Drucken u. erhöhten Temp. unter Zwischenbildg. von PH_3 u. H_3PO_3 zu H_3PO_4 u. H_2 . Andere Zwischenprodd. lassen sich nicht feststellen. PH_3 u. H_3PO_3 reagieren mit W. bei erhöhten Drucken u. Temp. ebenfalls unter H_2 -Entw. Vff. nehmen deshalb an, daß der Rk.-Verlauf folgendermaßen vor sich geht:



Im Temp.-Gebiet von $175-420^\circ$ u. im Druckgebiet von $20-530$ at zeigt sich: Die Anwendung von Druck bewirkt ein Fortschreiten der Rk. unter weiterer Annäherung an den Endzustand. Die Rk.-Geschwindigkeit wächst mit der Temp. Für die Oxydation von phosphoriger Säure ohne Katalysatoren sind Temp. über 280° nötig. W. im Überschuß hemmt alle 3 Rkk. Ohne Ggw. von Katalysatoren ist die primäre Rk. die schnellste Rk. Die Ggw. von zusätzlichem komprimiertem W.-Stoff beschleunigt beide Folgerkk. u. erhöht den Gesamtumsatz, wenn H_2 nicht mit elementarem Phosphor in Berührung kommt. Katalyt. wird die Oxydation durch freie Alkalien, Alkalisalze u. freie Säuren prakt. nicht beeinflusst, durch Phosphor- u. phosphorige Säure gehemmt. Ausgezeichneten katalyt. Effekt zeigen einige Metallverb. des Ni, Co, dann auch des Ag, Cu u. Fe. In Ggw. geringer Nickelnitratmengen kann noch bei 200° eine vollständige Rk. bei vergleichsweise sehr geringer Rk.-Dauer erzielt werden. Die Katalysatoren, besonders die Nickelkontakte sind in ihrer wirksamen Form unter den Rk.-Bedingungen offenbar nicht beständig. Vff. nehmen deshalb an, daß hier ein Sonderfall der Katalyse vorliegt, indem eine Rk., die Umwandlungsrk. des Kontaktstoffes, in deren Verlauf eventuell eine wirksame Form auftritt, eine andere Rk. katalysiert. Auch der freie Sauerstoff der Luft kann als zusätzliches Agens für die Oxydation von PH_3 u. phosphoriger Säure Anwendung finden. (Z. anorg. allg. Chem. 215. 388—414. 1/12. 1933. Chicago, U. S. A. u. Berlin.) E. HOFFMANN.

K. Hild und G. Trömel, Die Reaktion von Calciumoxyd und Kieselsäure im festen Zustand. Es wird der Verlauf der Rk. zwischen CaO u. SiO_2 im Molverhältnis 1:1 bei 1000° mit Mikroskop. u. Röntgenograph. Verf. untersucht. 1. Die Rk.-Geschwindigkeit läßt sich stark ändern durch die Wahl andersartiger Ausgangsstoffe. $CaCO_3$ reagiert schneller als CaO ; gefälltes SiO_2 rascher als Quarz. Am schnellsten verläuft die Rk. vollständig bei Verwendung von gefällter SiO_2 u. $CaCO_3$. Eine weitere Be-

schleunigung wird erzielt durch Herst. besonders gut vermischter Präparate durch längeres Reiben in der Achatschale oder noch besser, wenn frisch gefälltes SiO_2 , das möglichst wenig ausflocken darf, mit CaCO_3 in W. geschüttelt u. dann zur Trockne eingedampft wird. Die Grenzwerte für vollständige Umsetzung sind 5 Minuten u. 400 Stdn. — 2. In dem Bereich von 20 Minuten an aufwärts für die Rk.-Geschwindigkeit bildet sich zuerst immer das Orthosilicat $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ in der β -Modifikation. Dies ist eine Bestätigung der Verss. von W. DYCKERHOFF (vgl. Dissertation, Frankfurt a. Main 1925 u. C. 1925. I. 1897), dagegen weichen die Ergebnisse ab von denen J. WEYERS (vgl. C. 1933. I. 1239), der bei dieser Temp. die primäre Bldg. von Wollastonit feststellte. β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ reagiert mit dem noch vorhandenen freien SiO_2 weiter zu Wollastonit, β - $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Dabei tritt häufig als weiteres instabiles Zwischenprod. die Verb. $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ auf. In den Fällen, die durch frühe Wollastonitbildung gekennzeichnet sind, kann dagegen die Bldg. dieser träge entstehenden Verb. unterbleiben. — 3. Bei der kürzesten Rk.-Zeit von 5 Minuten ist ein ganz anderer Verlauf der Umsetzung insofern möglich, als die Verb. $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ in ihrer bei der Rk.-Temp. instabilen α -Modifikation gebildet wird. Anzeichen für Zwischenprodd. konnten Vff. hier nicht finden. (Z. anorg. allg. Chem. 215. 333—44. 1/12. 1933. Düsseldorf, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Eisenforschung.) E. HOFFMANN.

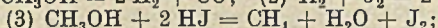
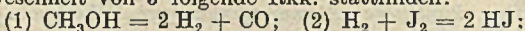
Josef Holluta und Walter Herrmann, *Die Kinetik der Reaktion zwischen Kaliumpersulfat und Kaliumferrocyanid in neutraler Lösung*. Es wird die Kinetik der Rk.: $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = 2\text{SO}_4^{2-} + 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ untersucht. Hierhin gehörende Arbeiten von KISS, MARSHALL, BECK, DITTRICH u. HASSEL, SCHWICKER, KURTENACKER u. KUBINA, SAAL, BRÖNSTED werden kurz erwähnt. Die Unterss. werden mit einer geeigneten Abstoppmethode (vgl. HOLLUTA, C. 1922. III. 821) ausgeführt. Die Abstopfung der Rk. erfolgt durch Einfließenlassen eines bestimmten Vol. des Rk.-Gemisches in überschüssige, mit H_2SO_4 angesäuerte KMnO_4 -Lsg. Das übriggeliebende MnO_4^- wird mit $1/10$ -n. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lsg. mit Erioglaucin A (vgl. KNOP, C. 1931. II. 2485) als Indicator titriert. Bei der Best. der Rk.-Ordnung wird ein vollständiges Versagen der klass. Methoden, deren Anwendung auf eine Rk. 3. Ordnung deutet, festgestellt. Die Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung sind innerhalb eines jeden Vers. konstant, schwanken aber stark bei Änderung der Anfangskonz. der Rk.-Teilnehmer. Diejenigen 3. Ordnung sind von der Anfangskonz. weniger abhängig, zeigen aber innerhalb eines Vers. einen stark steigenden Gang. Das vorhandene starke elektrostat. Ionenfeld u. im besonderen ein starker reaktionsbeschleunigender Einfluß der K-Ionen wird als Hauptstörungsursache angesehen. Es wird deshalb in konz. K_2SO_4 -Lsg. gearbeitet. Die Rk. erweist sich dann als Rk. 2. Ordnung. Die in diesem Fall besonders starke Salzwirkg. wird kurz diskutiert. Der Temp.-Koeff. der Rk. wird bestimmt. Es wird festgestellt, daß ein meßbarer Einfluß von zerstreutem Tageslicht nicht vorhanden ist. Es wird ein vorläufiges Rk.-Schema aufgestellt, das die niedrige Rk.-Ordnung zu erklären sucht. (Z. physik. Chem. Abt. A. 166. 453—67. Okt. 1933. Brünn, Phys.-Chem. Inst. d. dtsh. T. H.) GAEDE.

W. S. Finkelstejn, M. J. Rubanik und J. A. Chrisman, *Untersuchungen auf dem Gebiete der Verbrennungskinetik von Kohlenoxyd. II. Aktivierungswärmen in Gegenwart verschiedener Katalysatoren*. (I. vgl. C. 1929. I. 966.) In Anlehnung an das l. c. beschriebene Verf. wurde der Einfluß von heterogenen Katalysatoren auf die Umsetzung von 2CO mit O_2 untersucht. Es wurden die Konstanten für eine Rk. 3. Ordnung sowie die Aktivierungswärmen berechnet. Bei den wenig akt. Katalysatoren, wie Cr_2O_3 , ZnO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 u. *Schamotte*, liegt, mit Ausnahme des Fe_2O_3 , die Aktivierungswärme zwischen 25 u. 26 kcal/Mol., während bei CuO , MnO_2 u. *Pyrolusit* die Zahlen kleiner sind (8—10 kcal/Mol.). Daraus wird geschlossen, daß bei der ersten Gruppe die Adsorptionswärmen ziemlich gleich sind. Bei der wahrscheinlich im Dreierstoß ablaufenden Rk.: $\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^*_{\text{adsorb.}}$, $\text{O}_2^*_{\text{adsorb.}} + 2\text{CO} \rightarrow 2\text{CO}_2$ spielen Kettenrkk. eine nur geringe Rolle. An den akt. Katalysatoren wird eine Aktivierung des Sauerstoffs durch abwechselnde Red. u. Oxydation der Katalysatoroberfläche angenommen. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fitscheskoi Chimii] 3. 425—38. Dnjepropetrowsk, Ukrain. phys.-chem. Inst.) BERSIN.

J. B. Seldowitsch und S. S. Dnjeprowski, *Über die Volumenketten bei der heterogenen katalytischen Reaktion*. Der von KOBOSEW u. ANOCHIN (C. 1931. II. 673) angenommene Kettenmechanismus der katalyt. Wasserstoffoxydation wird auf Grund verschiedener Überlegungen für Temp. unter 200° abgelehnt. Ebenso wird die Existenz der von BENNEWITZ u. NEUMANN (C. 1930. I. 3523) für die *Äthylen*hydrierung

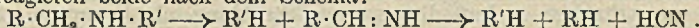
bei gewöhnlicher Temp. angenommenen Volumenketten bezweifelt. Vff. glauben, daß kein hinreichender Grund für die Annahme von Volumenketten bei heterogenen Gasrkk. im Gebiet niedriger Temp. besteht, zumal die anormal hohen Geschwindigkeiten solcher Rkk. aus molekularkinet. Überlegungen unter Berücksichtigung der Aktivierungs- u. Adsorptionswärmen bzw. Isothermen der reagierenden Verb. verständlich erscheinen (vgl. z. B. POLANYI u. WIGNER, C. 1929. I. 2385). (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] 4. 132—35. 1933. Leningrad, Inst. f. chem. Physik.) BERSIN.

S. Bairstow und C. N. Hinshelwood, *Die homogene Katalyse von Gasreaktionen. Der Einfluß von Jod auf die Zersetzung von Säuren, Estern, Ketonen und Halogeniden.* (Vgl. C. 1933. II. 3238.) J zeigt einen starken katalyt. Einfluß auf die homogene Zers. von Methylformiat u. -acetat im Gaszustand. Die Rkk. ähneln denen der Ester u. Aldehyde. Dagegen wird die Zers. der entsprechenden Säuren, Äthylhalogenide u. Ketone nicht durch J katalysiert. In den ersten Fällen werden die Rk.-Schemata angegeben. So zers. sich CH_3OH gewöhnlich nach der Gleichung: $\text{CH}_3\text{OH} = 2 \text{H}_2 + \text{CO}$, während bei Anwesenheit von J folgende Rkk. stattfinden:



die primäre Rk. wird höchstens auf das dreifache beschleunigt. (J. chem. Soc. London 1933. 1147—55. Sept. Oxford, Phys.-chem. Labor., Balliol Coll. u. Trinity Coll.) ZEISE.

S. Bairstow und C. N. Hinshelwood, *Die homogene Katalyse von Gasreaktionen. Der Einfluß von Jod auf die Zersetzung von einfachen aliphatischen Aminen und von Hexan.* Der Einfluß von J auf die homogene Zers. verschiedener Amine wird zwischen 400 u. 550° untersucht. Die Strukturanalogie zwischen $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ u. $\text{C}-\text{NH}-\text{C}$ kommt auch in einer gewissen Ähnlichkeit der katalyt. Zers. der Amine u. Äther zum Ausdruck, denn sie reagieren beide nach dem Schema:



Bei den Methylverb. kann H u. damit HJ entstehen, das einige der Amine reduziert. Das an N gebundene H spielt keine wesentliche Rolle, da Triäthylamin u. Diäthylamin beide in ungefähr gleichem Maße katalysiert werden. Ähnlich wie Methyläther sich insofern anomal verhält, als er nicht durch J katalysiert wird, ist die Beschleunigung der Zers. von Di- u. Trimethylamin durch 3 mm J_2 um eine Größenordnung kleiner als die von Di- u. Triäthylamin. In einigen dieser Rkk. ist die Geschwindigkeit direkt proportional der Katalysatorkonz.; in anderen erreicht sie eine obere Grenze. Der Einfluß von J auf die Zers. von Äthylamin u. Hexan ist geringfügig. (J. chem. Soc. London 1933. 1155—60. Sept. Oxford, Phys.-chem. Labor., Balliol Coll. u. Trinity Coll.) ZEISE.

O. F. Stafford, *Acetamid als Lösungsmittel.* Es wird gezeigt, daß Acetamid in einem weit größeren Ausmaß als irgendeine andere Substanz als Lösungsm. anwendbar ist. Von 400 untersuchten organ. Stoffen ist nur Cellulose nicht l. Zu den l. Stoffen gehören 65 Ammoniumstickstoffderiv. (mit Ausnahme von Harnsäure), 17 Kohlenwasserstoffe, 68 Farbstoffe, 44 Alkohole, 7 Nitro- u. Nitrosoverb., 45 Säuren usw. Sie sind teils bei 100°, teils bei höheren Temp. l. Diese vielseitige lösende Wrkg. ist auf das Vorhandensein einer Methyl-, einer Carbonyl-, einer tautomeren Hydroxyl- u. einer Aminogruppe im Acetamid zurückzuführen. Ferner zeigt Acetamid eine hohe DE. (59,2). Die Löslichkeit anorgan. Verb. ist der in W. analog. Ausnahmen bilden KClO_4 , Hg- u. Pb-Halogenide, Hg-Phosphat u. -Oxyd, die in Acetamid löslicher sind als in W. Es wird die Analogie zwischen Acetamid u. W. diskutiert. (J. Amer. chem. Soc. 55. 3987—88. Okt. 1933. Eugene, Oregon, Chem. Lab. of the Univ. of Oregon.) GAUDE.

A. E. Caswell, *Hooke'sches Gesetz und Kristallstruktur.* Eine Ableitung des HOOKE'schen Elastizitätsgesetzes wird erhalten, wenn man annimmt, daß es im Kristall in verschiedenen Richtungen Reihen von Elektronenbahnen gibt, deren Ebenen senkrecht zu dieser Richtung sind, ziemlich nahe beieinander liegen, u. deren Elektronen alle in gleicher Richtung kreisen (ähnlich wie in einem Solenoid). In diamagnet. Substanzen gehört zu jeder solcher Reihen eine äquivalente mit umgekehrtem Umlaufsinn der Elektronen. (Physic. Rev. [2] 44. 320. 15/8. 1933. Corvallis, Oregon State College.) SKALIKS.

Alvin W. Hanson, *Elastische Konstanten des Zinks.* Kurzer Vortragsbericht über die Best. der elast. Konstanten des Zn aus stat. Torsions- u. Biegeverss. Keine Zahlenangaben. (Physic. Rev. [2] 44. 320. 15/8. 1933. Univ. of Iowa.) SKALIKS.

Charles David Hodgman, Handbook of chemistry and physics; a ready-reference book of chemical and physical data; 18 th ed. Cleveland: Chemical Rubber Pub. Co. 1933. (1831 S.) flex. loc. cl., 6,00.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

M. H. Johnson jr., *Das Vektormodell und das Pauliprinzip*. Das Vektormodell wird im Lichte der Quantentheorie der Wellenfelder geprüft. Hierzu wird zunächst die Zahl der Verteilungen der Elektronen auf die verschiedenen Zustände so begrenzt, daß sie den Atomzuständen entsprechen, die aus einer bestimmten Konfiguration entstehen. Dann ergibt sich eine Reihe von unabhängigen Bahn- u. Spinimpulsvektoren, von denen jedes Paar mehr einer gewissen Gruppe von elektron. Zuständen als einem einzelnen Elektron entspricht. Ebenso kann jeder andere Vektor in eine Summe unabhängiger Vektoren zerlegt werden, von denen jeder mit einem bestimmten Zustand aus derselben Gruppe verknüpft ist. Im Gegensatz zu ähnlichen Unterss. anderer Autoren stellt Vf. das Pauliprinzip an den Anfang seiner Betrachtungen. (Physic. Rev. [2] 43. 627—31. 15/4. 1933. New York Univ.) ZEISE.

O. Hassel, *Über künstliche Atomumwandlungen*. Überblick. (Tidsskr. Kjemi Bergves. 13. 123—25. 1933.) R. K. MÜLLER.

W. J. Rees und L. H. Clark, *Über die Streuung von γ -Strahlen in Luft und Wasser*. Nach der COMPTONSchen Streuungstheorie wird erwartet, daß die gestreute Strahlung an jeder Stelle des Mediums heterogen ist. Die Ionisationsmessungen heterogener Strahlungen werden im allgemeinen durch die Tatsache erschwert, daß die Ionisationskammer für einige Wellenlängen empfindlicher ist als für andere. Dieser Effekt kann jedoch stark herabgemindert werden, wenn die Kammerwände aus Al bestehen. Vf. beschreiben eine Anordnung zur Unters. der in Luft u. W. gestreuten Strahlungen. Das Meßinstrument (Elektroskop) hat Al-Wände. Die Verss. haben ergeben, daß bei Streuung von γ -Strahlen in Luft die gestreute Strahlung sehr heterogen ist. Ein beträchtlicher Teil besitzt ein Durchdringungsvermögen, das in derselben Größenordnung liegt wie das der β -Strahlen von Ra B + C. Die weicheren, gestreuten Strahlen werden in dem gleichen Ausmaße durch äquivalente Dicken von Al u. Cu wie die β -Strahlen absorbiert. Dadurch unterscheiden sie sich von den härteren Komponenten, welche stärker durch Cu als durch Al absorbiert werden. Im Falle der Streuung durch W. wird gefunden, daß einige der Strahlen völlig in 3—4 mm Al absorbiert werden, was eine Strahlung von ähnlichem Durchdringungsvermögen anzeigt, wie das der weicheren gestreuten Strahlen in Luft. Die härteren Komponenten werden ebenfalls stärker absorbiert durch Cu als durch Al. Aus den Absorptionswerten der stärker durchdringenden, gestreuten Strahlungen aus Luft u. aus W. in Al u. Cu wird die effektive Wellenlänge dieser Strahlung geschätzt. Diese liegt zwischen 0,08 u. 0,10 Å. Für diese Strahlung ist die Wellenlängenverschiebung bei der Streuung wenigstens 0,063 Å. Durch diese Ergebnisse wird gezeigt, daß ein großer Teil der Strahlung mehr als einen Streuprozess erfahren hat. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 16. 691—703. Sept. 1933. Middlesex Hospital.) G. SCHMIDT.

C. Y. Chao und T. T. Kung, *Die Wechselwirkungen von harten γ -Strahlen und Atomkernen*. Durchläuft ein Bündel harter γ -Strahlen von ThC'' eine Pb-Schicht, so tritt neben der Absorption durch die äußeren Elektronen eine Kernabsorption auf, die von der Emission charakterist. Strahlen begleitet ist. Die Intensität solcher Strahlung ist geschätzt worden, wobei gefunden wurde, daß die gesamte Energie der charakterist. Strahlungen viel kleiner ist als die gesamte Energie der prim. durch die Kerne absorbierten Strahlung. Bei diesem Absorptionsprozeß wird eine Kernzertrümmerung erwartet, bei der Elektronen aus den Pb-Kernen herausgeschleudert werden. Bei den Verss. der Vf. bildet die γ -Strahlenquelle ein Rd Th-Präparat von 10 mg Ra-Äquivalent. Zwei GEIGER-MÜLLER-Zähler mit gleichen Innendimensionen, von denen der eine Al-Wände, der andere Pb-Wände besaß, wurden benutzt. Das Verhältnis der Anzahl der in dem Pb-Zähler zu der im Al-Zähler ausgelösten Elektronen war eine Funktion der Wellenlänge der auftreffenden γ -Strahlen. Dieses Verhältnis wurde mit abnehmender Wellenlänge kleiner, nahm jedoch mit weiter abnehmender Wellenlänge zu, wenn die schweren Pb-Kerne durch die γ -Strahlen zertrümmert wurden. Durch Benutzung eines γ -Strahlenbündels von ThC'', das durch 2 cm Pb gefiltert u. durch Fe unter verschiedenen Winkeln gestreut wurde, wurden die Verhältniszahlen für γ -Strahlen verschiedener Wellenlänge bestimmt. Aus den Ergebnissen geht hervor, daß das Elektronenverhältnis von Pb zu Al für γ -Wellen-

längen von 6,6 X-E., kleiner ist als für Wellenlängen von 12,1 X-E., dagegen für $\lambda = 4,7$ X-E. wieder größer wird. Der Unterschied der Zahlenwerte für dieses Verhältnis bei $\lambda = 4,7$ X-E. u. $\lambda = 6,6$ X-E. ist etwa 16%. Daß diese Zunahme des Elektronenverhältnisses nicht auf einem Streueffekt der Pb- u. Al-Kerne gegen die COMPTONSchen Rückstoßelektronen beruht, ist durch Verss. mit Zählern verschiedener Wandstärke gezeigt worden. (Nature, London 132. 709. 4/11. 1933. Peiping, National Tsing Hua University.)

G. SCHMIDT.

Elmer Dershem, *Die Absorptionsgesetze für weiche Röntgenstrahlen*. Nach einer photograph. Methode (DERSHEM u. SCHEIN, C. 1931. II. 1105) wurde die Absorption der unaufl. $Cu L \alpha_{1,2}$ -Linie (13,37 Å) in N_2 , O_2 , CO_2 gemessen. Die Methode wurde verbessert, so daß der wahrscheinliche Fehler einer Einzelbeobachtung höchstens 1,5% beträgt. Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen ändert sich der Absorptionskoeff. für Wellenlängen auf der kurzwelligen Seite der K-Grenze annähernd mit der 2,35ten Potenz der Wellenlänge, u. mit der 4,36ten Potenz der Atomnummer des Absorbers. Die Ergebnisse sind mit denen anderer Beobachter in guter Übereinstimmung. (Physic. Rev. [2] 44. 328. 15/8. 1933. Univ. of Chicago.)

SKALIKS.

R. H. Messner, *Der Einfluß der chemischen Bindung auf den Absorptionskoeffizienten leichter Elemente im Gebiete ultraweicher Röntgenstrahlen*. Nach einer Zählmethode, die genauer beschrieben wird, sind an den ultraweichen $K \alpha$ -Röntgenlinien von C ($\lambda = 44,5$ Å) u. B (68 Å) die Absorptionskoeff. der Gase H_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , N_2 , O_2 , CO , CO_2 u. der Luft mit einer Genauigkeit von 1% gemessen worden. Dabei ergab sich ein sehr deutlicher u. systemat. Einfluß der chem. Bindung auf den Absorptionskoeff. Bei den Gruppen 1. C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 u. 2. CH_4 , C_2H_6 u. C_3H_8 wurde ein linearer Anstieg des Absorptionsvermögens des C mit der Anzahl der im Mol. vorhandenen H- bzw. C-Atome gefunden. Das additiv errechnete Absorptionsvermögen des C hängt im wesentlichen von der Anzahl der im Mol. gebundenen C-Atome ab. Ferner läßt sich aus den Meßergebnissen schließen, daß der Absorptionskoeff. um so größer ist, je mehr die 4 Valenzen des C durch H abgesättigt sind. — Das Z^4 - u. $Z^{2,5}$ -Absorptionsgesetz kann in dem untersuchten Wellenlängenbereich als gesichert gelten. H_2 verhält sich abweichend, für ihn liegt der Exponent von λ merklich höher. (Z. Physik 85. 727—40. 14/10. 1933. Tübingen.)

SKALIKS.

C. G. Patten, *Die Größen der L-Absorptionsdiskontinuitäten von Thallium*. Die Messungen wurden an aufgedampften Tl-Filmen von solcher Dicke angestellt, daß im Maximum 50% der Strahlung absorbiert wurde. Zur Vermeidung von Oxydation waren die Tl-Filme mit einer sehr dünnen Al-Schicht bedeckt. Die Ionisationsströme wurden mit einer Verstärkungsröhre auf 1% genau gemessen. Ergebnisse: $\delta_{L_1} = 1,149$, $\delta_{L_{II}} = 1,409$, $\delta_{L_{III}} = 2,529$, $\delta_L = 4,093$. (Physic. Rev. [2] 44. 328. 15/8. 1933. Univ. of Calif.)

SKALIKS.

Philip Haglund, *Präzisionsmessungen in der L-Serie der Elemente Molybdän und Silber*. Es wird ein neues Vakuumtubusspektrometer für Präzisionsmessungen in dem längeren Wellenlängenbereich nach dem Umlegeverf. von SIEGBAHN beschrieben. In den früheren Tubusspektrometern wurden Krystall u. Kassette zwischen den beiden Exponierungen gedreht. Im neuen App. ist die Kassette fest, u. 2 Röntgenröhren besonderer Bauart — eine für die Bezugslinie u. eine für die gesuchte Wellenlänge — werden von Anfang an in den gewünschten Winkel zu dem Krystall annähernd eingestellt. Das einzige, was man zwischen den Exponierungen dreht, ist der Krystall, dessen Drehung an einer Präzisionsteilung abgelesen wird. Das ganze Spektrometer mit den eingebauten Röntgenröhren wird mit einer Scheibenmolekularpumpe evakuiert. Ölpumpe für das Vorkuum. Das Röntgenvakuum erhält man in weniger als 10 Min. Mit einer Maximalspannung von 11 kV u. einer Stromstärke von 30 mAmp. werden die Linien Cu $K \alpha_{1,2}$ bei einer Spaltbreite von 0,08 mm in 7 Min. gut exponiert erhalten. — Die Justierung des Spektrometers u. die Ausführung einer Messung werden genauer beschrieben, u. Ergebnisse einer Neumessung der Linien 42 $Mo L \alpha_1, \beta_1$, 47 $Ag L \alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2$ u. ν_1 werden mitgeteilt. (Z. Physik 84. 248—59. 26/7. 1933. Upsala, Physikal. Inst. d. Univ.)

SKALIKS.

W. H. Zachariasen, *Die Krystallstruktur von Borsäure*. H_3BO_3 ist triklin-holoed. u. hat die Identitätsperioden $a = 7,04$, $b = 7,04$, $c = 6,56$ Å; $\alpha = 92^\circ 30'$, $\beta = 101^\circ 10'$, $\gamma = 120^\circ$. Die Elementarzelle enthält 4 Moll. Für die B- u. O-Atome werden auf Grund der Intensitätsdiskussion folgende Parameterwerte ($2 II_x$, $2 II_y$, $2 II_z$) berechnet: B, $235^\circ 155^\circ 90^\circ$, B_{II} , $115^\circ 275^\circ 90^\circ$, O, $155^\circ 115^\circ 90^\circ$, O_{II} , $275^\circ 115^\circ 90^\circ$, O_{III} , $275^\circ 235^\circ 90^\circ$, O_{IV} , $75^\circ 195^\circ 90^\circ$, O_V , $75^\circ 315^\circ 90^\circ$, O_{VI} , $195^\circ 315^\circ 90^\circ$. Die Koordinaten der H-Atome

werden aus Betrachtungen über die Atomabstände festgelegt. Die Struktur kann als ein Stapel ident. u. streng zweidimensionaler Gitter angesehen werden. Der vertikale Abstand zwischen aufeinanderfolgenden Schichten ist 3,18 Å, die Schichten werden also nur durch sehr schwache Kräfte zusammengehalten. In jeder Schicht bilden die Atome eine Anordnung von hexagonaler Symmetrie. Die Bausteine des zweidimensionalen Gitters sind dreieckige BO_3 -Gruppen ($\text{B}-\text{O} = 1,35 \text{ \AA}$), u. lineare $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ -Gruppen ($\text{O}-\text{O} = 2,71 \text{ \AA}$). Jedes O-Atom ist an ein B- u. an 2 H-Atome gebunden. Die zweidimensionalen Gitter sind derart übereinander geschichtet, daß die O-Atome der einen Schicht fast genau über oder unter B- u. H-Atomen der beiden Nachbarschichten liegen. (Physic. Rev. [2] 44. 327. 15/8. 1933. Univ. of Chicago.) SKALIKS.

Ching-Yeung Hui, Die Kristallstruktur von Natriumthioantimoniat. Von dem opt. akt., kub. $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ wurden LAUE-, Schwenk- u. Pulveraufnahmen gemacht. Im Elementarwürfel mit der Kantenlänge 11,835 Å sind 4 Moll. enthalten. Berechnete D. 1,927. Raumgruppe $P 2_1 3 (T^4)$. — Es sind bisher 4 opt. akt. kub. Kristalle bekannt, u. diese kristallisieren alle in derselben Raumgruppe. (Physic. Rev. [2] 44. 327. 15/8. 1933. Cornell Univ.) SKALIKS.

G. Böttker-Naess und O. Hassel, Wirkungsradien von Hexaminkationen $\text{Me}(\text{NH}_3)_6^{++}$ in Kristallen vom Flußspattypus ($\text{Me} = \text{Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd}$). Vorl. Mitt. Kurzer Bericht über die C. 1933. II. 3391 referierte Unters. (Z. physik. Chem. Abt. B. 22. 471—72. Sept. 1933. Oslo, Mineralog. Inst. d. Univ.) SKALIKS.

I. Fankuchen, Kristallstruktur von Kaliumuranylacetat. Unters. mit Hilfe der Pulver-, Drehkristall-, Schwenk- u. LAUE-Methode zeigten, daß die Substanz dimorph ist; beide Formen sind tetragonal. Identitätsperioden: $a = 14,38$, $c = 25,80 \text{ \AA}$, bzw. $a = 13,99$, $c = 27,70 \text{ \AA}$. Beide Elementarkörper sind körperlzentriert, haben ungefähr gleich großes Vol. u. enthalten 16 Moll. Raumgruppe wahrscheinlich $J 4_2 (D_4^{10})$. In beiden Formen sind die U-Atome annähernd in einem flächenzentrierten Gitter angeordnet, das $\frac{1}{4}$ der Höhe des wirklichen Elementarkörpers hat. (Physic. Rev. [2] 44. 327. 15/8. 1933. Cornell Univ.) SKALIKS.

M. H. Johnson jr., Intensitäten in Atomspektren. (Vgl. C. 1933. I. 3052.) Vf. zeigt, wie sich die Matrix des elektr. Moments u. somit die Intensität der Atomlinien für ein bestimmtes Koppelungsschema berechnen läßt u. wie sich daraus die Momentenmatrix für einen Koppelungszwischenfall ergibt. (Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A. 19. 916—21. Okt. 1933. New York, Univ., Dep. of Physics.) ZEISE.

Joseph E. Mayer und Maria Goeppert Mayer, Die Polarisierbarkeiten von Ionen aus Spektren. Die Polarisierbarkeiten der gasförmigen Alkaliionen u. verschiedener anderer Ionen von Edelgasstruktur werden nach der Methode von BORN u. HEISENBERG aus den entsprechenden Spektraltermen quantenmechan. berechnet u. dabei Korrekturen für die Störungen höherer Ordnung (Quadrupolarisierbarkeit), sowie für den Bintaucheffekt in den Ionenrumpf angebracht. Die verwendete Gleichung wird abgeleitet. Für die Alkaliionen ergeben sich so etwas kleinere Polarisierbarkeiten als nach PAULING, sowie FAJANS u. JOOS, wobei die von den Vf. benutzte Methode einige Unsicherheiten zu enthalten scheint. Die Polarisierbarkeiten der gasförmigen negativen Ionen müssen entsprechend größer sein. Die beim Übergang vom Gas zum Kristall stattfindende Abnahme der Polarisierbarkeit der negativen Ionen u. Zunahme der Polarisierbarkeit der positiven Ionen steht im Einklang mit den entsprechenden Änderungen der Absorptionsfrequenzen. (Physic. Rev. [2] 43. 605—11. 1933. Johns Hopkins Univ., Chem. u. Phys. Labor.) ZEISE.

E. U. Condon, Bemerkungen über den Starkeffekt. Obwohl in der spektroskop. Literatur sehr viel experimentelles Material über den STARK-Effekt in Atomspektren vorliegt, ist die Theorie bisher nicht wesentlich über H u. He hinausgekommen. Vf. versucht nun, die theoret. Auswertung des Beobachtungsmaterials weiterzuführen. Er zeigt durch Überlegungen allgemeinerer Art, daß große Effekte zu erwarten sind, wenn 2 Terme. zwischen denen die opt. Kombinationsregeln gelten, einander nahe benachbart sind. Man kann schon ziemlich gute Werte für den STARK-Effekt in komplizierten Atomen erhalten, wenn man einfach die Wasserstoffwerte der Matrixelemente, die in den theoret. Formeln auftreten, verwendet. Vf. erläutert seine Überlegungen durch Anwendung auf die für Ni, Li, C u. Ar vorliegenden Spektraldaten. (Physic. Rev. [2] 43. 648—54. 1933. Princeton Univ.) ZEISE.

Joseph C. Boyce, Donald H. Menzel und Cecilia H. Payne, Verbotene Linien in astrophysikalischen Lichtquellen. Vf. geben einen Überblick über die bisher bekannt gewordenen metastabilen Zustände der Atome von H bis Ar, die an der Entstehung

von sonst verbotenen Linien beteiligt sind. Es ergibt sich hierbei eine sichere oder wahrscheinliche Identifizierung zahlreicher neuer verbotener Linien in astrophysikal. Lichtquellen. Am sichersten ist die Identifizierung für Ne III, Ne IV u. F III; diese ionisierten Atome scheinen hiernach in den Sternnebeln usw. ziemlich häufig zu sein. (Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A. 19. 581—91. Juni 1933. Massachus. Inst. of Technol. u. Harvard Coll. Observ.)

ZEISE.

G. E. Gibson und Noel S. Bayliss, *Änderung des kontinuierlichen Absorptionsspektrums der zweiatomigen Moleküle mit der Temperatur. I. Experimenteller Teil: Das Absorptionsspektrum des Chlors*. Ausführliche Arbeit zu C. 1933. I. 2648. Die kontinuierliche Absorption des Cl wurde bei 18, 168, 281, 426, 580 u. 765° untersucht. Die Absorptionskoeff. zwischen 2618 u. 4275 Å wurden nach einer eingehend beschriebenen photograph. Methode bestimmt. Ein einziges Maximum wurde für die Absorption vom Niveau $v'' = 0$ aus festgestellt, 2 Maxima für die Absorption vom Niveau $v'' = 1$, während es wahrscheinlich gemacht werden konnte, daß 3 Maxima für die Absorption von $v'' = 2$ existieren. (Physic. Rev. [2] 44. 188—92. 1/8. 1933. Univ. of California, Departm. of Chemistry.)

BORIS ROSEN.

G. E. Gibson, O. K. Rice und N. S. Bayliss, *Änderung des kontinuierlichen Absorptionsspektrums der zweiatomigen Moleküle mit der Temperatur. II. Theoretischer Teil.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die experimentellen Ergebnisse werden vom theoret. Standpunkt aus diskutiert. Eine quantenmechan. Behandlung des Problems zeigt, daß die Absorption von den einzelnen Niveaus aus von der Temp. nicht beeinflusst wird, daß die Änderung somit ausschließlich von der veränderten Verteilung der Moleküle herrührt. Die Übereinstimmung zwischen Theorie u. Experiment ist gut. Die Rechnungen sind unter Zugrundelegung der Formel von MORSE für die Potentialkurve des unteren Zustands durchgeführt worden, es wird aber gezeigt, daß die Resultate auch dann im wesentlichen dieselben bleiben, wenn eine andere Formel gewählt wird. Es wird insbesondere betont, daß das klass. FRANCK-CONDONSche Prinzip die Lage des Maximums mit großer Genauigkeit wiedergibt. (Physic. Rev. [2] 44. 193—200. 1/8. 1933. Univ. of California u. Harvard Univ., Chem. Labor.)

BORIS ROSEN.

Tutomu Tanaka und Zyun Koana, *Klassifikation von nicht eingeordneten Bandensystemen des neutralen OH. Bestimmung der Konstanten.* (Vgl. C. 1933. II. 1641.) Durch Anwendung des Kombinationsprinzips werden zahlreiche bisher nicht eingeordnete Linien in den OH-Banden bei $\lambda = 3122, 2875, 2677, 2946$ u. 3185 Å klassifiziert u. die Rotationskonstanten bestimmt: $B_0' = 16,955, B_e' = 17,373, \alpha' = 0,837, B_0'' = 18,516, B_e'' = 18,865, \alpha'' = 0,699 \text{ cm}^{-1}$. Die Banden bei $\lambda = 2677, 3428, 3122$ u. 2875 Å haben denselben Endzustand. Zwischen den Köpfen zweier aufeinanderfolgender Bandensysteme bleiben aber noch mehr als 30 Linien ungeordnet. (Proc. physico-math. Soc. Japan [3] 15. 272—89. Juli 1933 [Orig.: engl.])

ZEISE.

Hans Kopfermann, *Über die Kernmomente des Xenons*. Eine Hyperfeinstrukturunters. an einer Reihe von Xenonlinien hat zu folgenden Resultaten geführt: 1. Das mechan. Moment des X_{129} hat den Wert $J = 1/2$, das des X_{131} wahrscheinlich $J = 3/2$. Die geraden X-Isotopen spalten nicht meßbar auf. 2. Das numer. Verhältnis des magnet. Moments μ von X_{129} zu dem des X_{131} beträgt 1,1. μ_{129} hat das umgekehrte Vorzeichen wie μ_{131} . Da alle bisher untersuchten Terme für X_{129} verkehrte, für X_{131} n. Ordnung besitzen, so muß man annehmen, daß μ_{129} negatives, μ_{131} positives Vorzeichen haben. 3. Die Schwerpunkte sämtlicher Isotopen fallen innerhalb der Meßgenauigkeit zusammen. (Naturwiss. 21. 704. 29/9. 1933. Kopenhagen, Inst. für theoret. Physik.)

BORIS ROSEN.

E. F. Barker und Arthur Adel, *Auflösung der zwei Differenzbanden des CO_2 bei 10μ* . Die Rotationsstruktur der CO_2 -Banden bei $9,4$ u. $10,4 \mu$ (welche einen Übergang zwischen den Niveaus $(v_1, 2v_2)$ u. v_3 darstellen) wurde mit großer Dispersion vollkommen aufgelöst u. analysiert. Die Voraussagen der Theorie wurden bestätigt, insbesondere ergibt es sich, daß die J -Werte des Normalzustandes gerade sind. Einige Folgerungen aus der Theorie der Rotations-Vibrationswechselwrkg. konnten ebenfalls bestätigt werden. Das Trägheitsmoment berechnet sich mit großer Genauigkeit zu $J = 70,6 \cdot 10^{-40} \text{ g/qcm}$. (Physic. Rev. [2] 44. 185—87. 1/8. 1933. Univ. of Mich.)

C. Rulon Jeppesen, *Das Emissionsspektrum des molekularen Wasserstoffs im extremen Ultraviolett*. Ausführliche Arbeit zu C. 1933. I. 3283. Die Ergebnisse der Ausmessung des $2p^1 \Sigma - 1s^1 \Sigma$ u. des $2p^1 \Pi_{ca} - 1s^1 \Sigma$ -Systems des H_2 im Gebiet zwischen 1375 u. 810 Å, das mit einem 2-m-Gitter bei streifender Incidenz aufgenommen

wurde, wird in zahlreichen Tabellen u. Diagrammen wiedergegeben. Die Konstanten der 3 Zustände betragen:

	T_e	G_0	$\Delta G_e [\omega_e]$	$2x_e \omega_e$	B_e
$1s^1 \Sigma$. . .	0	2176,1	4417,9	262,63	60,8715
$2p^1 \Sigma$. . .	91708	673,7	1358,33	39,931	19,987
$2p^1 \Pi_{cd}$. . .	100049	1213,9	2468	177,867	31,288

	B_0	D_e	$F_e \cdot x 10^{-5}$	$I_c \cdot x 10^{-40}$	$r_e 10^{-8}$	α_e
$1s^1 \Sigma$. . .	59,354	-0,04652	5,1806	0,45437	0,73948	3,06709
$2p^1 \Sigma$. . .	19,457	-0,017188	2,9160	1,38381	1,2905	1,19556
$2p^1 \Pi_{cd}$. . .	30,602	-0,020959	1,8901	0,88391	1,03145	1,31673

v_{00} beträgt 90206,1 für das $2p^1 \Sigma - 1s^1 \Sigma$ - u. 99087,4 für das $2p^1 \Pi_{cd} - 1s^1 \Sigma$ -System. Es wird gezeigt, daß im Normalzustand die B_v/v u. die G_v/v -Kurven für kleine v -Werte eine positive Krümmung haben, die für größere v -Werte in eine negative übergeht. Ein solches Verh. war bisher für den Normalzustand der Moleküle nicht bekannt, tritt aber nach noch unveröffentlichten Verss. von BIRGE auch im Normalzustand des O_2 -Moleküls zutage. (Physic. Rev. [2] 44. 165—84. 1/8. 1933. Univ. of California.)

BORIS ROSEN.

Andrew McKellar. *Massenverhältnis der Lithiumisotopen aus dem Spektrum des Li_2 .* Ausführliche Arbeit zu C. 1933. I. 3537. Die Ausmessung der mit einem 6,5-m-Gitter aufgenommenen $Li^7 Li^7$ - u. $Li^7 Li^6$ -Bandensysteme im Grün-Violett ($^1\Pi - ^1\Sigma$ -System) ist in zahlreichen Tabellen wiedergegeben. Die Genauigkeit der Ausmessung wird zu $0,05 \text{ cm}^{-1}$ angegeben. Die Isotopieeffekte der Vibration u. Rotation werden für beide Zustände ausführlich untersucht. Als wahrscheinlichster Wert für $\rho = (\mu/\mu_1)^{1/2}$ wird aus den Daten für den $^1\Sigma$ -Zustand $\rho = 1,04141 \pm 0,00008$, aus denen des $^1\Pi$ -Zustandes $\rho = 1,0411 \pm 0,0002$ angegeben. Unter der Zugrundelegung des aus den Messungen von WALTON u. COCKROFT folgenden Wertes 7,015 für die M. von Li^7 , ergibt sich daraus für Li^6 die M. 6,001 bzw. 6,007. Es wird betont, daß dies in Widerspruch zu den Ergebnissen der massenspektrograph. Unters. von BAINBRIDGE steht, der den Wert $Li^6 = 6,0145 \pm 0,0003$ findet, ohne daß es möglich ist, den Grund für die Diskrepanz beider Methoden (die im Falle des B u. H nicht existiert) anzugeben. Die Konstanten beider Systeme betragen $B_v'' = 0,6721 - 0,00708 (v'' + 1/2)$; $B_v' = 0,5577 - 0,00888 (v' + 1/2)$; $B_v''' = 0,7303 - 0,00830 (v''' + 1/2)$; $B_v'' = 0,6046 - 0,00922 (v' + 1/2)$. Der Ursprung beider Systeme liegt bei $v_e = 20136,25 \pm 0,02$ u. $v_e' = 20436,29 \pm 0,04$, so daß kein meßbarer Elektronenisotopeneffekt nachgewiesen werden konnte. (Physic. Rev. [2] 44. 155—64. 1/8. 1933. Univ. of California, Departm. of Physics.)

BORIS ROSEN.

Léon Bloch und Eugene Bloch. *Funkenspektrum des Eisens im extremen Ultraviolett.* Mit demselben Spektrographen, mit dem Vff. (vgl. C. 1933. I. 903) die Spektren von Cu, Au u. Ag untersucht haben, wird das Funkenspektrum des Fe zwischen 1350 u. 360 Å aufgenommen u. durch Vergleich mit dem Kohlespektrum ausgemessen; die zufälligen Fehler können erheblich größer als 0,1 Å sein. Die mitgeteilten Intensitäten weichen nach Angabe der Vff. teilweise stark von den Ergebnissen von MILLIKAN, BOWEN u. SAWYER (Astrophysic. J. 53 [1921]. 150) ab. Dies könnte vielleicht auf der Verschiedenheit der Anregungsbedingungen beruhen u. soll noch näher untersucht werden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 197. 679—80. 2/10. 1933.) ZEISE.

N. P. Heydenburg. *Paschen-Backeffekt der Hyperfeinstruktur und Polarisation von Resonanzstrahlung. Cadmium ($6^1P_1 - 5^1S_0$).* Infolge des PASCHEN-BACK-Effektes der Hyperfeinstruktur der ungeraden Isotopen nimmt die Polarisation der Cd-Resonanzstrahlung ($\lambda = 2288 \text{ Å}$), die durch planpolarisiertes Licht erregt wird, von $76,7\%$ ohne Feld auf 100% in einem starken Felde zu. Die experimentellen Ergebnisse stimmen sehr nahe mit Berechnungen überein, die sich auf die von GOUDSMIT abgeänderte DARWINsche Theorie des PASCHEN-BACK-Effektes stützen u. die für den Abstand der beiden Komponenten, in die der 6^1P_1 -Term der ungeraden Isotopen des Cd aufspaltet, den Wert $12,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ liefern. Hieraus u. aus den SCHÜLERSchen Messungen der Hyperfeinaufspaltungen der Tripletlinien $6^3P_{0,1,2} - 6^3S_1$ ergeben sich für die Konstanten, die die Wechselwirkg. der p - u. s -Elektronen bestimmen, die Werte

$a = 8,4 \cdot 10^{-3}$ u. $b = 225,7 \cdot 10^{-3}$. (Physic. Rev. [2] 43. 640—47. 15/4. 1933. Iowa, State Univ., Departm. of Phys.) ZEISE.

W. S. Finkelstejn, *Raman-Landsberg-Mandelstameffekt und der Molekülbau organischer Substanzen*. Krit. Übersichtsreferat über den Ramaneffekt individueller organ. Verb. u. die sich auf Grund der Theorie der harmon. bzw. unharmon. Oszillatoren u. der mechan. Modellvorstellungen daraus ergebenden Folgerungen für den Molekülbau. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] 4. 166—203. 1933. Dnjepropetrowsk, Wiss. Forschungsinst. f. phys. Chemic.) BERSIN.

Antonio De Pereira Forjaz, *Chemische Wellenmechanik*. Nach einem Hinweis auf neuere Unters. über biolog. Wrkgg. kurzer HERTZscher Wellen beschreibt Vf. einige eigene Verss. mit einem offenen Schwingungskreise von 20 cm Durchmesser. Vf. ließ dessen Strahlung ($\lambda = 1,256$ m) z. B. auf ein Gemisch aus 25 ccm W., 20 Tropfen A. u. 20 Tropfen CH_3COOH wirken u. stellte eine etwas stärkere Abnahme des Brechungsindex als ohne Bestrahlung fest; der Unterschied betrug nach 2 Tagen 0,0000874, nach 4 Tagen aber nur noch 0,0000005. Ähnliche Ergebnisse fand Vf. mit einer Mischung aus W., CH_3OH u. HCOOH . Vf. schließt hieraus auf eine Änderung des Rk.-Mechanismus durch die elektromagnet. Wellen u. bezeichnet die vermutete neue Mechanik als „chem. Wellenmechanik“. Ferner stellt er eine Erniedrigung der Acidität von Öl, Wein, Weinessig u. Bier, eine Widerstandsabnahme von Elektrolytsgg., eine Verlängerung des Bogenspektrums von Zinn nach Rot im Felde jenes Oscillators fest. Die Wrkg. hängt morklich von dessen Orientierung in horizontaler u. vertikaler Richtung ab. (Arquivos Univ. Lisboa 1933. 6 Seiten. Univ. de Lisbonne. Sep.) ZEISE.

William H. Bragg and W. L. Bragg, *The crystalline state*. Vol. I. A general survey by W. L. Bragg. London: Bell 1933. (366 S.) 8°. 26 s net.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

A. Vašíček, *Über die Dielektrizitätskonstante von Lösungen*. Überblick über die Methoden der DE.-Best.: I. Resonanzmethoden. II. NERNSTsche Brückenmethode. III A. Elektrometr. Methoden. B. Ellipsoidmethode von FÜRTH (C. 1924. I. 2289. 1927. II. 1595). IV. Methoden von WEBER (C. 1931. II. 2572) u. WIEN (C. 1932. I. 359). (Chem. Listy Vědu Průmysl 27. 176—79. 202—04. 225—30. 25/5. 1933. Brünn, Tschech. T. H., Chem. Inst., Physikal. Abt.) R. K. MÜLLER.

M. Eremejew und B. Kurtschatow, *Elektrische Eigenschaften isomorpher Krystalle $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$* . Es wurden die dielekt. Eigg. der Krystalle isomorpher Mischungen von $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ u. $\text{NaNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit verschiedenen Verhältnissen beider Komponenten untersucht. Die Mischungen werden in drei Gruppen eingeteilt. In der ersten Gruppe ruft die Vergrößerung des Geh. an $\text{NaNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ eine allmähliche Verkleinerung seignette-elekt. Eigg. des Krystalls hervor. Beim Komponentenverhältnis 100:12,5 sind diese Eigg. von minimaler Größe. Die zweite Gruppe mit großem Geh. an $\text{NaNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wird durch die Entw. aller anomalen elekt. Eigg. des Seignettesalzes gekennzeichnet. In der dritten Gruppe befinden sich Mischungen mittlerer Zus. mit 15—20 Mol.-% $\text{NaNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Aus der Betrachtung der Abhängigkeit des Induktionsmomentes von der Feldstärke wird der Begriff des Sprungfeldes eingeführt, das ist die Feldgröße, bei der die Orientierung der Dipolgruppen beginnt. Ferner werden die Gesetzmäßigkeiten der Hysteresis für die zweite Gruppe von Mischungen u. ihr Zusammenhang mit dem Sprungfeld untersucht. Weiter wird die Abhängigkeit der Einstellung des Induktionsmomentes von der Zeit, während der die Spannung angelegt wurde, bestimmt. Schließlich wird der Temp.-Gang des Piezoeffektes für Mischungen der zweiten Gruppe, welcher sich der CURIE-WEISSschen Formel unterordnet, untersucht, und die Hysteresiserscheinungen des Piezoeffektes werden bei Temp. unterhalb des Curiepunktes erforscht. Alle Angaben beziehen sich auf den Fall, daß das elektr. Feld längs der a -Achse gerichtet ist. (Physik. Z. Sowjetunion 3. 304—20. 1933. Leningrad, Physikal.-techn. Inst., Lab. für Erforsch. d. Aufbaues der Materie.) DÜSING.

Rudolf Schulze, *Über Atomionisierung durch elektrische Felder*. Auf 2 verschiebbare u. durch Glühelktroden entgaste Ni-Elektroden wird S, der mehrfach im Vakuum dest. ist, so aufgedampft, daß nach dem Zusammenschieben der Elektroden eine sehr dünne isolierende S-Schicht vorhanden ist. Bei der Aufnahme der Stromspannungskurve findet Vf. dann eine plötzliche Erhöhung der Leitfähigkeit bei den Spannungen

45, 101.6, 152 u. 205 V, die in demselben Verhältnis stehen wie die aus den spektroskop. bestimmten Seriegrenzen abgeleiteten Ionisierungsspannungen des S: 10.31, 23.3, 34.9 u. 47.8 Volt. Da für jede Atomschicht eines Körpers eine Spannungsdifferenz von etwa 10 V zur Ionisierung notwendig ist, folgert Vf., daß die verwendete S-Schicht aus 4 Atomschichten besteht. Verss. mit dickeren Schichten liefern ähnliche Sprünge in der Stromspannungskurve. Hiernach können durch künstliche elektr. Felder Elektronen aus den Atomen abgespalten werden. (Naturwiss. 21. 737. 13/10. 1933. Berlin, Univ., Inst. f. Strahlenforschg.) ZEISE.

H. S. W. Massey und **R. A. Smith**, *Der Durchgang von positiven Ionen durch Gase*. Es wird eine quantenmechan. Theorie der Zusammenstöße zwischen neutralen Gasmolekülen u. langsamen positiven Ionen (Geschwindigkeit klein gegen die Umlaufgeschwindigkeit der Atomelektronen) entwickelt, die die Relativbewegung der Atom- u. der Ionenmassen als Störung behandelt u. die sowohl auf elast. als auch auf unelast. Stöße anwendbar ist. Ihre numer. Anwendung auf das Proton bestätigt qualitativ die von anderer Seite für elast. Streuung der Protonen gemessenen Winkelverteilungen u. die überragende Wahrscheinlichkeit für elast. Stöße im Gegensatz zu unelast. in He (z. B. anregenden, ionisierenden, umladenden). Besprochen werden im Zusammenhang mit der Theorie der Vff. ferner Verss. über Anregung u. Ionisierung durch Alkaliionen u. durch Neutralatome, sowie die Umladungserscheinungen im Falle exakter Resonanz, z. B. He^+ in Helium. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A 142. 142—72. 2/10. 1933. Cambridge, Trinity Coll. u. Emmanuel Coll.) KOLLATH.

C. Benedicks und **G. Siljeholm**, *Der elektrothermische Homogeneffekt im flüssigen Metall*. I. Es werden 6 verschiedene App. beschrieben, die zum Studium des im Titel genannten Effektes Verwendung finden. Danach besteht in einem gleichmäßig temperierten, homogenen Leiter eine der Stromstärke proportionale positive oder negative Wärmeentw. (auch „X-Effekt“ genannt). Besonders geeignet zum Nachweis des fraglichen Effektes sind fl., metall. Leiter. Mit der zuletzt gebauten Anordnung wird schließlich die Existenz des elektrotherm. Homogeneffektes an Hg , 4,5% Cd -Amalgam u. 27% Tl -Amalgam nachgewiesen. Die Größe des Effektes bei den verschiedenen Leitern nimmt in der angegebenen Reihenfolge ab. (Ark. Mat. Astron. Fysik Ser. A 23. Nr. 27. 21 Seiten. 1933. Stockholm, Metallograph. Inst.) CLUSIUS.

C. Benedicks und **G. Siljeholm**, *Der elektrothermische Homogeneffekt im flüssigen Metall*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Es besteht auch in einem gleichmäßig temperierten, homogenen Leiter die Tendenz zu einer in der Stromrichtung steigenden oder fallenden, linearen Temp.-Verteilung, die durch den elektrotherm. Homogeneffekt bewirkt wird. Für den speziellen Fall, daß die Enden des Leiters (Hg) auf konstanter Temp. gehalten werden, wird die zu erwartende Temp.-Verteilung vorausgesagt u. experimentell bestätigt. (Ark. Mat. Astron. Fysik Ser. A 24. Nr. 1. 16 Seiten. 1933.) CLUSIUS.

J. Frenkel, *Leitung in schlechten Elektronenleitern*. Der früher vom Vf. für Ionenkristalle angegebene Leitungsmechanismus (vgl. C. 1925. I. 26; 1928. I. 2581), wonach die Elektrizitätsleitung nicht nur durch die abdissoziierten Ionen bewirkt wird, sondern ebenso durch die „Löcher“ (holes), die bei der Entfernung der Ionen als entgegengesetzte Ladung im Krystallgitter entstehen, wird auf schlechte Elektronenleiter angewandt. Ebenso wie die Elektronen sich fortpflanzen, soll ein positives „Loch“ von einem Atom zu einem anderen übergehen können. Wären nämlich die positiven Ladungen fixiert, so würden sich die Elektronen wegen der dabei entstehenden Potentialdifferenz kaum von ihnen entfernen können. Schreibt man jedoch den „Löchern“ eine Beweglichkeit von der gleichen Größenordnung wie die der Elektronen zu, so werden sie sich von der belichteten Stelle in derselben Richtung wie die Elektronen fortbewegen zu Stellen geringerer Konz., werden so eine gleichmäßige Verteilung durch den ganzen Körper hindurch erzielen u. die Leitfähigkeit auch in unbelichteten Teilen erhöhen. Dieser Prozeß ist von einer stufenweisen Rekombination begleitet, wobei sich ein Gleichgewicht zwischen beiden Vorgängen ausbildet. Die beobachtete Potentialdifferenz ist ein Differenzeffekt der beiden verschiedenen Beweglichkeiten. Ihre Berechnung kann daher ebenso wie in der NERNSTschen Theorie der Konz.-Ketten durchgeführt werden, wobei die Beweglichkeiten u. Konz. eingehen, während der Rekombinationskoeff. nicht enthalten ist. Jedoch ist es im Prinzip möglich, diesen, bzw. seinen Kehrwert, die mittlere Lebensdauer eines Elektrons (oder eines „Loches“) in freiem Zustande zu bestimmen. (Nature, London 132. 312—13. 26/8. 1933. Leningrad, Physikal. Techn. Inst.) ETZRODT.

W. Meissner, *Arbeiten des Charlottenburger Kältelaboratoriums über Supraleitfähigkeit und über das Wasserstoffisotop*. Vortrag über die Einrichtung des Kältelaboratoriums der P. T. R. u. neuere Ergebnisse auf dem Gebiete der Supraleitung. V wird bei 4,3° absol., Mo ziemlich sicher bei 1,1° absol. supraleitend. Die Unters. von Mo-C-Legierungen ergibt, daß von 40 u. 60% C-Geh. ein eutekt. Gemisch vorliegt, da der Sprungpunkt in diesem Bereich überall 8,5° absol. beträgt. As-Pb-Legierungen werden am Sprungpunkt des Pb überleitend. Nach Verss. an supraleitenden Kontakten wird die Supraleitung nicht durch einen Tunneleffekt der freien Leitungselektronen bedingt. Nach Verss. an Sn-Drähten muß man es für sicher halten, daß die Supraleitung von der OHMSchen Leitfähigkeit grundsätzlich verschieden ist, da beim Abkühlen u. Erwärmen die Supraleitung bei wesentlich verschiedenen Temp. einsetzt. — Wasserstoff, der 3%₀₀ des schweren Isotops enthält, zeigt gegen n. Wasserstoff am Kp. einen Dampfdruckunterschied, der kleiner als 0,1 mm Hg ist. Eine nähere Diskussion der infolge von Umwandlungen langsam eintretenden Druckdifferenz scheint dafür zu sprechen, daß dem schweren H-Isotop das Kernmoment 1 zukommt. (Helv. physica Acta 6. 414—18. 14/10. 1933. Berlin-Charlottenburg.) CLUSIUS.

G. Chapas, *Verdünnungswärme der Elektrolyte*. Vf. bringt eine eingehende Besprechung des Kapitels Verdünnungswärme der physikal. Chemie. Er zeigt an Hand von Gleichungen, daß für die Best. der Lösungswärme u. der Verdünnungswärme einer binären Mischung die Kenntnis der Änderung der integralen Wärme des einen Bestandteiles mit seiner Konz. erforderlich ist. Es wird die Meßmethode zur Best. der Verdünnungswärme von LANGE u. Mitarbeitern (C. 1930. II. 2412) geschildert. Die experimentellen Arbeiten von RICHARDS u. ROWE (C. 1921. III. 93) u. von LANGE (C. 1925. II. 1415) werden besprochen u. die Ergebnisse im Licht der modernen Theorie der starken Elektrolyte diskutiert. (Rev. gén. Sci. pures appl. 44. 535—44. 15/10. 1933.) GAEDE.

T. Mounajed, *Leitfähigkeit der Chlorwasserstoffsäure in wasserfreiem Äther*. Vf. mißt die Äquivalentleitfähigkeit völlig wasserfreier HCl-Lsgg. in Ä. bei 18° Die gefundenen Werte sind tabellar. wiedergegeben. Die Äquivalentleitfähigkeit nimmt mit wachsender Konz. ab, um ein Minimum zu durchlaufen bei etwa 1 n.-HCl u. dann mit zunehmender Konz. rasch anzusteigen. Es wird Bldg. von Komplexionen angenommen. Gealterte Lsgg. zeigen Zunahme der Leitfähigkeit ohne Änderung der Konz. Es wird folgende Rk.: $C_2H_5-O-C_2H_5 + 2HCl \rightarrow H_2O + 2C_2H_5Cl$ u. Bldg. hydratisierter Cl⁻ u. H⁺-Ionen vermutet. Diese Annahme wird gestützt durch die Ergebnisse beim Hinzufügen geringer Mengen W. zu frischbereiteten Lsgg. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 197. 44—45. 3/7. 1933.) GAEDE.

M. Le Blanc und **O. Harnapp**, *Die Elektroden dritter Art*. (Vgl. C. 1930. II. 100.) Die Messung der EK. zur Best. der Ca⁺⁺-Konz. in Salzgemischen kann nur unter Anwendung der Elektroden dritter Art ausgeführt werden. Vf. leiten eine Formel ab, die die Beziehung zwischen den Löslichkeiten der Bodenkörper, der ursprünglichen Konz. der Unters.-Lsg. u. der Konz. der Unters.-Ionen nach Einstellung des Gleichgewichtes wiedergibt u. erlaubt, für jede Kombination von zusammengehörigen Bodenkörpern mit dem entsprechenden Elektrolyten die eintretenden Umsetzungen u. dadurch entstehenden Konz.-Änderungen zu berechnen. Die Formel wird durch Rechnung an folgenden Systemen geprüft: PbSO₄-CaSO₄-Ca⁺⁺; Zn-Oxalat-Ca-Oxalat-Ca⁺⁺; Cu-Oxalat-Ca-Oxalat-Ca⁺⁺; Pb-Oxalat-Ca-Oxalat-Ca⁺⁺; AgJ-TlJ-Tl⁺; HgS-CuS-Cu⁺⁺. Die sich ergebenden Zahlenwerte für den Fehler *c*, den verhältnismäßigen Fehler *c/Z*, die gesamte Konz. *K₂* der Kationen des 2. Bodenkörpers (*Z + c*) u. die Konz. *K₁* der wirklich gemessenen Kationen des 1. Bodenkörpers sind tabellar. u. graph. wiedergegeben. Unterhalb einer bestimmten Konz. ist eine Messung nicht mehr möglich. Eine quantitative Unters. des Systems Zn-Oxalat-Ca-Oxalat-Ca⁺⁺ bestätigt die Theorie vollständig u. ergibt, daß für die Einstellung des Gleichgewichtes eine lange Zeit erforderlich ist. Es werden für jede Elektrode dritter Art 2 charakterist. Daten gegeben: 1. der für ein größeres Konz.-Intervall konstante Fehler infolge des Ausfallens von Unters.-Ionen, 2. die untere Konz.-Grenze der Unters.-Lsg., bei der die Elektrode noch brauchbar ist. Es werden Regeln angegeben, die für die Auswahl einer Elektrode dritter Art beachtet werden müssen. Es werden die Elektroden: Hg|Hg₂WO₄-CaWO₄-Ca⁺⁺ u. Hg|Hg₂-Oxalat-Ca-Oxalat-Ca⁺⁺ zur Messung von Ca⁺⁺-Konz. in NaNO₃-haltigen Lsgg. untersucht. Die Löslichkeiten des Hg₂WO₄, des CaWO₄ u. des Hg₂-Oxalates werden bestimmt u. mit deren Hilfe die Gleichgewichte berechnet. Es wird gefunden, daß die erstgenannte Elektrode nicht sicher genug

arbeitet, während die zweite sehr gut brauchbar ist. Nur für chlorhaltige Lsgg. ist sie nicht anwendbar infolge der Bldg. von Calomel. Das Potential ist in diesem Falle nicht durch die Ca-Ionenkonz., sondern nur durch den Geh. an Chlorionen bestimmt. Die Kombination Cd—Cd-Stearat—Ca-Stearat—Ca⁺⁺ würde sich ihren Eigg. nach für die Ca-Best. in chloridhaltigen Lsgg. eignen, doch erlaubt die geringe Cd-Ionenkonz. nicht ihre Ermittlung mit Hilfe der Messung der EKK. (vgl. MC AULAY u. SPOONER, C. 1933. I. 740; SCHMID, VÖGELE u. WINKELMANN, C. 1933. I. 3686). (Z. physik. Chem. Abt. A. 166. 321—42. Okt. 1933. Leipzig, Univ., Phys.-Chem. Inst.) GAEDE.

Alfons Klemenc und Hans F. Hohn, Glimmlichtelektrolyse. IV. (III. vgl. C. 1931. II. 2429.) Vff. untersuchen die elektrochem. Vorgänge bei der Glimmlichtelektrolyse für den Fall, daß sich die Anode im Gasraum befindet (Kathodenfall). Die Apparatur ist beschrieben. Untersucht wird das Verh. von wss. H₂SO₄, von KClO₃ u. von HClO₄. Qualitativ sind die Rk.-Prodd. von der Polung unabhängig, doch ist quantitativ die Stromausbeute im Kathodenfall wesentlich größer. Bei der Chlorsäure u. der Perchlorsäure, die sowohl an der Anode, wie an der Kathode bei der Glimmlichtelektrolyse reduziert werden, ist die Stromausbeute in beiden Fällen bedeutend größer als bei der gewöhnlichen Elektrolyse, die als Wandelektrolyse bezeichnet wird. Da die Stromausbeute das FARADAYSche Äquivalent beträchtlich übersteigt, wird angenommen, daß in den elektrochem. Vorgängen neutrale „aktive“ Stoffe (z. B. atomarer Wasserstoff) teilnehmen. Es wird betont, daß die Glimmlichtred. die Metallphasentheorie von FOERSTER wesentlich ergänzt. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von HClO₄ u. H₂SO₄ bei der Glimmlichtelektrolyse wird festgestellt, daß HClO₄ in Ggw. von H₂SO₄ gleich stark reduziert wird, daß aber die letztere beträchtlich weniger oxydiert wird. Bei der Besprechung der Temp.-Verhältnisse wird hervorgehoben, daß eine Steigerung der Elektrolyttemp. unmittelbar unter dem Glimmraum nur um wenige Grade möglich ist, wofür auch die Bldg. der temperaturempfindlichen CAROSCHEN u. Überschweifelsäure spricht. Metallfällungen werden an der Fl.-Anode nicht erwartet u. auch nicht beobachtet. Eine Ausnahme machen Mn u. Ag, die leicht abscheidbare Oxydhydrate bilden. Pb dagegen wird nicht ausgefällt. Es wird daraus geschlossen, daß die beiden Metalle Pb u. Mn sich gegen elektrolyt. Oxydation verhalten, daß der Oxydationsmechanismus nicht derselbe ist. (Z. physik. Chem. Abt. A. 166. 343—56. Okt. 1933. Wien, I. Chem. Lab. d. Univ. Anorgan. Abtlg.) GAEDE.

O. Mohr, Die Abhängigkeit der Mindestspannung der elektrolytischen Ventilwirkung von den maßgebenden Variablen. Der Grund zur Durchführung der vorliegenden Arbeit ist die von GÜNTHER SCHULZE (C. 1913. II. 561) gefundene ungewöhnliche Abhängigkeit zwischen Formierungs- u. Mindestspannung u. die auffallend niedrige Mindestspannung bei den Alkalien als Kationen im Elektrolyten. Es wird eine ausführliche Darst. der Schaltung, der Meßmethode, der Ventilanzordnung u. -formierung gegeben. Es wird mit der Vergleichsmethode mit dem Oscillographen, die direkte Messungen einzelner Spannungswerte in Wechselstromkurven gestattet, gearbeitet u. die Mindestspannung der elektrolyt. Ventilwrkg. des Ta u. des Al untersucht. Als Elektrolyte in Konz. von $\frac{1}{1}$ — $\frac{7}{1000}$ -n. werden bei Unters. des Ta benutzt: HNO₃, H₂SO₄, Ameisen- u. Citronensäure, die Nitrate von Ammonium, Cr, Al, Ca, Ni, das Borat, Molybdat, Phosphat, Rhodanid, Sulfat, Sulfat, Carbonat, Bichromat, Fluorid u. Wolframat des Ammoniums, ameisensaures u. citronensaures Ammonium. Für die Unters. des Al eignen sich nur zitronensaures Ammonium, Ammonium carbonat, -borat u. -wolframat. Ta u. Al zeigen annähernd das gleiche Verh. Es zeigt sich, daß die Mindestspannung von der Stromdichte wenig beeinflußt wird, daß ein fast linearer Zusammenhang zwischen Formierungsspannung oder Schichtdicke u. Mindestspannung besteht, der für alle Elektrolyte gleich ist u. von der Elektrolytkonz. wenig abhängig ist. Es wird gefunden, daß die Kationen Na u. K eine Sonderstellung einnehmen, die auf Veränderungen in unmittelbarer Nähe der Schicht oder an ihr selbst zurückzuführen sind. Die aus Schichtdicke u. Mindestspannung berechenbare Durchbruchfestigkeit ist beinahe konstant. Mit wachsender Temp. nimmt die Mindestspannung im Intervall von 0—100° auf die Hälfte bis ein Drittel ab. Ein Einfluß der Frequenz des belastenden Wechselstromes ist nicht festgestellt. Die Mindestspannung ändert sich wenig mit der Größe der überlagerten Wechselspannung; die Erscheinungen weisen aber darauf hin, daß der Scheitelwert der belastenden Wechselspannung höher sein kann als die Formierungsspannung, ohne daß die Schicht weiter formiert wird. (Z. Physik 85. 679—92. 14/10. 1933. Dresden.) GAEDE.

W. J. Müller und W. Machu, Zur Theorie der Passivitätserscheinungen. XIX. Über den Abbau der natürlichen Oxydschicht des Eisens beim Rostvorgang. (XVIII. vgl. C. 1933. II. 3103.) Da sich gegen die Messungen der Freilegung des Fe beim Rostvorgang (vgl. C. 1933. II. 2449) unter Anwendung der Methoden, die sich aus der Bedeckungstheorie der Passivität zur Best. der freiliegenden Fläche eines teilweise bedeckten Metalls ergeben, der Einwand erheben läßt, daß die Best. indirekt ist, führen Vf. opt. Unterss. aus. Die Ergebnisse dieser Unterss. stehen in gutem Einklang mit der indirekten Best. Vf. zeigen die Erscheinungen bei einer von der OO-Scheibe geschliffenen Elektrode, wie an einer polierten Elektrode. Für die Abtragung der natürlichen Oxydschicht wird ein einfaches Gesetz abgeleitet, aus dem sich als Maßzahl für derartige Vorgänge die Halbwertszeit der Auflösung, der Oxydschicht ergibt. Es sind in einer Tabelle die aus den Verss. erhaltenen Halbwertszeiten zusammengestellt, um einen Begriff von der Größenordnung der Halbwertszeiten zu geben. (Z. physik. Chem. Abt. A. 166. 357—64. Okt. 1933. Wien, Inst. f. chem. Technologie anorgan. Stoffe d. T. H.) GAEDE.

Nicolas de Kolossowsky, Ein Beitrag zur thermodynamischen Theorie der Flüssigkeiten. Vf. weist darauf hin, daß Beziehungen für die therm. Ausdehnung, die Kompressibilität u. die Temp.-Abhängigkeit der spezif. Wärme bei Fl. aus einem allgemeinen Ausdruck für das thermodynam. Potential des fl. Zustandes erhalten werden können. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 197. 517—19. 21/8. 1933.) CLUSIUS.

P. N. Pawlow, Über das molekulare Volumen kondensierter Systeme. Die reale Zahl der Moleküle von Fl. u. Krystallen ist verschieden von der formalen. Aus der Grundhypothese, daß bei gleichem äußeren Druck u. gleicher Temp. jede fl. oder feste individuelle Substanz in 1 com die gleiche Zahl realer Moleküle enthält, wird gefolgert, daß das reale Mol.-Vol. bei gegebenem äußeren Druck u. gegebener Temp. eine universelle Konstante, unabhängig von der chem. Natur der Substanz ist. Falls n_1 , die wahre Zahl der realen Moleküle des gegebenen Stoffes, aus n , der formalen Zahl n Moleküle durch Assoziation, Dissoziation oder irgendeine andere Umwandlung n Moleküle entsteht, gilt $\omega n = n_1$, wo ω den *Umwandlungsindex* bezeichnet. Entsprechend soll für die molekularen Voll. $\omega/v = v_1$ gelten. Auf Grund einer modifizierten VAN DER WAALSschen Gleichung für den kondensierten Zustand:

$$[p + a/(v/\omega)^2] (v/\omega - b) = RT$$

wird für eine Reihe von Verb. ω_k , der Umwandlungsindex für krit. Bedingungen, zu < 1 gefunden, was für Assoziation (selbst des Wasserstoffs u. der Edelgase) spricht. Es werden einige weitere Folgerungen besprochen. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] 3. 448—54. Odessa, Chem.-technolog. Inst.) BERSIN.

P. N. Pawlow, Über die Zustandsgleichung kondensierter Systeme. (Vgl. vorst. Ref.) Die entwickelte Zustandsgleichung kondensierter Systeme wird auf ihre Verwendbarkeit geprüft. Der Zusammenhang zwischen a_k u. den individuellen chem. Konstanten, die Einw. der Moleküle aufeinander, die Methoden zur Ermittlung des *Umwandlungsindex* ω , die Best. von b , der Zusammenhang von b mit der Mol.-Refr., die Beziehung des Brechungsindex zum krit. Vol. u. ω , die Abhängigkeit von b bzw. ω von p u. T werden ausführlich besprochen. Die Best. von ω für den Äthyläther als Bezugssubstanz führt zur Errechnung der gleichen Größe für einige andere Verb., darunter W. bei verschiedenen Temp. Bei Temp.-Steigerung fällt ω (steigt b), geht durch ein Minimum (Maximum) u. steigt dann wieder an (fällt). — Der Assoziationsgrad α hängt mit ω nach $\alpha = (1 - \omega) n/n - 1$ zusammen, wo n die Zahl der einfachen Moleküle darstellt, die in einer assoziierten Molekel enthalten sind. Bei W. steigt α mit der Temp. Weitere Einzelheiten im Original. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] 3. 455—76.) BERSIN.

P. N. Pawlow, Über die Zustandsgleichung realer Gase und Dämpfe. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird die Abhängigkeit von b , p , T u. ω voneinander für Gase im Sinne der oben entwickelten Vorstellungen erörtert. Ein Komplex von 3 Gleichungen charakterisiert den Gaszustand. Das eigentliche Vol. der Molekel eines assoziierten Gases wird in Beziehung zum Brechungsindex u. zur DE. gebracht. Es wird eine Gleichung zur Berechnung des elektr. Moments der Molekel einer assoziierten Substanz gegeben. Danach sind die nach DEBYE errechneten Momente, μ_{Deb} , im Sinne von $\mu = \mu_{\text{Deb}}(1/\omega)^{1/2}$ zu korrigieren. Schließlich wird eine abgeleitete Zustandsgleichung assoziierter Substanzen mitgeteilt. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] 3. 477—88.) BERSIN.

A. Eucken, Zustandsgleichung und Parachor. 1. Die Zustandsgleichung kondensierter isotroper Körper, die die Summe von äußerem Druck u. Kohäsionsdruck der Summe von therm. Druck u. Repulsionsdruck gleichsetzt, wird in bestimmter Weise interpretiert. Der therm. Druck wird $\sim T/v^3$, der Kohäsionsdruck $\sim v^{-3}$ u. der Repulsionsdruck $\sim v^{-6}$ angesetzt. Die so erhaltene neue Zustandsgleichung gestattet z. B. zwischen 273 u. 353° absol. die Druckabhängigkeit des Vol. bei CS₂ bis zu 10 000 kg/cm² auf etwa 1% genau wiederzugeben. Die Beziehung scheint — besonders bei hohen Temp. — den üblichen Zustandsgleichungen überlegen zu sein. 2. Ferner wird gezeigt, daß die LONDONSche Theorie der Molekularattraktion für den Kohäsionsdruck dieselbe Volumenfunktion liefert. Überträgt man die LONDONSche Theorie auf Moll., so läßt sich ein Zusammenhang zwischen Kohäsionsdruck, Oberflächenenthalpie u. Oberflächenspannung herleiten. Unter gewissen Vernachlässigungen erhält man dann einen Ausdrück $V^{1/3} \cdot \sigma = \text{const.}$ für die Zustandsgleichung einer Fl. bei niedrigem Druck. Die fragliche Konstante entspricht nun völlig dem Parachor, das auf diese Weise erstmalig eine Verknüpfung mit einer Zustandsgleichung erfahren hat. Die Additivität des Parachors für organ. Verb. erklärt sich so, daß es etwa das 2,9-fache des Nullpunktvolumens darstellt. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-physik. Kl. 1933. 340—49. 15/9.) CLUSIUS.

J. C. Southard und F. G. Brickwedde, Spezifische Wärmen bei tiefen Temperaturen. I. Ein verbessertes Calorimeter zum Gebrauch von 14—300° K. Der Wärmehalt und die Entropie von Naphthalin. (III. vgl. C. 1933. II. 1317.) Früher benutzter App. vgl. C. 1930. I. 3164. Das Calorimeter wird durch Umgeben des Aufnahmegefäßes mit einem elektr. beheizten Schutzgefäß so verbessert, daß die Temp. des Aufnahmegefäßes sehr lange auf 0,001° konstant ist, man also auch langsam verlaufende Umwandlungen verfolgen kann. Alle Zuleitungen werden durch besondere Vorrichtungen zwischen Schutzgefäß u. Mantel auf die richtige Temp. gebracht. Eine genaue Diskussion ergibt, daß der App. bis 40° K auf 1/100 genau arbeitet, bei 14° K auf 1%. — Naphthalin vom Bureau of Standards wird untersucht. (1 cal.₁₅ = 4,1833 internat. Joule.) C_p bei 15,14° K 1,411, regelmäßig steigend bis 39,55 bei 294,68° K. Entropie bei 298,16° K 39,89 ± 0,12, freie Bildungsenergie +48,5 kcal. — Vgl. auch nachst. Ref. (J. Amer. chem. Soc. 55. 4378—84. Nov. 1933. Washington D. C., Düngemittel-Abt. d. Bur. of Chem. and Soils, Bureau of Stand.) W. A. ROTH.

J. C. Southard und R. T. Milner, Spezifische Wärmen bei tiefen Temperaturen. II. Die Kalibration von Platin-, Platin-10% Rhodium- und Konstantan-Widerstandsthermometern zwischen —259 und —190°. (I. vgl. vorst. Ref.) Unterhalb —190° gilt nur das Gasthermometer. Vff. stellen ein He-Gasthermometer aus dickem Cu her, in dessen Wand verschiedene Widerstandsthermometer eingelassen sind. Das im vorst. Ref. beschriebene Calorimeter dient als Thermostat. Genauigkeit ca. 0,02°. R/R₀ wird für die beiden Pt, das Pt-Pt-Rh u. das Konstantan-Thermometer tabelliert; der Kp. von H₂ wird kontrolliert, wobei mit O₂ geeicht wird. Die von HENNING vorgeschlagene Formel $R/R - R'/R_0' = (T - 273) \cdot [A - B/(T + 10)]$ leistet gute Dienste: zwischen 20 u. 97° K zeigen die beiden (in ihren Konstanten recht verschiedenen) Pt-Thermometer nur Abweichungen von ±0,01°. Konstantan kann zwischen 14 u. 20° K mit Vorteil benutzt werden. (J. Amer. chem. Soc. 55. 4384—91. Nov. 1933.) W. A. ROTH.

W. A. Felsing und F. W. Jessen, Die Wärmekapazitäten von gasförmigem Mono- und Dimethylamin. Will man Monomethylamin als Kältemittel verwenden, so muß C_p bekannt sein. Vff. arbeiten nach der etwas modifizierten Durchflußmethode von SCHEEL u. HEUSE. Mit Luft u. C_p = 6,960 bei 25° erhalten. Die Methylamine werden zwischen 0 u. 50° untersucht u. für das Monomethylamin: C_p = 9,530 + 0,1108 · T⁻¹ — 1,212 · 10⁻⁴ · T², für das Dimethylamin C_p = 5,595 — 0,1148 · T + 2,750 · 10⁻⁴ · T² abgeleitet. C_p/C_v (nach KUNDT-SAHA) ist bei 25°: Monomethylamin 1,202, Dimethylamin 1,149, Trimethylamin 1,184, Äthylamin 1,135. (J. Amer. chem. Soc. 55. 4418 bis 4422. Nov. 1933. Austin, Texas, Univ., Chem. Lab.) W. A. ROTH.

T. Mounajed, Flüchtigkeitkoeffizient der Chlorwasserstoffsäure in wasserfreiem Äther. Das elektr. Leitvermögen von HCl in wasserfreiem Ä. steigt bei hohen Konz. stark an, so daß man die Existenz von komplexen Ionen vermutet hat. Vf. bestimmt nach JAULMES (C. 1933. I. 20) den Flüchtigkeitkoeff.: dieser steigt mit der Konz. anfangs schwach, dann stärker, dann in dem Gebiet der vermuteten Komplexbldg. wieder schwach, was für die Hypothese spricht. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 197. 324. 24/7. 1933.) W. A. ROTH.

Alfred W. Francis und **Geoffrey W. Robbins**, *Die Dampfdrucke von Propan und von Propylen*. Die bisherigen Daten streuen stark. — Die Substanzen werden in einem neuartigen, ganz aus Glas bestehenden App. untersucht. — Kp. Propan —42,3°, Propylen —47,4—47,5°. Gemessen wird zwischen ca. 10 u. 25 at (Propan 27—64°, Propylen 29—46°). Nimmt man die gesondert bestimmten Kpp. hinzu, so ist für Propan: $\log P_{\text{at.}} = 4,375 - 1010/T$, für Propylen $\log P_{\text{at.}} = 4,357 - 983/T$. (J. Amer. chem. Soc. 55. 4339—42. Nov. 1933. Paulsboro, N. J., Socony-Vac.-Corpor.)

W. A. ROTH.

F. Simon, *Heliumverflüssigung mit Arbeitsleistung*. Vortrag über das Verf., Ho durch adiab. Expansion in einem mit fl. H₂ vorgekühlten Stahlgefäß zu verflüssigen. Der H₂ kann evtl. in demselben App. nach dem LINDE-Verf. mit einem Miniaturverflüssiger gewonnen werden. (Helv. physica Acta 6. 424—25. 14/10. 1933. Breslau, Phys.-chem. Inst. d. Techn. Hochsch.)

CLUSIUS.

W. H. Keesom, *Thermische Eigenschaften des flüssigen Heliums*. Zusammenfassender Vortrag über die therm. Eig. des fl. He, die in letzter Zeit neu aufgefunden worden sind. Die Unterss. befassen sich vor allem mit den Diskontinuitätserscheinungen bei 2,19° absol., wobei nach EHRENFEST eine Umwandlung 2. Ordnung vorzuliegen scheint. (Helv. physica Acta 6. 418—22. 14/10. 1933. Leiden.)

CLUSIUS.

F. Simon, *Calorimetrische Messungen über Termaufspaltungen in Krystallen*. Die Unterss. der spezif. Wärme des *Gadoliniumsulfats* zwischen 5 u. 1,6° absol. zeigten ein außerordentlich starkes Ansteigen mit fallender Temp. Diese Anomalie ist so zu erklären, daß die Gleichwertigkeit der verschiedenen Spinorientierungen für das Gadoliniumion bei diesen Temp. aufgehoben wird. Durch das Auftreten dieses Effektes wird dem magnetocalor. Kälteverf. eine Schranke gesetzt. Ganz entsprechende Effekte sind zu erwarten, wenn man zu so tiefen Temp. herabgeht, daß die Kerndrallorientierungen energet. ungleichwertig werden. (Helv. physica Acta 6. 422—24. 14/10. 1933. Breslau, Phys.-chem. Inst. d. Techn. Hochsch.)

CLUSIUS.

J. B. Conant, *Zur Dissoziationswärme der C—C-Bindung*. Unter der Annahme, daß annähernd die gleiche Entropieänderung bei der Dissoziation von Verb. stattfindet, die dem Hexaphenyläthan analog gebaut sind, werden für verschiedene substituierte Äthane die Dissoziationswärmen berechnet. Es ergeben sich gewisse Regelmäßigkeiten für die Spaltungswärme der C-C-Bindung je nach den Substituenten, durch die die Äthan-H-Atome ersetzt werden. (J. chem. Physics 1. 427—31. Juli 1933. Harvard Univ.)

CLUSIUS.

G. B. Kistiakowsky und **H. Gershinowitz**, *Die thermische Dissoziation des Cyans in Cyanradikale*. Die therm. Dissoziation des Dicyans wird zwischen 1124 u. 1229° durch Aufnahme des Absorptionsspektrums des CN-Radikals verfolgt. Das Dicyan (aus KCN u. CuSO₄-Lsg.) wird dabei mit reinem N₂ verd., um die Paracyanbdg. u. andere Nebenrkk. hintenanzuhalten. Die Aufnahmen zeigen nur den Kopf des P-Zweiges; doch sollte dadurch die Auswertung nicht beeinflusst werden. Nach Berücksichtigung aller Fehlergrenzen ist der wahrscheinlichste Wert für die Dissoziationswärme 77 ± 4 kcal. Mit Hilfe thermochem. Daten (BERTHELOT-THOMSEN) ergibt sich für die Rk. $\text{HCN} = \text{H} + \text{CN}$ eine Wärmetönung von $94,5 \pm 4$ kcal. Eine eingehende Diskussion ergibt, daß dieser Wert mit den bekannten spektroskop. u. thermochem. Wärmetönungen die Festigkeit sowohl der C-H- als auch der C-C-Bindung am besten wiedergibt. Die Sublimationswärme des C errechnet sich endlich zu 154 ± 3 kcal. (J. chem. Physics 1. 432—39. Juli 1933. Harvard Univ.)

CLUSIUS.

W. Lochte-Holtgreven und **C. E. H. Bawn**, *Die Bildungswärme und Beschaffenheit der Kohlenstoff-Sauerstoff- und Kohlenstoff-Schwefel-Bindungen*. Durch Aufnahme des Absorptionsspektrums von COS wird der Beginn der kontinuierlichen Absorption bei 2550 Å festgelegt. Der Vergleich mit thermochem. Daten lehrt, daß dabei das Mol. in CO u. ein angeregtes Schwefelatom (¹D) zerfällt. Setzt man die Anregungsenergie zu 35 kcal an, so ergibt sich die Dissoziationswärme in CO u. S zu 76 kcal. Die Absolutwerte für die Festigkeit der C=O u. C=S-Bindung werden zu 163 kcal bzw. 113 kcal abgeschätzt. Es wird darauf hingewiesen, daß die Kraftkonstante nicht allgemein als ein Charakteristikum für einen bestimmten Bindungstyp angesehen werden kann. Jedoch deuten diese Größen im Verein mit dem Werte für die Bindungsenergie bei den CO- u. CS-Bindungen im CO₂, CS₂ u. COS unzweifelhaft auf das Vorhandensein von Doppelbindungen hin. (Trans. Faraday Soc. 28. 698—704. 1932. Manchester, Univ.)

CLUSIUS.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Shridhar Sarvottam Joshi und K. S. Viswanath, *Studium der Kinetik der Kolloidkoagulation. V. Änderung der Viscosität während der Koagulation.* (IV. vgl. C. 1933. II. 2959.) Der Verlauf des Koagulationsprozesses u. die Rolle der Autokatalyse wird an As_2S_3 -Solen mit u. ohne Gelatinezusatz sowie an *Gelatinesolen* untersucht. Als Koagulationsmittel dienten KCl-Lsgg. in verschiedenen Konz. ($1-\frac{1}{20}$ -n.), die Koagulation wurde viscosimetr. nach der etwas modifizierten Methode von SCARPA (Gazz. chim. ital. 40 [1910]. 271) verfolgt. Die aufgenommenen Viscosität-Zeitkurven zeigen, daß beim Beginn der Koagulation die Viscosität stets ein Minimum erreicht, wonach eine merkliche Zunahme der Viscositätswerte verzeichnet wird. Letzteres wird auf eine autokatalyt. Beeinflussung des Koagulationsprozesses zurückgeführt. Nur die Verss., bei welchen sehr geringe bzw. sehr hohe KCl-Konz. angewandt wurden, zeigten diesen Verlauf nicht u. führten lediglich zu wellenförmigen Kurven, die keinen klaren Gang der Viscosität erschen ließen. (J. Indian chem. Soc. 10. 329—40. Juli 1933. Benares, Hindu-Univ., Chem. Lab.) GURIAN.

Shridhar Sarvottam Joshi und Avadh Narayan Lal, *Untersuchungen über die Schutzwirkung von Kolloiden. III. Einfluß von Saccharose und Natriumoleat auf die Stabilität von kolloidem Mangandioxyd.* (II. vgl. C. 1933. II. 2958.) Die Veränderung der 0,75 g MnO_2 im Liter u. geringe KOH-Mengen enthaltenden Sole unter dem Einfluß von Na-Oleat u. von Saccharose wurde viscosimetr. verfolgt. Es zeigte sich, daß bei Zusatz von Na-Oleat (das im allgemeinen als Schutzkolloid gilt) die Koagulation nach einer gewissen Zeit eintritt, die von der Zusatzmenge abhängt, u. daß wachsende Zusatzmengen die Koagulationszeit verkürzen. Bei Saccharosezusatz konnte dieser Beschleunigungseffekt nicht festgestellt werden, u. während in Ggw. des Na-Oleats die Koagulation bereits nach kurzer Zeit eintrat, war in den Solen, welche Saccharose enthielten, in allen Fällen erst nach 24 Stdn. ein Koagulationsbeginn wahrzunehmen. — Die Viscositätskurven zeigen sowohl bei Zusatz von geringen Mengen Na-Oleat (Schutzkolloid) als auch bei Ggw. geringer Mengen Saccharose (Nichtelektrolyt) eine Viscositätsabnahme im Anfangsstadium. (J. Indian chem. Soc. 10. 367—71. Juli 1933. Benares, Hindu-Univ., Chem. Lab.) GURIAN.

F. E. Bartell und Allan D. Wooley, *Randwinkel zwischen festem Körper-Flüssigkeit-Luft und ihre Abhängigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit des festen Körpers.* Nach der Steighöhenmethode werden die Randwinkel, die α -Bromnaphthalin bzw. Acetyltetrabromid in Capillaren aus Pyrexglas oder Quarz bei Berührung mit der Luft bilden, aus der Gleichung für die Oberflächenspannung berechnet, indem diese nach der Tropfengewichtsmethode von HARKINS u. die D. der Fl. pyknometr. bestimmt werden. Der Randwinkel der *steigenden* Fl. hängt stark von der Vorbehandlung der Oberfläche ab (Durchspülung mit h. trockener Luft, mit W.-Dampf oder Bzl.-Dampf); eine solche Standardvorbehandlungsmethode liefert reproduzierbare Werte für diese „Anstiegswinkel“. Infolge dieses Umstandes u. der scheinbaren Stabilität dieser Winkel wirken sie wie Gleichgewichtswinkel; sie bilden empfindliche Kennzeichen für die Beschaffenheit einer festen Oberfläche. Dagegen sind die Randwinkel bei *sinkender* Fl., also an der benetzten Wand, weitgehend unabhängig von der Vorbehandlung der Wandfläche, was ohne weiteres verständlich ist, weil die Benetzung eine zusätzliche Vorbehandlung darstellt, die viel wirksamer als die obige ist. Diese „Abstiegswinkel“ sind Gleichgewichtswinkel. Von beiden Seiten her stellt sich bei den untersuchten Systemen ein Gleichgewichtsrandwinkel ein, der der charakteristischste Randwinkel für das gegebene System u. dem „Abstiegswinkel“ äquivalent ist. (J. Amer. chem. Soc. 55. 3518—27. Sept. 1933. Ann Arbor, Michigan, Departm. of Chemistry of the Univ.) ZEISE.

Suzanne Veil, *Untersuchung der Eigenschaften und Reaktionen von Farbstoffen in zwei Dimensionen.* Der Diffusionshof, den ein Stückchen Methylblau oder ein Tropfen seiner konz. wss. Lsg. auf einer Gelatineschicht (auf einer Glasplatte) hervorruft, wurde mikrophotometr. untersucht. Die von MOKRUSCHIN (C. 1928. I. 1273) erwähnte Diskontinuität im Hof konnte nicht beobachtet werden (vgl. auch FODOR u. MAYER, C. 1929. I. 1549). *Methylblau*, *Malachitgrün*, *Methylviolett*, *Toluidinblau* u. *Neutralrot* erleiden im elektr. Feld Kataphorese. Befinden sich die Farbstoffe in Gelatine, an der ein Feld liegt, so überlagert die Kataphorese das charakterist. Verh. der Gelatine im Feld. Der Farbstoff häuft sich in einigen deformierten Zonen an, während er in anderen dünner wird. In den verschiedenen Gelatinezonen, die durch das Feld ge-

schaffen werden, scheint die ungleiche Verteilung des Farbstoffs auf der ungleichen Wanderungsgeschwindigkeit zu beruhen. Wird ein Tropfen einer Methylenblausg. auf eine mit KJ, $K_2Cr_2O_7$ oder KSCN imprägnierte Gelatineschicht gebracht, so diffundiert der Farbstoff nicht, während umgekehrt, wenn der Elektrolyt auf mit Farbstoff imprägnierte Gelatine getropft wird, der Elektrolyt diffundiert u. den Farbstoff zurückdrängt. Wurde ein Tropfen $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. auf mit Neutralrot imprägnierte Gelatine gebracht, so entstanden Ringe, die sich genau nach dem früher für die LIESEGANGSchen Ringe erhaltenen Gesetz verteilen (vgl. C. 1928. I. 1273). (J. Chim. physique 30. 266—73. 1933. Sorbonne, Lab. de Chimie générale.) CORTE.

Hajime Isohe und Sadami Imai, *Studien über Elektroosmose. I. Über die elektrokinetische Potentialdifferenz an der Grenzfläche in verschiedenen konzentrierten Lösungen einiger saurer Elektrolyte*. Mit einer dem BRIGGSchen App. ähnlichen Vers.-Anordnung wurde die elektroosmot. Wanderungsgeschwindigkeit von Säurelsgg. (HCl, Phosphorsäure, Essigsäure, Chloressigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure u. a. m.) durch ein Diaphragma gemessen, wobei darauf geachtet wurde, daß Fehler, die durch zu schmale Capillaren, durch zu starke oder zu schwache Ströme usw. entstehen, soweit wie möglich vermieden wurden. — Berechnungen des ζ -Potentials, ausgeführt nach SMOLUCHOWSKI, zeigen, daß das ζ -Potential in jeder sauren Lsg. mit der Konz. zunächst zunimmt, ein Maximum erreicht, u. dann regelmäßig abnimmt. Mittels einer im Original abgeleiteten Gleichung wurden die dem Maximum des ζ -Potentials entsprechenden Konz. der Lsgg. berechnet. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 22. Nr. 448—53. Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.], Tokyo 12. Nr. 10. 2—4. Okt. 1933.) GURIAN.

David R. Briggs, *Elektroosmose und anomale Osmose*. Der osmot. Druck von Gummi arabicum-Lsgg. wurde auf folgende Weise gemessen: Das Gummi arabicum wurde durch Elektrodialyse von allen anderen Ionen außer H-Ionen befreit. 1 g des erhaltenen Prod. erforderte zur Neutralisation $85 \cdot 10^{-5}$ Äquivalente NaOH. Bekannte Mengen des so gewonnenen kolloiden Na-Salzes wurden in Kollodiumsäckchen gebracht, die bei 25° in eine äußere Lsg. gestellt wurden u. auf die ein konstanter äußerer Druck P_0 ausgeübt wurde. Bei einer Versuchsserie wurde P_0 variiert, während die äußere Lsg. überall die gleiche war; bei einer zweiten Serie wurde bei konstantem P_0 u. konstantem Gesamtgeh. an Cl⁻ im ganzen System, das pH durch Zugabe von HCl zwischen 2 u. 7 variiert; u. bei einer dritten Serie wurde bei konstantem P_0 die NaCl-Konz. zwischen einem sehr niedrigen Wert u. 0,01 n. variiert. Bei allen Verss. wurde das System durch HCl-Zusatz sauer gehalten. Bekannt war in jedem Falle die Gesamtmenge des W. u. aller diffusiblen Ionen (Na⁺, H⁺ u. Cl⁻) in dem System (Innenraum + Außenraum). Nach Einstellung des Gleichgewichts wurde gemessen: Die Kolloidkonz. u. Wassermenge innerhalb des Kollodiumsäckchens durch Wägung des letzteren u. die Konz. der H-Ionen zu beiden Seiten der Membran [pH_a im Außenraum u. pH_i im Innenraum] elektrometr. Daraus konnten das Membranpotential $E = 59,1 (pH_a - pH_i)$ Millivolt u. mit Hilfe der DONNANSchen Theorie die Konz. aller diffusiblen Ionen zu beiden Seiten der Membran berechnet werden. Das berechnete E lag stets so, daß die äußere Lsg. der inneren gegenüber negativ geladen war. Der osmot. Druck der Kolloidionen wurde als zu klein vernachlässigt u. aus der Differenz Δc der Konz. der diffusiblen Ionen zu beiden Seiten der Membran wurde derjenige osmot. Druck $P_c = 25280 \cdot \Delta c$ in em Wassersäule berechnet, der allein aus der ungleichmäßigen Verteilung der diffusiblen Ionen stammt. Der wirklich beobachtete osmot. Druck P_0 war stets kleiner als P_c . Die Differenz $P_c - P_0 = P_x$ wurde als elektroosmot. Druck gedeutet. Wenn die Membran, wie in dem untersuchten Fall, gegenüber der Fl. negativ geladen ist (die wirksame Porenwand besteht höchstwahrscheinlich aus einem Überzug aus Gummi arabicum über dem Kollodiumgerüst), so muß nämlich ein durch das Membranpotential E hervorgerufener elektroosmot. Druck $P_x = 2 E \zeta D / \pi r^2$ ($D = DE$. der Lsg., $r =$ Porenradius, $\zeta =$ elektrokinet. Potential an der Porenwand) dem wahren osmot. Druck P_c entgegenwirken. In dieser Gleichung sind D u. r (eine Variation der Porenweite hat keinen Einfluß auf die Gleichgewichtseinstellung) Konstanten, während der Wert von ζ nicht direkt bekannt ist. Vf. setzt ihn proportional dem aus den Gleichgewichtskonz. der beteiligten Ionen berechnbaren Ionisationsgrad α des Kolloids, wobei er annimmt, daß dieser bei dem die Porenwände aufbauenden Gummi arabicum ebenso groß ist wie bei dem in der Lsg. befindlichen. ζ ist aber auch abhängig von der Konz. der Chlorionen in der Innenlsg. $[Cl^-]_i$ (aber unabhängig von der Konz. eines zugefügten Nichtelektrolyten, z. B. A.) u. zwar ergab sich die aus der obigen Gleichung geforderte Konstanz von $E \zeta / P_x$, wenn ζ proportional $[Cl^-]_i^{0,211}$

gesetzt wurde (graph. ermittelt), was darauf hindeutet, daß ζ durch die adsorbierten Chlorionen verändert wird. Die so erhaltene Beziehung $E \cdot \alpha \cdot [Cl^-]_i^{0,211} / P_x = \text{Konst.}$ erwies sich, wenn die Messungsergebnisse eingesetzt wurden, für alle Einzelvers. also gut erfüllt. Dadurch wird die Theorie des Vf. gestützt, daß bei allen Messungen des osmot. Druckes kolloider Lsgg. die Elektrosmose zu berücksichtigen ist u. daß bei entsprechender Berücksichtigung die meisten der beobachteten Fälle von anomaler Osmose aufgeklärt werden können. (Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A. 19. 704—10. Juli 1933. Chicago, Univ., Otho S. A. Sprague Memorial Institute and the Department of Pathology.)

ERBE.

H. Döring, *Calciumoxalatringe. Ein eigentümlicher Fall periodischer Niederschlagbildung.* Beim Auflegen der Epidermis von einem Schuppenblatt der Küchenzwiebel auf einen Objektträger u. Benetzung derselben mit einer 0,1-n. $K_2C_2O_4$ -Lsg. wurde eine Diffusion Ca-haltiger Stoffe aus den abgestorbenen Gewebezellen u. rhythm. Abscheidung von sich bildendem Ca-Oxalat beobachtet. An Hand einer Mikroaufnahme wird die Art der gebildeten Strukturen beschrieben. (Naturwiss. 21. 675. 15/9. 1933.)

GURIAN.

N. Fuchs, *Über die Oberflächenkondensation.* Die FRENKELSche Theorie der Oberflächenkondensation (vgl. C. 1924. II. 1881) fordert das Vorhandensein einer scharf definierten krit. Temp. bei der Kondensation. Die neuesten experimentellen Befunde von CHARITON, SSEMENOW u. SCHALNIKOW (vgl. C. 1932. I. 2937) widerlegen die Existenz einer krit. Temp. (bzw. einer krit. Dichte). Bei genügender Versuchsdauer bildet sich ein Nd. schon oberhalb der „krit.“ Temp., u. zwar erfordert die Nd.-Bldg. um so längere Zeit, je höher die Temp. bzw. je kleiner die Strahldichte ist. CHARITON, SSEMENOW u. SCHALNIKOW selbst führen diese Ergebnisse auf Ungleichförmigkeiten der Oberfläche zurück. Da die Ähnlichkeit zwischen den Erscheinungen bei der Oberflächenkondensation u. der räumlichen Kondensation (z. B. in übersätt. Lsgg.) groß ist u. andererseits die Tatsache besteht, daß die Bldg.-Geschwindigkeit des Nd. von der Substanz an deren Oberfläche die Kondensation erfolgt, wenig abhängt, erklären Vff. auf Grund der allgemeinen GIBBS-VOLMERSchen Theorie der Kondensationsvorgänge die Befunde von CHARITON, SSEMENOW u. SCHALNIKOW. Es läßt sich dabei befriedigende Übereinstimmung zwischen Vers. u. Theorie erzielen. (Physik. Z. Sowjetunion 4. 481—87. 1933. Moskau, Karpow-Inst. f. physikal. Chemie.)

E. HOFFMANN.

Paul V. Mc Kinney, *Die Adsorption von Gasen an Palladiumoxyd.* Die Adsorption von O_2 , CO u. CO_2 an PdO wird zwischen -78 u. 218° bei Drucken von einigen 100 mm Hg untersucht. O_2 wird von PdO auch dann nicht adsorbiert, wenn dies teilweise durch CO reduziert ist. CO wird reversibel (physikal.) adsorbiert; die adsorbierte Menge nimmt mit steigender Red. des Oxyds stark ab. Die Adsorption des CO zeigt ein Maximum bei etwa 100° ; dies beruht auf der aktivierten Adsorption, die zwischen 0 u. 100° langsam zunimmt; das Gas wird fest gebunden u. verdampft nur als CO_2 ; die Desorption ist erst oberhalb von 218° vollständig. Die gemessenen Adsorptionsgeschwindigkeiten an teilweise reduziertem PdO u. die daraus berechneten Aktivierungsenergien lassen auf einen komplizierten Vorgang schließen. CO wird auch am freien Pd adsorbiert, aber so stark, daß hierdurch die weitere Red. des angrenzenden PdO nicht beschleunigt wird. Die Rk. erfolgt nicht an einer Grenzfläche, ist also nicht autokatalyt. Art. (J. Amer. chem. Soc. 55. 3626—32. Sept. 1933. New Brunswick, New Jersey, School of Chem. of Rutgers Univ.)

ZEISE.

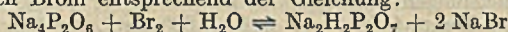
Clarence H. Winning und John Warren Williams, *Die Sorption organischer Dämpfe durch Harze und Cellulosen.* (Vgl. C. 1933. II. 353.) Mit einer Waage nach MC BAIN-BARK wird die Sorption von Chlf.-Dampf durch Glyptal, Phenolphthaleinbenzoat, Benzylcellulose u. Celluloseacetat bei 35 u. 50° , sowie von Ä.-Dampf durch 2 natürliche Harze bei 35° untersucht. Die Sorbentien können als typ. schwellende Gele gekennzeichnet werden. Bei steigender Dampfaufnahme folgt auf die anfängliche Adsorption eine Capillarkondensation. Die Capillaren weiten sich, nachdem die Struktureinheiten (wahrscheinlich die Moll.) vollständig von einer adsorbierten Dampfschicht umgeben sind. Die Sorptionshysterese der Harze ist von derjenigen der beiden Cellulosederiv. verschieden. Vff. versuchen, dies durch Strukturbetrachtungen zu deuten; hiernach soll eine regelmäßige Struktur der Sorbentien die prakt. vollständige Desorption der sorbierten Dämpfe bei extrem niedrigen Partialdrucken begünstigen, während einer strukturellen Unordnung die entgegengesetzte Wrkg. zugeschrieben wird. Schließlich werden die Wärmetönungen der verschiedenen Sorptionsprozesse nach der

GIBBS-HELMHOLTZschen Gleichung berechnet. Mit steigender Sorption wird die differentielle Adsorptionswärme prakt. gleich der latenten Verdampfungswärme des Kondensats, u. somit die gesamte Wärmetönung als algebraische Summe jener beiden Anteile angenähert gleich Null. (J. Amer. chem. Soc. 55. 3560—69. Sept. 1933. Madison, Wisc., Departm. of Chem. of the Univ.) ZEISE.

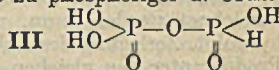
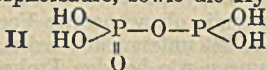
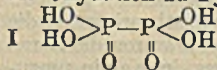
B. Anorganische Chemie.

R. Dubrisay, *Die Veränderungen des Schwefels an der Luft bei niedrigen Temperaturen.* (Vgl. C. 1932. I. 914. 1933. II. 2963.) Nach einem Überblick über die Rkk. des S u. frühere Unterss. über seine Oxydation bei gewöhnlicher Temp. zeigt Vf., daß die Bldg. von Thiosäuren bei der Einw. von S-Blumen auf H_2SO_4 am Licht auf photochem. Wrkg., nicht aber auf einen Einfluß des durch ultraviolette Strahlung entstehenden O_3 zurückzuführen ist. Auch in alkal. Lsgg. — bei Ggw. von $Ca(OH)_2$, MgO oder $CaCO_3$ — bewirkt eine Bestrahlung in Quarzgefäßen, daß mehr S in Lsg. geht, u. zwar in der Hauptsache in Form von Sulfaten, teilweise aber auch unter Bldg. von Thionaten, wahrscheinlich von Tetra- oder Pentathionat. (Chim. et Ind. 30. 767—69. Okt. 1933.) R. K. MÜLLER.

Bruno Blaser und Paul Halpern, *Die Oxydation der Unterphosphorsäure durch Brom.* SALZER (vgl. Liebigs Ann. Chem. 232 [1886]. 114) hat qualitativ gefunden, daß freie Unterphosphorsäure von Halogenen nicht angegriffen wird, daß aber das quaternäre Na-Salz durch Brom entsprechend der Gleichung:



zu Natriumpyrophosphat oxydiert wird. Die quantitative Unters. dieser Rk. durch Vf. ergab, daß die Rk.-Geschwindigkeit stark von der $[H^+]$ der Rk.-Lsg. abhängig ist. In stark sauren oder stark alkal. Lsgg. findet bei mehrstd. Einw. von Br im Überschuß auf Unterphosphorsäure keinerlei Rk. statt. In bicarbonathaltigen Bromlsgg. wird die Säure dagegen schnell u. quantitativ oxydiert. Das Maximum der Rk.-Geschwindigkeit liegt etwa bei $p_H = 8$. Vorausgesetzt, daß Säuren mit einem P-Atom im Molekül durch Sauerstoffaufnahme nicht zu Säuren doppelter Molekülgröße gekoppelt werden, geht aus den quantitativen Ergebnissen von Pyrophosphorsäure bei der Oxydation hervor, daß die einfache Formel H_2PO_3 der Unterphosphorsäure nicht zuzuschreiben ist. Vf. lehnen weiter die von NYLÉN (vgl. C. 1933. II. 1164) angenommene Strukturformel der Unterphosphorsäure I ab, weil schwer verständlich scheint, daß bei der Oxydation aus der P-P-Bindung eine P-O-P-Bindung wird. Dagegen scheinen Vf. gerade die Oxydation zu Pyrophosphorsäure, sowie die Hydrolyse zu phosphoriger u. Ortho-

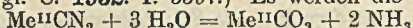


phosphorsäure durch die Formeln II bzw. III am besten wiedergegeben zu werden. Die Geschwindigkeit der Rk. ist durch die Konz. des Red.- u. Oxydationsmittels bestimmt. Das Absinken der Rk.-Geschwindigkeit im stark alkal. Gebiet erklären Vf. mit dem geringen Oxydationsvermögen des Hypobromits, die Tatsache, daß mineralisaure Lsgg. gegen Br beständig, schwach alkal., aber leicht angreifbar sind, damit, daß die undissoziierte Unterphosphorsäure ein geringeres Red.-Vermögen besitzt als ihre Ionen. Es wird also die beobachtete p_H -Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit aus den 2 Kurvenzügen des Red.-Vermögens der $H_4P_2O_6$ u. des Oxydationsvermögens des Broms zusammengesetzt. Im stark alkal. Gebiet üben geringe Cu-Mengen einen aktivierenden Einfluß auf das Oxydationsvermögen von Na-Hypobromitlsgg. aus, während Leim die Oxydation negativ katalysiert durch Ausschalten der positiv aktivierenden Wrkg. vorhandener Cu-Mengen. Schwach alkal. oder mineralisaure Lsgg. werden durch Cu nicht aktiviert. (Z. anorg. allg. Chem. 215. 33—43. 10/11. 1933. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) E. HOFFMANN.

R. Rat, *Die Zersetzung der Arsenite durch Hitze.* Vf. untersucht die Zers. der Orthoarsenite, Pyroarsenite, Metarsenite u. Diarsenite von Na, K u. Ba durch Wärme (Erhitzen auf 730°). Die beiden grundlegenden Temp., nämlich 1. die Dissoziations-temp. des Salzes zu As_2O_3 u. Metalloxyd u. 2. die Temp. der beginnenden Oxydation. unter Arseniatbildg. liegen bei den verschiedenen Salzen verschieden. Die Oxydation erfolgt nur bei einem Mindestgehalt an Base: Diarsenite, z. B. $2 As_2O_3 \cdot K_2O$ sind nicht zersetzbar. Für die übrigen Arsenite gilt: Die Temp. der beginnenden Oxydation liegt um so niedriger, bzw. bei gleicher Temp. zersetzen sich die Salze um so schneller,

je höher der Geh. u. die Basizität des Alkali- oder Erdalkalimetalles ist. Die Rk. hört auf, wenn die Menge des umgewandelten As_2O_3 im Verhältnis zum Gesamtgeh. einen bestimmten Betrag erreicht hat. Dieser liegt unabhängig von der Natur des Kations bei den Metarseniten bei ca. 14%, bei den Pyroarseniten bei ca. 73% u. bei den Orthoarseniten bei 100%. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 197. 59—60. 3/7. 1933.) ERBE.

H. Heinrich Franck und Helene Bank, *Zur Chemie des Kalkstickstoffs. IV. Die Azotierungsgleichgewichte der Erdalkalicarbonate mit Ammoniak und der Erdalkalioxyde mit Blausäure.* (III. vgl. C. 1932. I. 3397.) Es werden die Gleichgewichte:



für Ca, Sr, Ba von der Azotierungsseite her gemessen, unter Anwendung der Strömungsmethode. Vers.-Temp. für Ca 813—1001° absol., für Sr 820—1013° absol., u. für Ba 891—1054° absol. Die von H. H. FRANCK u. C. FREITAG (vgl. C. 1932. I. 3397) von der Verseifungsseite her gefundenen Werte werden erneut bestätigt. Die graph. Darst. ergibt das gleiche Bild wie früher. Im Temp.-Gebiet von 800—900° absol. liegen alle Punkte auf der durch die Zahlen von FRANCK-HEIMANN u. FRANCK-FREITAG erhärteten Kurve, während sie oberhalb 930° absol. kontinuierlich in die nach der NERNSTschen Näherungsformel berechneten Kurve übergehen. Weiter messen Vff. die Gleichgewichte: $\text{Me}^{\text{II}}\text{O} + 2 \text{HCN} = \text{Me}^{\text{II}}\text{CN}_2 + \text{CO} + \text{H}_2$ für Ca u. Mg von beiden Seiten her mit Hilfe der Strömungsmethoden. Die Gleichgewichtsbest. erfolgen für Ca von der Cyanamidseite her von 690—1233° absol., von der Blausäureseite her von 803 bis 1171° absol. bzw. für Mg von 795—1050° u. von 791—1209° absol. Für die Kp.-Werte gelten folgende Gleichungen: für Mg: $\log K_p = -525/T + 1,9$, für Ca: $\log K_p = -4178/T + 1,9$. Im Temp.-Gebiet von 914—1150° absol. für Mg, oberhalb 800° für Ca ist die Übereinstimmung der $\log K_p$ -Werte von beiden Seiten her gut. Unterhalb diesen Temp. wirkt sich die zu geringe Rk.-Geschwindigkeit hemmend auf die Gleichgewichtseinstellung aus. Oberhalb 1200° tritt bei Mg zur ursprünglichen Rk. eine sekundäre Rk. wahrscheinlich nach: $\text{Mg}(\text{CN})_2 + \text{CO} = \text{MgO} + 2 \text{C} + \text{N}_2$ die eine erneute Verschiebung der $\log K_p$ -Werte bewirkt. Aus den gefundenen Gleichgewichten wird in Übereinstimmung mit dem FRANCK-HEIMANNschen Wert die konventionelle chem. Konstante der Blausäure zu $i = 3,5$ ermittelt. (Z. anorg. allg. Chem. 215. 415—26. 1/12. 1933. Berlin-Charlottenburg, Zentrallab. d. Bayer. Stickstoffwerke A.-G.) E. HOFF.

Robert Schwarz und Georg Trageser, *Über die künstliche Umwandlung von Feldspat in Kaolin.* Sowohl bei der kaolin., wie der laterit. Verwitterung tritt nach Vff. zunächst eine vollständige hydrolyt. Zerlegung des Silicats ein, worauf nachträglich unter ganz bestimmten Bedingungen eine Synthese des Kaolins aus den hydrolyt. Spaltstücken erfolgt. Da die künstliche Synthese des Kaolins aus Prokaolin als geglückt bezeichnet werden kann, mußte für die obgenannte Verwitterungstheorie noch die hydrolyt. Zerlegung des Feldspats selbst untersucht werden, u. weiter waren die Zers.-Prodd. unter den gleichen Bedingungen wie bei den Prokaolinverss. in Kaolin umzusetzen. Ohne Druck gelangt die Einw. von W. auf Feldspat nicht zu einem wirklichen Stillstand in dem beobachteten Zeitraum. Therm. Vorbehandlung des Feldspats, Anwendung von überhitztem W.-Dampf, von SO_2 , NH_3 oder HCl , vermischt mit W.-Dampf, bei 500 u. 1000° angewendet, bewirken eine Verminderung des in Lsg. gehenden Alkalis. Hydrothermale Behandlung von Feldspat, Anorthit oder Leucit in der Druckbombe mit 1— $\frac{1}{2}$ -n. HCl bei geeigneten Temp. führt bei genügend langer Einw. zu einem Prod., das durch W.-Abbaukurve u. Röntgenogramm von Vff. als Kaolin identifiziert wurde. Dagegen gelingt in keinem Falle die Kaolinsynthese, wenn statt HCl H_2SO_4 oder H_2F_2 zu hydrothermalen Verss. in Anwendung kommt. Analoge Verss. mit Verwendung fester Kohlensäure lassen keine merkliche Veränderung des Feldspats erkennen. Der umgekehrte Vers., die Behandlung von Kaolin in der Druckbombe mit Salzsäure zeigt unter den gleichen Temp.-Bedingungen wie die Kaolinsynthese keine Einw., bei tieferen Temp. oder bei Ersatz von HCl durch H_2SO_4 oder H_2F_2 wird Kaolin vollständig zerstört. Für das Wesen der natürlichen Verwitterung lassen sich aus diesen Vers.-Ergebnissen bei Beachtung der der Natur zur Verfügung stehenden Zeit die Schlüsse ziehen, daß eine weitgehende hydrolyt. Zers. der Feldspäte selbst durch gewöhnliches W. bei langdauernder Wrkg. erreicht wird. Treten die hierbei entstehenden Abbauprodd., Al- u. Silication sekundär miteinander in Rk., so entstehen Stoffe vom Charakter des amorphen Prokaolins u. anderer geliger Al-Hydrosilicate von allophanoidem Habitus, die dann als Lehme oder Tone auftreten. Ähnliches gilt für die Zers. der Alkalialuminumsilicate durch h. W., W.-Dampf u. gasförmige Agenzien, wie schweflige Säure u. HCl bei gewöhnlichem Druck. Die kaolin. Verwitterung ist an er-

höhten Druck u. erhöhte Temp. gebunden, sei es, daß der primär unter milderen Bedingungen gebildete Prokaolin nachträglich diesen Faktoren ausgesetzt wird, sei es, daß von vornherein auf Feldspäte oder verwandte Silicate saure W.-Dämpfe unter Druck bei 300° einwirken. Da Kaolin immer dann entsteht, wenn genügend Al u. Kieselsäure gleichzeitig in Lsg. gehen, so ist seine Bldg. unabhängig von der Zus. u. Konst. des Ausgangsmaterials. (Z. anorg. allg. Chem. **215**. 190—200. 17/11. 1933. Frankfurt a. M., Anorgan. Abteil. des chem. Inst.) E. HOFFMANN.

A. Quartaroli, *Über die Oxydation des Eisen-2-hydrats*. (Vgl. C. 1933. II. 1002.) Der beim Schütteln einer Lsg. von MOHR'schem Salz (2 g in 250 cem dest. W.) mit $\frac{1}{20}$ Vol. 20%ig. NaOH-Lsg. in Ggw. von Luft allmählich schwarz gefärbte Nd. ist zunächst nur schwach magnet., voluminös u. oxydierbar zu $\text{Fe}(\text{OH})_3$; nach ca. 35—40 Min. beginnt ein rascher Anstieg der magnet. Suszeptibilität bis auf etwa $7 \cdot 10^{-4} = 70-90$ unter gleichzeitigem Rückgang des Vol. u. der Oxydierbarkeit. Diese Umwandlung wird gehemmt oder völlig unterbunden durch geringe Mengen Mg^{++} oder Ni^{++} , die eine erhebliche Verlängerung der Inkubationsperiode bewirken; auch Cd^{++} u. Cu^{++} zeigen ähnliche, aber schwächere Wrkgg. Es wird angenommen, daß sich ein Übergang von einer amorphen zu einer stabileren mikrokristallinen Substanz vollzieht. Auch bei gleichzeitiger Fällung von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ u. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aus einer Lsg. äquimolekularer Mengen von Fe^{++} - u. Fe^{+++} -Salz wird das nicht oxydierbare magnet. Hydrat erhalten, u. zwar erheblich rascher, aber nicht augenblicklich; auch hier zeigt sich die hemmende Wrkg. von Mg^{++} u. Ni^{++} . Bei Oxydation von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ mit H_2O_2 wird ein Hydrat gebildet, das weniger voluminös u. stärker magnet. ist als direkt gefälltes $\text{Fe}(\text{OH})_3$; erfolgt der H_2O_2 -Zusatz erst nach einigen Stdn., dann sind diese Eigg. besonders stark ausgeprägt (vgl. frühere Mitt.). Die Erscheinungen werden mit den Beobachtungen von KOHLSCHÜTTER (C. 1930. II. 3. 3110. 1933. I. 890) in Zusammenhang gebracht. (Gazz. chim. ital. **63**. 669—78. Sept. 1933. Rom, Univ., Lab. f. allg. Chemie.) R. K. MÜLLER.

Walter Franke und Alfred Freitag, *Zur Kenntnis des dreiwertigen Mangans*. VIII. *Die Frage nach der Bestimmung des wahren MnO_2 -Gehaltes im Braunstein durch thermischen Abbau zu Mn_2O_3* . (VII. vgl. C. 1930. II. 221.) Die Oxyde des Mangans geben bei höherer Temp. Sauerstoff ab, wobei vom MnO_2 her die Zerfallsreihe $\text{MnO}_2-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{Mn}_3\text{O}_4-\text{MnO}$ durchlaufen wird. Von Vff. werden die Kunstbraunsteine Elbanit, Riedel K 17 u. Merck 59, 60 u. 61 auf ihr Verh. beim therm. Abbau untersucht. Die vorhandenen Beimengungen (SiO_2 , Fe_2O_3 , SO_4 , K) sind der Menge nach in den einzelnen Braunsteinen recht verschieden. Der W.-Geh. liegt zwischen 5 u. 13%, u. ist teilweise bei 125 u. 250° entfernbar. Für alle Kunstbraunsteine ergibt sich, daß die Glühprodd. über 1000° immer aus Mn_3O_4 bestehen, in Übereinstimmung mit R. KANTERS (Diss. 1930), A. SIMON u. F. FÉHER (vgl. C. 1932. I. 2564) u. F. KRÜLL (vgl. C. 1933. I. 5). Abweichend von letzteren Autoren finden Vff., daß der Übergang von MnO_2 in Mn_2O_3 bei wechselnder Temp. eintritt. Da außerdem kein wasserfreies Oxyd bei 800° entsteht, ist die Best. des MnO_2 -Geh. durch therm. Abbau nicht möglich. Die Umsetzung mit verd. H_2SO_4 , die bei geglühten Manganoxiden quantitative Zerlegung bewirkt, gibt, auf Braunstein angewendet, unzuverlässige Resultate. Aus den Verss. wird von Vff. der Schluß gezogen, daß sich eine allgemeingültige Vorschrift zur Feststellung des wahren MnO_2 -Geh. in Braunstein nicht geben läßt. Es ist deshalb zu fordern, daß zur Beurteilung eines Braunsteins neben dem Geh. an akt. Sauerstoff („formaler“ MnO_2 -Geh.) noch der Gesamt-manganwert angegeben wird, um damit den (formalen) Mn-2-Wert errechnen zu können, u. so einen Hinweis auf die Wertminderung des Braunsteins für bestimmte techn. Verwendungszwecke zu haben. (Z. anorg. allg. Chem. **215**. 105—10. 10/11. 1933. Breslau, Chem. Inst. d. Univ., Anorgan. Abt.) E. HOFFMANN.

Jaroslav Chloupek, *Über die Zersetzung der Übermangansäure in Gegenwart einiger Säuren*. Vf. untersucht spektrophotometr., gasometr. u. titimetr. in konz. Säurelsgg. die Zers. von HMnO_4 , wobei insbesondere die opt. Methode (Auswertung von Extinktionskurven) eingehend erläutert wird. Die Zers.-Geschwindigkeit ist am größten in H_2SO_4 , geringer in H_3PO_4 , prakt. null in H_3AsO_4 , in Essigsäure etwa ebenso groß wie in H_2SO_4 . Als Endstufe werden Verb. des Mn^{IV} bzw. der Oxydationsstufe des Mn_2O_4 entsprechende Verb. erhalten, nach deren Bldg. die Lsgg. nahezu unbeschränkte Beständigkeit aufweisen, wenn von genügend reinen Stoffen ausgegangen wurde. H_2SO_4 kann in höheren Konz. Anhydrierung der HMnO_4 bewirken, was sich opt. erkennen läßt. Lsgg. höherwertiger Mn-Salze können in konz. Säuren direkt durch potentiometr. Titration mit Fe^{II} -Salzen bestimmt werden, wobei als Indicatorelektrode eine n. Hg_2SO_4 -Elektrode verwendet wird; die Ergebnisse stimmen mit der visuellen Titration

völlig überein. Für die Darst. von $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ -Lsgg. dürfte sich die Umsetzung von Mn^{III} mit Mn^{VII} -Verbb. in stark saurer Lsg. eignen ($3 \text{Mn}^{\text{III}} + \text{Mn}^{\text{VII}} = 4 \text{Mn}^{\text{IV}}$). (Chem. Listy Vědu Průmysl 27. 217—22. 246—51. 270—75. 25/6. 1933. Prag, Techn. Hochsch., Physikal.-chem. Inst.)

R. K. MÜLLER.

Ida Noddack und Walter Noddack, Sauerstoff- und Halogenverbindungen des Rheniums. I. Die Sauerstoffverb. des Rheniums: Re-Metall wird von Alkalihydroxyd in einer völlig O_2 -freien N_2 -Atm. nicht verändert. Bei steigendem Zusatz von O_2 zu N_2 nimmt die Schmelze nacheinander die Farben Dunkelbraun (Re^{IV}), Hellbraun, Sandgelb (Re^{V}), Olivgrün, Dunkelgrün (Re^{VI}), Braun u. Feuerrot (Re^{VII}) an. Es dürften wohl Gleichgewichte zwischen 4-, 5-, 6- u. 7-wertigem Re in der Schmelze auftreten. Bei gewöhnlicher Temp. sind nun die Sauerstoffsalze des 5- (Hyporhenate) u. 6- (Rhenate) wertigen Re außerordentlich unbeständig, sie disproportionieren leicht ($3 \text{Re}^{\text{V}} \rightleftharpoons 2 \text{Re}^{\text{IV}} + \text{Re}^{\text{VI}}$; $3 \text{Re}^{\text{VI}} \rightleftharpoons \text{Re}^{\text{IV}} + 2 \text{Re}^{\text{VII}}$) u. oxydieren sich an der Luft zu Perrhenaten. 1. Die Rhenite: Na_2ReO_3 , durch Zusammenschmelzen von 10 g NaOH mit 4 g ReO_2 bei 500° im Goldtiegel unter Luftabschluß. In W. u. Laugen unl.; von schwachen Säuren nur langsam angegriffen; mit konz. HCl grüne H_2ReCl_6 ; durch starkes H_2O_2 in saurer Lsg. schnell, in alkal. langsam zu Re^{VII} oxydiert. K_2ReO_3 : Darst. u. Eiggg. analog Na_2ReO_3 . — 2. Hyporhenate: des Na: 20 g geschmolzenes NaOH werden mit 4,36 g ReO_2 u. 2,73 g NaReO_4 1 Stde. lang bei 600° unter Luftabschluß gehalten, u. dann rasch abgeschreckt. Das erhaltene Hyporhenat ist immer etwas rhenit- u. NaOH-haltig. Von den 3 möglichen Salzen (n.) Metahyporhenat, NaReO_3 , Pyrohyporhenat, $\text{Na}_2\text{Re}_2\text{O}_7$, u. Orthohyporhenat, Na_2ReO_4 , entspricht das gefundene Na-Salz dem Pyrohyporhenat am meisten. Eiggg.: hellsandgelb, kristallin., u. Mkr. gelbe, sechseckige Tafeln oder Säulen. Mit W., NH_3 u. Säuren disproportioniert es in Re^{IV} u. Re^{VII} , in NaOH swl., von Luft zu Perrhenat oxydiert, mit H_2S schwarzer Nd, von ReS_2 , S u. anscheinend Natriumsulfoperrhenat. Kaliumpyrohyporhenat aus der Lsg. zu isolieren gelingt nicht wegen der leichten Zers. — 3. Rhenate: Aus der Schmelze Natriumrhenat zu isolieren, gelingt wegen der leichten Zersetzlichkeit nicht. Absol. unbeständig gegenüber W., NaOH u. A. Bariumrhenat: 20 g NaOH im N_2 -Strom geschmolzen, 8,00 g $\text{Ba}(\text{ReO}_4)_2$ u. 2,00 g ReO_2 1 Stde. bei 500°, dann 1 Stde. bei 300° u. rasch abgekühlt. Von NaOH u. NaReO_4 durch 96%/ig. A. trennbar. BaReO_4 besitzt laubgrüne Farbe, von W., Laugen u. Säuren zers. Bariumsulfat vermag BaReO_4 zu stabilisieren. — 4. Perrhenate: Endprod. aller Schmelzen bei genügend Sauerstoff. Rote Schmelze, in W. l., Lsg. farblos. Die gefärbten Perrhenate sind Mesoperrhenate (vgl. nachst. Ref.) $\text{Ba}_3(\text{ReO}_6)_2$ citronengelb, kristallin. Bei hoher OH^- - u. ReO_4^- -Konz. auch in wss. Lsg. darstellbar. An trockener Luft, unter starker NaOH u. 80%/ig. A. haltbar. Mit W. zerfällt es in $\text{Ba}(\text{ReO}_4)_2$ u. $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Die Säure H_3ReO_5 ist schwächer als H_2CO_3 .

5. Halogenverb.: HReO_2 u. ihre Salze werden in stark HCl-, HBr-, HJ-saurer oder in 50%/ig. H_2SO_4 , 40%/ig. HF oder Eg.-Lsg. durch Jodwasserstoff zu Re^{IV} reduziert, ohne daß Zwischenprod. von Re^{V} oder Re^{VI} zu beobachten sind, oder daß Red. zu einer noch niedrigeren Stufe als Re^{IV} eintritt. Präparative Darst. der Halogendoppelsalze des Re^{IV} : 100 g KReO_4 mit 200 g KJ verreiben, mit 500 ccm 37%/ig. HCl übergießen. Nach 5 Stdn. wird erwärmt u. das in Freiheit gesetzte J_2 durch einen N_2 -Strom entfernt. Wenn keine Jodentw., dann ist die Rk. beendet. Ein kleiner Teil des Salzes ist $\text{K}_4\text{Re}_2\text{OCl}_{10}$, mattbraun, glänzend, die größere M. besteht aus Kristallen, die neben K, Re, O u. Cl noch J enthalten. In HBr-Lsg. entsteht analog $\text{K}_4\text{Re}_2\text{OBr}_{10}$. Die Jod enthaltenden Kristalle sind zimtbraun. $\text{K}_4\text{Re}_2\text{OCl}_{10}$ wird von HCl (10—20%/ig) direkt in grünes K_2ReCl_6 übergeführt. $\text{K}_4\text{Re}_2\text{OBr}_{10}$ analog in ziegelrotes K_2ReBr_6 . Eiggg.: $\text{K}_4\text{Re}_2\text{OCl}_{10}$ ist in H_2SO_4 u. HCl mit intensiv gelber Farbe l., in k. W. kurze Zeit haltbar u. nur teilweise in die Ionen K^+ u. $\text{Re}_2\text{OCl}_{10}^{4-}$ zerfallen. In W. Hydrolyse unter $\text{ReO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Abscheidung. K^+ , Rb^+ , Cs^+ u. Ag^+ fallen braune Ndd. der Zus. $\text{Me}_4\text{Re}_2\text{OCl}_{10}$. Rhodanide färben die Lsg. gelb bis rot, H_2O_2 , CrO_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, V_2O_5 oxydieren zu Re^{VII} . H_2S fällt in schwach saurer Lsg. alles Re^{IV} in 10%/ig. HCl nur die Hälfte. Mit $\text{K}_4\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}$ bildet $\text{K}_4\text{Re}_2\text{OCl}_{10}$ Mischkristalle. — Bei der Hydrolyse von H_2ReCl_6 wie beim Chlorieren von ReO_2 entsteht eine nicht ionisierbare Zwischenverb., wahrscheinlich ReOCl_2 . Ebenso die Bldg. von ReOBr_2 . — H_2ReCl_6 u. ihre Salze: ReO_2 mit konz. HCl gekocht. Es fallen aus der tiefgrünen Lsg. auf Zusatz der Ionen K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , NH_4^+ , $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$, sowie durch die organ. Basen Pyridin, Chinolin, Nitron grüne, kristallisierte Verb., mit Ag^+ u. Hg^+ gelbe Ndd. der schemat. Formel Me_2ReCl_6 . Alkalisalze in W. l., beim Kochen Hydrolyse; in Säuren bei $[\text{H}^+] >$ als 3,4 beständig. Gegen H_2O_2 , CrO_3 u. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ in saurer Lsg. stabil. Zn, Na-Analgam,

naszierender Wasserstoff reduzieren zu Re^{II} u. Re^{I} . H_2ReCl_4 sehr schwache Säure, die gel. Salze nur teilweise in Ionen zerfallen. — Bei der Disproportionierung des Re^{IV} können Re^{II} , Re^{III} u. Re^{IV} u. Re^{VII} auftreten. Die Menge der einzelnen Valenzstufen hängt sehr von den Vers.-Bedingungen ab. — Verb. des Re^{III} : ReCl_3 beim Behandeln von Rheniumchlorid mit Re-Metall. Dunkelrot, in Äther bei Ggw. von wenig HCl l. Mit Laugen Zerfall in Re^{II} , Re^{IV} u. Re^{VII} . Gegen Oxydationsmittel in stark saurer Lsg. außerordentlich stabil. Reduziert von Zn u. naszierendem H_2 bei $+5^\circ$ zu Re^{I} . Dunkelrotes Pyridindoppelsalz der Zus. $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot \text{ReCl}_3$ in Prismen, swl. in konz. HCl , l. in W. — Re_2O_3 entsteht bei der Hydrolyse säurearmer Re^{III} -Lsgg. als schwarzer Nd.; l. in h. konz. HCl u. HBr mit roter Farbe. Instabil gegen Oxydationsmittel u. Luft. ReBr_3 rotbraun, Darst. analog ReCl_3 . Doppelsalz mit Pyridin: $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HBr} \cdot \text{ReBr}_3$. — Re^{II} : Bei der Elektrolyse saurer K_2ReCl_6 -Lsgg. entsteht an der Kathode Re^{II} . Auch bei Disproportionierung von Re^{IV} entsteht Re^{II} . Lsgg. des Re^{II} entfärben Indigosulfosäure. Oxydationsmittel oxydieren zu Re^{IV} u. dann weiter zu Re^{VII} . Mit Basen u. NH_3 hellbraune Ndd. H_2S fällt aus saurer Lsg. schwarzes Sulfid. — Re^{I} : stark HCl - oder H_2SO_4 -saure Lsgg. von ReCl_3 mit Zn oder Na-Amalgam reduziert, geben blauviolette Re^{I} -Lsgg. mit starkem Red.-Vermögen. L. Rhodanide färben die Lsg. von Re^{I} braun, wobei die Rhodanide selbst zu H_2S reduziert werden (Unterschied von Re^{II}). — Halogenverb. des Re^{VI} : Rheniumoxochlorwasserstoffsäure, H_2ReOCl_6 : Vorübergehend gelang es Vff., Doppelsalze des in wss. Lsg. sehr instabilen ReOCl_4 zu erhalten. K_2ReOCl_6 mittelbraun, kristallin., zerfällt beim Trocknen schon bei 0° in KReO_4 , K_2ReCl_6 u. KCl . — Rhodanverb. des Re^{VI} : salzsaure Lsgg. von Perrhenaten werden in Ggw. von J, SnCl_2 , $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ durch Zusatz von l. Rhodaniden gelb bis rot gefärbt; wl. Verb. mit Pyridin, Chinolin, Nitron, die an Luft beständig sind. — Es wird noch eine Valenzbest.-Methode wiedergegeben, die auf der Tatsache beruht, daß alle niederen Valenzstufen des Re in alkal. Lsg. die Neigung haben, schnell u. quantitativ durch Oxydationsmittel (Chromate) in Re^{VII} überzugehen. (Z. anorg. allg. Chem. **215**. 129—84. 17/11. 1933. Berlin-Grunewald.)

E. HOFFMANN.

B. Scharnow, Über Mesoperrhenate. In den einzelnen Vertikalreihen des period. Systems nimmt bei denjenigen Elementen, welche Sauerstoffsäuren bilden, mit steigendem At.-Gew. die Tendenz zu, von der einfachen Säurekonst. durch Assoziation bzw. Hydratation in höherbas. Säuremoleküle überzugehen. Entsprechend der Stellung des Re im period. System zeigt die Perrheniumsäure eine gewisse Analogie zu den Polymerisationserscheinungen der Perjodsäure u. ihrer Salze. Die Salze KReO_4 u. $\text{Ba}(\text{ReO}_4)_2$ sind als Metasalze, die freie Perrheniumsäure, HReO_4 , im allgemeinen als Metasäure anzusprechen. Dampft man aber eine wss. Lsg. von $\text{Ba}(\text{ReO}_4)_2$ mit überschüssiger $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. unter Abschluß von Kohlensäure der Luft ein, so scheidet sich von einer bestimmten $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Konz. ab ein intensiv gelber Nd. ab, den Vf. als Bariummesoperrhenat, $\text{Ba}_3\text{Re}_2\text{O}_{10}$, identifizierte. Die Konz., welche zur Nd.-Bldg. von $\text{Ba}_3\text{Re}_2\text{O}_{10}$ erforderlich ist, ist stark abhängig von dem gegenseitigen Verhältnis $\text{Ba}(\text{OH})_2$: $\text{Ba}(\text{ReO}_4)_2$ u. zwar erfolgt die Bldg. des Mesoperrhenats bei um so geringerer Laugenkonz., je höher der Geh. an $\text{Ba}(\text{ReO}_4)_2$ ist, doch ist ein Überschuß an Lauge zur Mesoperrhenatbldg. immer erforderlich. Strontiummesoperrhenat darzustellen, gelingt, wenn $\text{Sr}(\text{ReO}_4)_2$ mit etwa der 20-fachen Menge CO_2 -freier NaOH eingedampft wird. — Chem. Verh. des $\text{Ba}_3\text{Re}_2\text{O}_{10}$: getrocknet im Exsiccator beliebig haltbar, wird es feucht durch einen CO_2 -Strom schnell zerlegt unter Bldg. von BaCO_3 u. $\text{Ba}(\text{ReO}_4)_2$. H. W. verwandelt es in $\text{Ba}(\text{OH})_2$ u. $\text{Ba}(\text{ReO}_4)_2$ zurück. U. Mk. zeigen sich die kleinen, sechseckigen gelben Säulen von $\text{Ba}_3\text{Re}_2\text{O}_{10}$. — Die Unters. der freien Metaperrheniumsäure auf Hydratationserscheinungen ergab, daß mit zunehmender Konz. die molekulare Leitfähigkeit der freien Säure wie diejenige der freien Perjodsäure stark abnimmt, was auf Hydratationsvorgänge schließen läßt. (Z. anorg. allg. Chem. **215**. 185—89. 17/11. 1933. Berlin-Charlottenburg.)

E. HOFFMANN.

E. Wilke-Dörfurt und Th. Gunzert, Über neue Salze der Perrheniumsäure. Es wird die Darst. von verschiedenen neuen Perrhenaten beschrieben, u. dann an Hand ihrer Eigg. die Beziehungen der Perrheniumsäuren zu analog gebauten Sauerstoffsäuren der anderen Elemente der 7. Gruppe des period. Systems, sowie zu Borfluorwasserstoff- u. Fluorsulfonsäure dargelegt. — Neue Perrhenate: 1. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ u. 2. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ReO}_4)_3$. 1. Aus einer konz. Lsg. von 0,001-mol. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ mit HReO_4 im Überschuß; orange, prismat., doppelbrechende Kristalle; etwas l. in W. D.²⁵ 3,329, verliert beim Trocknen über P_2O_5 W. u. geht in 2. über. D.²⁵ 3,506. — 3. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ u. 4. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{ReO}_4)_3$, Darst. von 3. u. 4. wie 1. u. 2.

Citronengelbe, kleine Prismen mit gerader Auslöschung, etwas mehr l. in W. wie 1. u. 2. D.²⁵, von 3. = 3,280. D.²⁵, von 4. = 3,408. — 5. $[\text{Cr}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_4] \cdot (\text{ReO}_4)_2$, aus $[\text{Cr}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_4] \cdot \text{Cl}_2$ u. HReO_4 in grünen Nadeln mit paralleler Auslöschung, in W. u. absol. A. erheblich l. D.²⁵, 2,652₅. — 6. $[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4] (\text{ReO}_4)_2$, aus Zinkperrenhat u. konz. NH_3 , weiß, reguläre Würfel, l. in NH_3 , D.²⁵, 3,608. — 7. $[\text{Cd}(\text{NH}_2)_4] (\text{ReO}_4)_2$, Darst. analog 6. Farblose, reguläre Würfel, l. in NH_3 , D.²⁵, 3,714. — 8. $[\text{Ni}(\text{NH}_2)_4] (\text{ReO}_4)_2$, Darst. wie 6. u. 7., violette, nadelförmige Krystalle, triklin, sehr instabil, geht an Luft unter NH_3 -Verlust über in 9. $[\text{Ni}(\text{NH}_2)_4] (\text{ReO}_4)_2$, hellblau, l. in NH_3 , D.²⁵, 3,000. — 10. $[\text{Co}(\text{NH}_2)_4] (\text{ReO}_4)_2$, Behandeln von Kobaltperrenhatlsg. unter Luftausschluss mit NH_3 -Gas. Purpurrote, reguläre Krystalle, D.²⁵, 3,428; mit W. bildet es ein bas. Salz. — 11. $[\text{Ag}(\text{NH}_2)_2] \text{ReO}_4$, Darst. analog 6., farblose Prismen, monoklin, weniger lichtempfindlich als AgReO_4 , l. in NH_3 , D.²⁵, 3,901. — 12. $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})_4] (\text{ReO}_4)_2$, Versetzen von 0,001 Mol. CuCl_2 u. 0,01 Mol. Pyridin mit 0,002 Mol. HReO_4 , blaue Nadeln oder Prismen, monoklin, mäßig l. in W. u. wasserfreiem Pyridin, l. in 50°/ig. Pyridin, D.²⁵, 2,338. — 13. $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})_2] \text{ReO}_4$, 0,002 Mol. AgNO_3 , 0,02 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ u. 0,002 Mol. HReO_4 , große, wasserklare Krystallnadeln, sehr instabil. — 14. $(\text{NO})\text{ReO}_4$, durch Einleiten absol. trockenen Stickoxyds in stark konz. HReO_4 , farblose, doppelbrechende Krystalle, stark hygroskop., von W. unter Stickoxydentw. zers. — 15. $\text{Co}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. — 16. $\text{Cu}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. — 17. $\text{Cu}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. — 18. $\text{Zn}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. — 19. $\text{Cd}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. — 20. $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 21 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. — 21. $\text{Sr}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. — 22. $\text{Mg}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. — 23. $\text{Mg}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. — 24. Bleiperrenhat in Form von weißen Blättchen eines bas. Perrenhats. Darst. von 15. mit 24. aus den gefällten Metallperrenathydraten durch Trocknen über CaCl_2 . Fast alle sind sehr instabil. — Die Metallperrenhate sind in Analogie mit den Perchloraten, Permanganaten, Borfluoriden, Fluorsulfonaten alle sll., u. nur schwierig in einer stabilen Hydratform zu isolieren. Ein Vergleich der schwerer l. Komplexverbb. mit NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ als Neutralteile mit den entsprechenden Salzen oben genannter Säuren zeigt, daß eine gewisse Analogie besteht, daß aber im Krystallwassergeh., in der Krystallform, in der Zahl der gebundenen NH_3 -Moll. u. in der Löslichkeit mitunter doch sehr beachtliche Unterschiede bestehen. (Z. anorg. allg. Chem. 215. 369—87. 1/12. 1933. Stuttgart, Lab. f. anorgan. Chem. u. anorgan.-chem. Technologie.)

E. HOFFMANN.

Erich Boye, Über die Löslichkeiten des Kupfer-2-chlorids in Wasser und die Umwandlungspunkte seiner Hydrate. Über das Tetrahydrat. Die Löslichkeit von CuCl_2 in W. in einem Temp.-Bereich von $-43,4^\circ$ bis $+116,8^\circ$ u. die Umwandlungspunkte der einzelnen Hydrate werden festgelegt. Weiter hat Vf. das bisher unbekannte $\text{CuCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ isoliert. Ausgangsprod. für die Unters. ist reines, kristallisiertes $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Bei den Verss. wurde aufs Sorgfältigste eine Übersättigung der Lsg., die in diesem Falle sehr leicht eintritt, vermieden. Bis zu einer Konz. $< 39,9^\circ$, CuCl_2 scheidet sich beim Abkühlen nur Eis ab. Beim Kryohydrat. Punkt $-43,4^\circ$ erfolgt Abscheidung von Tetrahydrat neben Eis; Salzgeh. der hier gesätt. Lsg.: $39,9^\circ$, CuCl_2 . Zwischen $-43,4$ bis $+15,0^\circ$ ist $\text{CuCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, zwischen $15,0$ u. $25,7^\circ$ ist $\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, zwischen $25,7$ u. $42,2^\circ$ ist $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ u. von $42,2$ — $116,8^\circ$ ist $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ als Bodenkörper der gesätt. Lsg. stabil. Bei $15,0$, $25,7$ u. $42,2^\circ$ sind Tetra- u. Tri-, bzw. Tri- u. Di-, bzw. Di- u. Monohydrat als feste Phase in gesätt. Lsg. existenzfähig. Der Geh. der fl. Phase an CuCl_2 beträgt bei $15,0^\circ$ $42,1$ g, bei $25,7^\circ$ $43,6$ g, bei $42,2^\circ$ $45,2$ g, u. beim Kp. $116,8^\circ$ $55,0$ g in 100 g Lsg. Das Bestehen eines weiteren Hydrats, etwa des Halbhydrats, wird auf Grund des Verlaufs der Löslichkeitskurven vom Vf. verneint. — Zur Isolierung u. Identifizierung des $\text{CuCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ kühlte Vf. eine bei 12° gesätt. CuCl_2 -Lsg. auf 0° ab, u. brachte das Tetrahydrat zur Krystallabscheidung. Das Tetrahydrat bildet hellblaue Nadeln, die bei Feuchtigkeitgeh. ihre blaue Farbe im Gegensatz zu den niederen Hydraten nicht ändern; es ist nicht sehr beständig, verliert nach einiger Zeit schon an der Luft W. u. geht in krystallwasserärmere Modifikationen über. (Z. anorg. allg. Chem. 215. 75—80. 10/11. 1933. Darmstadt, Inst. f. chem. Technologie u. Elektrochemie d. Techn. Hochschule.)

E. HOFFMANN.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Wilhelm Schilly, Zusammenhänge zwischen Morphologie, Struktur und Genesis bei Coëstrin. (Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A 67. Beilage-Bd. 323—40. 17/11. 1933.)

Waldemar T. Schaller, Ein großer Monazitkrystall von Nord-Carolina. Der

ENSZLIN.

Monazitkristall hat die Ausmaße 18,5 cm (parallel der a -Achse), 25 cm (parallel der b -Achse) u. 31,5 cm (parallel der c -Achse) u. hat ein Gewicht von 56 $\frac{1}{2}$ Pounds, wobei zu berücksichtigen ist, daß an den Spaltflächen bereits etwas abgefallen ist. An dem Fundpunkt wurden außerdem hunderte faustgroßer Krystalle weggeschleppt. Der Monazit entstammt einem Granitpegmatit u. enthält 5,06—7 $\frac{1}{10}$ ThO₂. (Amer. Mineralogist 13. 435—39. Okt. 1933.)

ENSZLIN.

John S. Stevenson, *Gangartige Massen von Pyrrhotit in Chalkopyrit von der Waite-Ackerman-Montgomerygrube, Quebec*. In dem Chalkopyrit treten feine Adern von Pyrrhotit auf, welche auf eine Entmischung in festem Zustand zurückgeführt werden, ohne daß sich jedoch Cubanit dabei gebildet hätte. (Amer. Mineralogist 13. 445—49. Okt. 1933.)

ENSZLIN.

E. C. Salet, *Über einen Riebeckit-Granulit und ein kalihaltiges Trümmergestein aus dem Bassin von Niari (Französischer Kongo)*. Das kalihaltige Konglomerat enthält, neben Kalk als Kittmasse, Feldspäte, Quarz, Kaolin u. Serizit. Der Granulit enthält, neben idiomorphem Orthoklas u. allotriomorphem Quarz, Biotit, wenig Muskovit, u. als dunklen Gemengteil Riebeckit u. Antigorit. Als accessor. Bestandteile treten Magnetit, Boteisenstein, Calcit, Zoisit, Serizit u. Kaolin auf. (C. P. heb. Séances Acad. Sci. 196. 1517—19. 15/5. 1933.)

ENSZLIN.

William F. Foshag, *Sulfosalinität und andere Mineralien von der Otjivakwado Salzpflanze, Südwest-Afrika*. Neben Trona wurde in der angegebenen Salzpflanze Sulfosalinität in Form dodekaedr. Krystalle mit der Lichtbrechung 1,455 gefunden. Die isotropen Krystalle haben die bereits von GALE u. HICKS (Amer. J. Sci. [Silliman] 23. [1914]. 273) festgestellte Zus. $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaCl} \cdot \text{NaF}$. Daneben wurden kleine hexagonale Krystalle von Pirsonit mit der Lichtbrechung $\alpha = 1,504$, $\beta = 1,509$ u. $\gamma = 1,575$ gefunden. Thenardit tritt in großen Krystallen (12 \times 9 cm) auf. (Amer. Mineralogist 13. 431—34. Okt. 1933.)

ENSZLIN.

J. B. Anden, *Über das Alter einiger Himalayagranite*. Die Granite von Tibet u. Hindu Kush sind cretaceischen oder tertiären Ursprungs, während die Granite des Zentralhimalaya im Carbon entstanden sein dürften. Die Granite des Randgebiets einschließlich Hazara, Chor, Lanadowne u. Dudatoli sind mit großer Wahrscheinlichkeit in Vortriaszeiten gebildet worden. (Rec. geol. Survey India 66. 461—71. 1933.)

ENSZLIN.

E. P. Chapman und R. E. Stevens, *Silber- und Wismuthaltiger Bleiglanz von Leutville*. In dem Greenback Erzkörper kommen eine Reihe seltener Mineralien vor. Neben Bleiglanz, Pyrit, Blende als Marmatit u. Chalkopyrit treten Aikinit, Altait (?), Hesiit, Fahlerz u. andere seltene Mineralien auf. Ein bis jetzt unbekanntes Mineral wurde untersucht. Es ist etwas verschieden vom Bleiglanz in Farbe, Glanz u. D. u. hat nur geringe Spaltbarkeit. Die chem. Zus. ist 64,66 Pb, 6,64 Ag, 11,47 Bi, 6,23 Sb u. 12,62 S (Rest Gangart) entsprechend einer Formel $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3 \cdot 11 \text{PbS}$. Da aber das Röntgenspektrogramm dasselbe wie das des Bleiglanzes ist, wird angenommen, daß es sich bei diesem Mineral um eine feste Leg. von Ag_2S u. Bi_2S_3 im Bleiglanz handelt. (Econ. Geol. 29. 672—85. Nov. 1933.)

ENSZLIN.

Friedrich Ahlfeld, *Die Kupfererzlagerstätte Nankat*. Die Kupfererzlagerstätte von Nankat zeigt in den oberen Sandsteinen Cu-Anreicherungen von gediegen Cu, Cuprit, Malachit u. Azurit. Nach der Tiefe wird der Kupfergehalt der ganzen Sandsteine gleichmäßig verteilt, in Form sulfid. Erze. Der Durchschnittsgehalt ist dann sehr niedrig u. schwankt zwischen 0,06 u. 0,1% Cu. Die Lagerstätte ist eine syngenet. Bildg., deren Cu-Geh. einer im Tertiär zerstornten, paläozoischen Lagerstätte entstammt, u. durch mechan. Transport in die Arkosesandsteine gelangte. Das Cu ging in Leg. u. wurde durch reduzierende Vorgänge als Kupferkies abgeschieden. (Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A. 87. Beilage-Bd. 467—85. 17/11. 1933.)

ENSZLIN.

O. Friedrich, *Silberreiche Bleiglanz-Fahlerz-Lagerstätten in den Schlackminger Tauern und allgemeine Bemerkungen über den Vererzungsvergung*. Die Vererzung der alpinen Lagerstätten von Zinkwand u. Vöttern u. der Schlackminger Tauern stellen genet. ein Ganzes vor. Von der Herrschaft des As unter S-Mangel (Zinkwand, Vöttern) findet über die Kupferkies-Fahlerzorkk. zu den Bleilagerstätten eine allmähliche Zunahme des S- u. Sb-Geh. statt, während Bi in beiden Gruppen auftritt. (Berg- u. hüttenmänn. Jb. montan. Hochschule Leoben 81. 84—99. 31/10. 1933.)

ENSZLIN.

M. H. Froberg, *Beiträge zur Kenntnis der turmalinführenden Goldpurzgänge des Michipicodendistriktes, Ontario*. Die goldführenden Quarzgänge treten in präkambr. Eruptivgesteinen auf u. enthalten neben Freigold an goldhaltigen Mineralien Arsen-

kies Magnetkies, Pyrit u. Kupferkies. Hauptgangart ist Quarz, neben untergeordnet Carbonaten u. Turmalin, eine Folge thermaler Metamorphose. Die Goldquarzgänge des Michipicotentdistrikts gehören zu der hypothermalen Gruppe nach LINDGREN. Als Träger der goldhaltigen Lsgg. kommen Restlsgg. der Differentiation batholith. Magmen intermediärer Zus. in Frage. (Mineral. petrogr. Mitt. [Abt. B d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 44. 349—409. 1933.) ENSZLIN.

Thomas H. Hite, *Besonderes Aussehen des Goldstaubes vom Snake River, Idaho*. Mkr. Unters. des feinsten Goldstaubs vom Snake River. (Econ. Geol. 28. 686—91. Nov. 1933.) ENSZLIN.

Lucien Rudaux, *Die magnetischen Teilchen, welche bei dem Meteorregen am 9. Oktober gesammelt wurden*. Die beim Durchgang der Meteorite durch die Atmosphäre zerstäubten feinen Teilchen konnten bei den Meteoritenregen vom 9/10. teilweise aufgefangen werden. Die magnet. Teilchen, deren chem. Natur nicht aufgeklärt werden konnte, u. welche bis 0,5 mm groß sind, werden abgebildet. (Nature, Paris 1933. II. 346—37. 15/11. 1933.) ENSZLIN.

Waldemar Lindgren, *Mineral deposits; new 4 th ed.* New York: Mc Graw-Hill 1933. (930 S.) 8°. 6.50.

D. Organische Chemie.

Lucius A. Bigelow, J. Herbert Pearson, Louis B. Cook und William T. Miller jr., *Die Einwirkung von elementarem Fluor auf einige aromatische organische Verbindungen unter verschiedenen Bedingungen*. I. Es wird die Fluorierung einiger arom. Verb. beschrieben, welche jedoch nicht zu definierten Prodd. führte. Das Fluor wurde durch Elektrolyse von *K-Bifluorid* bei 250—300° in einer näher beschriebenen Kupferapparaturner gewonnen, u. zunächst unter Röhren in CCl_4 -Lsgg. der zu untersuchenden Verb. in Pyrexglasgefäße geleitet. Später wurden als Rk.-Gefäße besonders konstruierte Messing- bzw. Kupferbehälter mit Rührer verwandt. Nur unter den genau vorgeschriebenen Bedingungen (Tempp. von 0—25° u. Vermeidung der explosiblen Dampfphase) lassen sich die Fluorierungen gefahrlos durchführen. — Entgegen den Angaben von RUFF u. KEIM (C. 1932. I. 926) greift das Fluor CCl_4 unter Bldg. von freiem Chlor an, das ziemlich akt. sein muß, da beispielsweise gel. *Toluol* in wenigen Stdn. in *Hexachlorbenzol* verwandelt werden kann. — Beim Einleiten von Fluor in eine 3⁰/₀ig. Lsg. von *Naphthalin* in CCl_4 entsteht zunächst ein zersetzlicher dunkler amorpher F- u. Cl-haltiger Nd., der aus Ä. mit Lg. gefällt, bei 176—177° (Zers.) schmolz. Bei weiterer Fluorierung wurde schließlich ein farbloses stabiles Prod., Zers.-Punkt 148—155°, mit 52,4% F erhalten. Eine Lsg. dieser Verb. in Ä. wurde von Sodalslg. rasch zers.; hingegen ging durch Kochen mit rauchender HNO_3 der F-Geh. allmählich auf 57,4⁰/₀ herauf, ohne daß sonstige merkw. Zers. zu bemerken war. Durch KMnO_4 wird dieses fluorierte Naphthalin zers.; gegen CrO_3 in Eg. ist es beständig; es läßt sich nicht katalyt. hydrieren (*Fluorbenzol* lieferte unter gleichen Bedingungen *Cyclohexan*). α - u. β -Methyl-, α - u. β -Methoxy-, α - u. β -Oxy-, α -Nitro-, α -Brom- u. *Tetrahydronaphthalin* lieferten bei der Fluorierung ähnliche Verb. mit 26,4—35,9% F u. Zers.-Punkte von 90—100°. *Dekahydronaphthalin* gab kein ähnliches Deriv., so daß anscheinend nur der arom. Kern die Fluorierung in obige Richtung lenkt. Weder die NO_2 -Gruppe, noch das Br wurden durch F vollständig substituiert. — Die Fluorierung von *Benzoin*, *Desoxybenzoin*, *Dibenzoylmethan* oder *Benzil* in CCl_4 lieferte ähnliche graue bis weiße F- u. Cl-haltige Prodd. Die aus *Desoxybenzoin* erhaltene Verb. ähnelte in ihren Eigg. sehr dem fluorierten Naphthalin. Da auch bei der Fluorierung von *Toluol* in CCl_4 neben *p*-Chlortoluol u. *Hexachlorbenzol* eine Reihe von F- u. Cl-haltiger Prodd. entstanden waren, gingen Vf. in der Folge zur direkten Einw. von Fluor über, um Komplikationen durch das entstehende Chlor zu vermeiden. Überraschenderweise lieferte aber das *Toluol* weder bei 0°, noch bei 25°, noch in Ggw. von Katalysatoren (*Jod*, *Fe-Pulver*, *Antimonfluorid*, FeF_3 , AlCl_3) fluorierte Prodd. Ebenso verhielten sich *Nitrobenzol*, *Dimethylanilin* u. *Acetophenon*, die teilweise unter C-Abscheidung zerstört wurden, ohne F-haltige Verb. zu geben. (J. Amer. chem. Soc. 55. 4614—20. Nov. 1933. Durham, North Carolina, Duke Univ.) BERSIN.

William M. Dehn und Kirby E. Jackson, *Phosphorsäure bei organischen Reaktionen*. Phosphorsäure ist bei Hydrolysen, Dehydratation u. Isomerisierung der Schwefelsäure nicht selten überlegen, da sie höhere Ausbeuten gibt u. prakt. rein für

neuen Gebrauch sich zurückgewinnen läßt. Besonders gute Ausbeute liefert sie bei Ketonydrolysen von Alkylacetessigestern (95% Ausbeute gegen weniger als 70% mit H_2SO_4); Cyclohexanol, Menthol usw. werden prakt. quantitativ dehydratisiert. Pinen wird zu Dipenten u. Terpinen isomerisiert; Terpinhydrat, Terpeneol u. Cineol geben vor allem Dipenten, Terpinole u. Terpinen; nebenher gehen Polymerisierungen; die Temp. war hierbei 200°, bei 85%/ig. Phosphorsäure. Auch als qualitatives Reagens für Benzoylderiv., usw. ist es häufig geeigneter als H_2SO_4 ; die folgenden Verbb. geben, mit konz. Phosphorsäure erhitzt, leicht ein Sublimat von annähernd schmelzpunktreiner Benzoesäure: Cocain, Alypin, Benzaminoessigsäure, Methyl-, Äthyl-, Butyl-, Benzylbenzoat, Hippursäureester, Stovain, Tropacocain u. B-Eucain; entsprechend gaben Aspirin, Methylsalicylat u. Salol die Salicylsäure fast rein. Aceton wird zu hochsiedenden Verbb. polymerisiert. (J. Amer. chem. Soc. 55. 4284—87. Okt. 1933. Washington, Univ.)

KRÖHNKE.

Gabriel Bertrand und **S. Delauney-Auvray**, *Die fördernde Wirkung von Blei bei Hydrierungen mit Natriumamalgam*. Die Veränderung der hydrierenden Wrkg. von Na-Amalgam durch Zusatz von Blei wurde studiert an der Hydrierung von Galaktose zu Dulcitol. Zu 50 ccm einer 20%/ig. Lsg. von Galaktose wurde unter heftiger Bewegung 1 kg Na-Amalgam mit 2½%/ Na u. ohne Pb bzw. mit 0,1 bzw. 0,2% Pb in Portionen von je 50 g zugesetzt, wobei jede weitere Portion erst zugefügt wurde, wenn die vorhergehende völlig verbraucht war; gleichzeitig mit jeder Portion wurde die zur Neutralisation der jeweils entstehenden NaOH nötige Menge H_2SO_4 zugefügt. Nach beendeter Rk. wurde im Reaktionsgemisch sowohl die verbrauchte Galaktose auf Grund ihrer reduzierenden Wrkg. (a), als auch der gebildete Dulcitol gewichtsmäßig bestimmt (b). Ergebnis: 1. Bleifreies Amalgam: Gesamtdauer der Rk. 5 Stdn. 20 Min., umgewandelte Galaktose nach a: 70%, nach b: 64%. 2. Amalgam mit 0,1% Pb: Dauer 3 Stdn. 15 Min., umgewandelte Galaktose nach a: 90%, nach b: 76%. 3. Amalgam mit 0,2% Pb: Dauer 4 Stdn. 30 Min., umgewandelte Galaktose nach a: > 90%, nach b: 90%. Entgegen der bisherigen Auffassung, daß Fremdmetalle die Hydrierung mit Na-Amalgam hemmen, zeigt sich hier in bezug auf Dauer u. Ausbeute der Rk. eine positive Katalyse. — Vff. beobachteten, daß die verwendeten bleihaltigen Amalgame sich ebensogut pulverisieren lassen, wie das bleifreie, während ein Amalgam mit 0,5% Pb dafür zu hart ist, es zersetzt sich auch nur langsam bei seiner Verwendung zur Hydrierung. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 197. 6—9. 3/7. 1933.)

ERBE.

V. Grignard und **J. Colonge**, *Über die neuen wichtigen Methoden der Ketokondensation*. In Fortsetzung früherer Arbeiten (GRIGNARD u. FLUCHAIRE, C. 1928. I. 1958) über die Kondensation der Ketone zu α - β -ungesätt. Ketonen unternehmen Vff. eine eingehende Unters. über den Einfluß der verschiedensten Kondensationsmittel. Von den Halogenwasserstoffen wirkt HCl kondensierend bei Methylketonen des Typus $R-CO-CH_3$ (R = primär oder arom.). Es entstehen ungesätt. Ketone. Die Ausbeuten fallen mit wachsender Kohlenstoffkette bis auf ungefähr 15%. Ist R ein sekundäres Radikal, geben nur HBr oder HJ befriedigende Ergebnisse. Ist R tertiär (Pinakolintypus), so tritt keine Kondensation ein. Ketone des Typus $R-CH_2-CO-CH_2-R$ werden nur durch HBr kondensiert. Die Ausbeuten der mit den Halogenwasserstoffen vorgenommenen Ketonkondensationen sind durchweg höher als die mit den gemischten Magnesiumalkoholaten erhaltenen Ergebnisse. Um die Kondensation nur bis zur primären Ketolstufe zu führen, empfehlen Vff. die Anwendung der Aminomagnesiumhalogenide ($R_1(R_2)NMgX$), mit denen bei geeigneter Auswahl Ausbeuten zwischen 50 u. 70% erreicht werden sind. Eine Ausnahme machen hier die aliphat. Ketone, die weniger als 3 H-Atome der Ketogruppe benachbart haben. Vff. empfehlen die Anwendung der aromat. Aminomagnesiumhalogenide. Der Mechanismus der Kondensation ist analog dem der Rk. der gemischten Mg-Alkoholate mit Ketonen (GRIGNARD, l. c.) anzunehmen.

Versuche. Arbeitsvorschrift: Zu einer Lsg. eines Organomagnesiumhalogenids wird langsam ⅓ Mol. eines benzolgel. Amins eingetropft (z. B. Methylanilin) u. bei aliphat. Aminen noch 1 Stde. gekocht. Dann tropft man die Organoaminhalogenide in ⅓ Mol. des Ketons ein, welches in Benzol gel. ist. Temp. nicht über 20°, ständiges Rühren u. Dauer des Eintropfens nicht über ½ Stde. Dann wird 1 Stde. erhitzt u. die erhaltene Reaktionsmischung langsam in verd. HCl unter Rühren bei 20° eingetragen. Die A.-Bzl.-Schicht wird getrennt, mit W. gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, A. u. Bzl. bei 50 mm abgedampft u. der Rückstand im Vakuum fraktioniert. — 10-Me-

thylhencosanolon-10,12, aus Methylnonylketon, F. 23°. — *2,3,6-Trimethylheptanolon-3,5*, aus Methylisopropylketon, Kp.₁₆ 97°. *Semicarbazon* (aus P.Ae.), F. 109°. — *2,2,3,6,6-Pentamethylheptanolon-3,5*, aus Pinakolin, Kp.₁₆ 103—105°. — *4-Propyl-5-äthylnonanolon-4,6*, aus Dipropylketon, Kp.₃ 104—105°. — *3,5,7-Trimethyl-4-äthylnonanolon-4,6*, aus 4-Methylhexanon-3, Kp.₃ 104°. — *Cyclohexyl-1'-cyclohexanon-2*, aus Cyclohexanon. Nadeln aus P.Ae. vom F. 56°, Kp.₅ 116—119°. *Oxim*, aus P.Ae. F. 113°. — *2,4-Diphenylbutanolon-2,4*, aus Acetophenon. Nicht destillierbar. Aus P.Ae. weißes krystallines Pulver, F. 63°. (Bul. Soc. Chim. Romania 15. 5—12. Roczniki Chem. 13. 475—81. 1933. Lyon, Univ.) HILLEMANN.

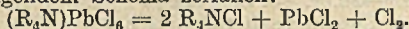
E. Harold Farmer und Frank L. Warren, *Eigenschaften konjugierter Systeme*. XVI. *Die Dipolmomente und Atompolarisation der Monomethyl- und Dimethylbutadiene*. (XV. vgl. C. 1932. I. 2308; XIX. vgl. C. 1933. II. 2660.) Es wird untersucht, ob der Unterschied in den additiven Eigg., der zwischen den beiden Monomethyl- u. den 5 Dimethylbutadienen besteht, einem merklichen, permanenten Unterschied im polaren Zustand der einzelnen Moleküle entspricht. Diese Moleküle sind relativ komplex, da sie Rotation zweier Molekülhälften um eine einfache Bindung gestatten. Auch besteht in einigen Fällen die Möglichkeit geometr. Isomerie an einer oder beiden ungesätt. Stellen der Kette. Das Dipolmoment braucht demnach nicht ausschließlich von den vorhandenen Gruppen abzuhängen. Es wurden die Dipolmomente von β -Methyl-, α,α -Dimethyl-, u. β,γ -Dimethylbutadien bestimmt (Apparatur vgl. Original); bei diesen KW-stoffen ist eine Komplikation durch geometr. Isomerie nicht zu befürchten. — Die Dielektrizitätskonstanten u. DD. wurden sowohl für die reinen KW-stoffe, als auch für die Lsgg. in n-Hexan bestimmt, zwischen -75° u. $+25^\circ$. β -Methylbutadien, $\mu = 0,15 \cdot 10^{-18}$ el. stat. E.; α,α -Dimethylbutadien, $\mu = 0,52$; β,γ -Dimethylbutadien, $\mu = 0,0$. Diese Werte zeigen, daß Alkylsubstitution am α -C-Atom der C-Kette scheinbar eine größere permanente Polarisierung des Moleküls hervorruft, als ähnliche Substitution am β -C-Atom. Irgendwelche kleinen permanenten Momente, die die beiden Molekülhälften im β,γ -Dimethylbutadien charakterisieren können, müssen entgegengesetzt gerichtet oder anderweitig neutralisiert werden, da dieser KW-stoff das Moment Null hat. (J. chem. Soc. London 1933. 1297—1301. Okt. London, Imperial College of Science and Technology.) CORTE.

Ernest H. Farmer und Frank L. Warren, *Eigenschaften konjugierter Systeme*. XVII. *Die Bestimmung der Dipolmomente der Monomethyl- und Dimethylbutadiene*. (XVI. vgl. vorst. Ref.; XVIII. vgl. C. 1932. II. 2169.) Die Dipolmomente von α -Methyl-, α,β -, α,γ - u. α,δ -Dimethylbutadien, die sämtlich geometr. Isomere bilden können, wurden berechnet. Die DD. u. Dielektrizitätskonstanten wurden bei 25° in Bzl. bestimmt. Es wurde die Annahme gemacht, daß die Verbb. vom gleichen Typus u. Mol.-Gew., wie Monomethyl- oder Dimethylbutadiene, die gleiche Atompolarisation haben, so daß die Werte für Isopren u. β,γ -Dimethylbutadien verwendet werden konnten. Der α,δ -KW-stoff, der wegen der verschiedenen cis-trans-Isomeren sehr inkonstant siedete, wurde in einen hoch- u. einen niedrigsd. Anteil zerlegt. Die Polarisierungen von α -Methyl-, α,γ -Dimethyl-, u. β,γ -Dimethylbutadien zeigen, im Gegensatz zu denen der α,β - u. α,δ -Verb., bei geringen Verdünnungen ein starkes Anwachsen bei abnehmender Konz. — α -Methylbutadien, $\mu = 0,50 \cdot 10^{-18}$ el. stat. E.; α,β -Dimethylbutadien, $\mu = 0,53$; α,γ -Dimethylbutadien, $\mu = 0,59$; α,δ -Dimethylbutadien (niedrigsd.), $\mu = 0,36$ (hochsd.), $\mu = 0,31$. (J. chem. Soc. London 1933. 1302—04. Okt. London, Imperial College of Science and Technology.) CORTE.

H. I. Waterman und W. J. C. de Kok, *Darstellung von 2,6-Dimethylheptadien*. (Vgl. C. 1933. I. 3066 u. früher.) Dieser KW-stoff wurde vom Citral aus nach im Prinzip bekanntem Verf. (neuere Arbeit vgl. ESCOURROU, C. 1926. II. 3032) in hohem Reinheitsgrad dargestellt. Die Lage der beiden Doppelbindungen ist ungewiß, u. dasselbe gilt für den in der Literatur häufig beschriebenen KW-stoff. Nach der Mol.-Ref. liegen die Doppelbindungen isoliert, so daß die Stellen 1,5, 2,5 u. 1,6 in Frage kommen. — *Methylheptenon*. Aus Citral ($n_D^{20} = 1,4886$) nach VERLEY mit 10%ig. K_2CO_3 -Lsg. Trennung vom Citral durch Dampfdest. Kp.₁₆ 68,2—68,8°, $n_D^{20} = 1,4433$. — *2,6-Dimethylheptenol*. Aus vorigem mit CH_3MgJ wie üblich. Kp.₁₄ 80,0—80,5°. — *2,6-Dimethylheptadien*. 30 cm des vorigen mit 15 g Phthalsäureanhydrid im Kolben mit Kolonne auf 145° erhitzt, wobei W. u. KW-stoff überdestillierten; dasselbe so oft wiederholt, als sich noch W. bildete, Prod. über $CaCl_2$ getrocknet u. wiederholt über Na dest. Kp.₇₆₂ 143,7° ($\pm 0,2^\circ$). $D_4^{20} 0,7691$, $n_D^{20} = 1,4387$, $n_D^{20} = 1,4417$, $n_D^{20} = 1,4493$, $n_D^{20} = 1,4558$, $M_D = 42,68$ (ber. 42,826), Bromzahl = 174 nach 10 Min. (ber. 258),

H-Zahl = 101% der berechneten. Die H-Zahl garantiert für die Abwesenheit des entsprechenden cycl. KW-stoffes mit 1 Doppelbindung (vgl. ESCOURROU, C. 1927. I. 275). Die Bromzahlbest. ist hier unzuverlässig; es tritt starke Substitution ein. Der KW-stoff wurde nicht fest, woraus man schließen darf, daß ein Isomerenmisch mit verschiedenen gelagerten Doppelbindungen vorliegt. — 2,6-Dimethylheptan. Durch Hydrierung des vorigen. Kp.₇₆₀ 134—135°, D.₄²⁰ 0,7018, n_D²⁰ = 1,3933, n_D²⁰ = 1,3955, n_F²⁰ = 1,4002, M_D = 43,830 (ber. 43,760), gesätt. gegen Br. Vgl. ESCOURROU (C. 1929. I. 221). (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 52 [4] 14. 1007—12. 15/11. 1933. Delft, Univ.) LB.

Werner Keil, Zur Darstellung und Isolierung quartärer Basen. Beschreibung eines Verf., nach dem fast alle gegen Cl beständigen quartären Ammoniumbasen leicht aus den dazugehörigen Aminen dargestellt werden können. Das Verf. beruht auf der leichten Fällbarkeit der quartären Basen aus seinen Lsgg. durch Bleichloridchlorwasserstoffsäure u. Zers. der schön kristallisierten Chloroplumbate durch Kochen mit W., wobei sie nach folgendem Schema zerfallen:



Die Chloroplumbate sind wl. in verd. HCl, in trockner Form beständig, werden aber durch W. oder feuchte Luft schnell zers. Die Chloroplumbate der meisten darauf untersuchten primären, sekundären u. tertiären Basen sind hingegen ll. (ausgenommen Pyridin u. Chinolin) in verd. HCl u. viel leichter zersetzlich. Die Chloroplumbate der Betaine sind ziemlich ll. in HCl. Untersucht wurden: NH₃, Methyl-, Dimethyl-, Trimethylamin, Äthyl-, Trimethyldiamin, Putrescin (I), Cadaverin (II), Tetramethylputrescin, Pyrrolidin (III), Piperidin (IV), Methylpyrrolidin, Glykokollbetain, γ-Butyrobetain, Pyridin (V), Chinolin, Tetramethylammoniumhydroxyd u. folgende permethylierte Substanzen: I, II, III, IV, V, Äthyl-, Propyl-, Isoamylamin, Diaminopropan u. andere. (Biochem. Z. 259. 138—39. 1933. Königsberg i. Pr., Pharmakolog. Inst. d. Univ.)

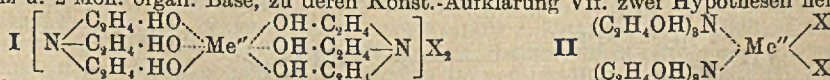
KOBEL.

Harold Simmons Booth, William C. Morris und G. D. Swartzel, Fluorpolyhalogenide organischer Amine. Es werden die Darst. u. die Eig. von Verb. beschrieben, die aus substituierten Ammonium- u. Pyridinfluoriden mit Jodtrichlorid entstehen. In den allgemeinen Eig. ähneln diese Verb. den entsprechenden Fluorpolyhalogeniden der Alkalimetalle u. des Ammoniums, sowie den Tri- u. Pentahalogeniden substituierter NH₄-Salze.

Versuche. JCl₃ in gesätt. wss. Lsg. wurde zur leicht angesäuerten Lsg. des Fluorids gegeben, wobei sofort ein Nd. ausfällt. Alle Verb. bilden gelbe, glänzende, nadelartige, tetragonale Prismen. Verb. aus Methylammoniumfluorid u. JCl₃, CH₃-NFC₂H₅J, zers. sich bei 25—30°, F. 35—40° (im geschlossenen Rohr), D.⁴ 1,216. — Verb. aus Diäthylammoniumfluorid u. JCl₃, C₄H₁₂NFC₂H₅J, F. 50°; im geschlossenen Rohr F. 60—63°; zers. sich bei 85°; D.¹⁹ 1,216. — Verb. aus Trimethylammoniumfluorid u. JCl₃, C₃H₁₀NFC₂H₅J, F. 116°; im geschlossenen Rohr F. 121—145°; zers. sich bei 140°; D.¹⁹ 1,115. — Verb. aus Tetramethylammoniumfluorid u. JCl₃, C₄H₁₂NFC₂H₅J, F. 265 bis 267° (zers. sich bei 275°); im geschlossenen Rohr F. 267—270° (zers. sich bei 310°); D.¹⁹ 1,646. — Verb. aus Pyridinfluorid u. JCl₃, C₅H₆NFC₂H₅J, F. 175—180°; im geschlossenen Rohr F. 187—190°; D.¹⁹ 2,912. — Analoge Verb. aus den Fluoriden des Anilins, m-Nitranilins u. o-Chloranilins ließen sich nicht darstellen. In diesen Fällen trat Chlorierung ein. — Die therm. Zers. besteht primär in einer Dissoziation, wie im Fall der Alkalimetallpolyhalogenide. Bzgl. der Analysen derartiger Verb. vgl. Original. (J. Amer. chem. Soc. 55. 4466—68. Nov. 1933. Cleveland, Ohio, Western Reserve Univ., Morley Chemical Lab.)

CORTE.

A. Tettamanzi und B. Carli, Über Verbindungen des Triäthanolamins mit Metallsalzen. Abweichend von den Angaben JAFFES (vgl. C. 1933. I. 3221) liefert reines wasserfreies Tris-[β-oxyäthyl]-amin beim Erhitzen auf dem W.-Bad mit konz. wss. Lsgg. von NiCl₂, CdSO₄, CaCl₂, SrCl₂ u. MgCl₂ kristalline Verb. aus 1 Mol. anorgan. Salz u. 2 Moll. organ. Base, zu deren Konst.-Aufklärung Vff. zwei Hypothesen heran-

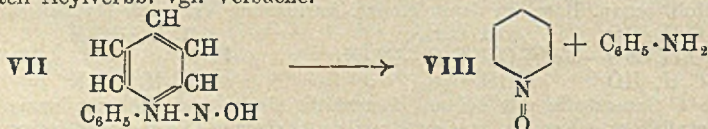


ziehen: die 6 Sauerstoffe der beiden Basenmoll. sind durch Nebenvalezenzen an das zentrale Metallatom gebunden, was zu Einlagerungsverbb. (composti di interposizione) I führt, oder die Base ist durch Nebenvalezenzen des Stickstoffs mit dem Metallatom verknüpft, wodurch Anlagerungsverbb. (composti di additione) (II) entstehen. — Verb. NiCl₂·2N(C₂H₅OH)₃, himmelblaue kristalline M., wl. in A.; die Lsg. in W. ist

grün. — Verb. $CdSO_4 \cdot 2N(C_2H_5OH)_3$, prismat. Krystalle, unl. in k. W., in w. W. u. in A. verändert sich die Verb. unter Abscheidung eines flockigen Nd. — Verb. $CaCl_2 \cdot 2N(C_2H_5OH)_3$, prismat. Krystalle, l. in k. W.; die Lsgg. in w. W. u. in A. opalisieren. — Verb. $SrCl_2 \cdot 2N(C_2H_5OH)_3$, die lufttrockne Verb. enthält Krystallwasser. Die erhitzte wss. Lsg. trübt sich unter Abscheidung eines pulverigen Nd., ebenso die alkoh. Lsg. — Verb. $MgCl_2 \cdot 2N(C_2H_5OH)_3$, kleine Krystalle, l. in W. Mit $BaCl_2$ konnte keine analoge Verb. erhalten werden. (Gazz. chim. ital. 63. 566—70. 1933. Turin, Ingenieur-schule.) FIEDLER.

Shichirō Shiina, *Synthese der Nonadecansäure*. Diese Synthese wurde nach dem von LEVENE u. TAYLOR (C. 1924. II. 309) angegebenen Verf. durchgeführt, der Stearinsäureäthylester nach dem Verf. von BLEYBERG u. ULRICH (C. 1932. I. 44) reduziert. *Stearinsäureäthylester*, F. 33,7—34,0°. *Octadecylalkohol*, F. 57,8—58,0°. *Octadecyljodid*, F. 33,2—33,3°. *Nonadecansäure*, F. 68,2—68,4°; *Äthylester*, F. 36,1 bis 36,2°; *Methylester*, F. 38,9—39,0°. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 569 B. Okt. 1933. Takamatsu Coll. of Commerce [Orig.: dtseh.] LINDENBAUM.

Paul Baumgarten, Rudolf Merländer und Jörn Olshausen, *Zur Kenntnis des Glutaconaldehydes: Acetale, Oxim und dessen Ringschluß zu Pyridin-N-oxyl*. Von den an sich denkbaren Methylacetalen des Glutaconaldehyds wurden 3 isoliert u. zwar *Glutaconaldehydbisdimethylacetal*, $(CH_3O)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH(OCH_3)_2$ (I), δ -*Melhoxy- α , γ -butadien- α -aldehyddimethylacetal*, $CH_3O \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CH(OCH_3)_2$ (II) u. ein Dimethylacetal, wohl von der Konst. eines *Penten-(2)-dial-(1,5)-dimethylacetals-(I)*, $OCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH(OCH_3)_2$ (III), denn die andere mögliche: $OCH \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH(OCH_3)_2$ (IV) scheidet aus, weil das Dimethylacetal auch durch saure Hydrolyse von II entstehen kann, vermutlich unter Umlagerung, denn ein *Dimethylacetal HO \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CH(OCH_3)_2* (V) ist unwahrscheinlich, weil die Enolisierung beim freien Glutaconaldehyd jedenfalls durch die endständige CO-Gruppe bedingt ist, die hier fehlt, u. durch die zu ihr in Konjugation stehende Doppelbindung weitergeleitet u. verstärkt wird; das Dimethylacetal III gibt daher auch weder Acylverb. noch Alkalisalz, wohl aber ein *p-Nitrophenylhydrazon*; auch nimmt es 2 Atome Brom auf. Mit Formel III stimmen auch Parachor u. Mol.-Refr. überein; doch spricht die Existenz von II dafür, daß es auch unter Umständen nach der Enolformel reagieren könnte. Auffallend an III ist, daß Alkalien zu Alkalisalzen des Glutaconaldehyds verseifen, während sonst Acetale durch Alkali nicht hydrolysiert wurden. — II wird von Säuren über das Dimethylacetal III als isolierbare Zwischenstufe verseift u. nimmt 2 Atome Brom auf. Die Mol.-Refr. zeigt statt der erwarteten Exaltation eine starke Depression: $E_{SD} = -2,02$, während der Parachor leidlich mit der Berechnung stimmt. Auch die saure Verseifung von I führt zuerst zum Diacetal III; I nimmt Br_2 (1 Mol.) in der Kälte nur langsam auf; der Parachor stimmt gut mit der Berechnung überein, doch zeigt die Mol.-Refr. mit $E_{SD} = -0,78$ wieder Depression. Das unterschiedliche Verh. der 3 Acetale gegen verd. Säuren u. Alkalien wurde bei ihrer Isolierung verwertet: K_2CO_3 -Lsg. verseift in Acetalgemisch nur III, $CaCl_2$ -Lsg. (schwach saure Rk.!) dagegen fast nur I u. II. — Oximierung des Glutaconaldehyds führte zum *Dioxim* $HON : CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH : NOH$ (VI). Mit Hydroxylaminchlorhydrat in Methylalkohol gibt Glutaconaldehyd außerdem tiefrote Lsg., die mit Alkali tief blau wird. — Bemerkenswert ist der glatte Ringschluß von VI zum *Pyridin-N-oxylhydrochlorid*; ähnlich gibt, wie sich zeigte, auch *Glutaconaldehydaniloxim* (ZINCKE, Liebigs Ann. Chem. 338 [1905]. 140) (VII) leicht VIII. — In Ergänzung früherer Arbeiten des VI. (C. 1924. II. 2156. 1926. II. 426) wird festgestellt, daß die *Acetyl-* u. *Benzoylderiv.* des *enol-Glutaconaldehyds* in reinem Zustand nicht gefärbt, sondern weiß sind, ferner daß die dunkelrote Modifikation des *Oxybutadienaldehyd-Na-Salzes*, falls sie überhaupt eine besondere Modifikation ist, jedenfalls kein Salz des α -Oxypropans ist. Über Hydrazone usw. der erwähnten Acylverbb. vgl. Versuche.



Versuche. *Na-Salz des Oxybutadienaldehyds*, Umkrystallisieren besser aus W. Trocknen bei 100° im Vakuum. *Glutaconaldehyddimethylacetal*, $C_7H_{12}O_3$ (III), durch Acetalisieren von 20 g Na-Salz in 50 ccm wasserfreiem Methylalkohol + 22,3 ccm

methylalkoh. HCl (0,299 g HCl/ccm), 14 Stdn. Stehen bei 20°, Eingießen in 130 ccm ziemlich konz. CaCl₂-Lsg. + 20 ccm Eiswasser, Ausäthern nach 20 Min., Trocknen über K₂CO₃ u. Dest. Kp.₁₆ 99—103°; Ausbeute 25% der Theorie; $d_{20}^{20} = 1,0228$; $n_D^{20} = 1,4520$; $\gamma = 37,2$; MR_D für (C₈H₁₂O₂O'' \overline{F}) ber. 37,36; gef. 37,78. $E \Sigma_D = +0,29$. P ber. 344,2—345,2, gef. 345, 9. — III ist eine wasserhelle Fl. von charakterist. Geruch. Acylierung gelang nicht. Anilin/HCl in Methanol geben Glutaconaldehyddianil-HCl. Alkal. Verseifung von III: Man läßt in 1 Mol. NaOH + W. 2 Stdn. stehen (braun) u. äthert aus: Öl vom Kp.₁₆ 90—112°, nicht einheitlich; aus der wss. Lsg. durch Einengen über H₂SO₄ kommt das Na-Salz des Oxybutadienaldehyds (F. der Benzoylverb.). — *p*-Nitrophenylhydrizon von III, C₁₃H₁₇O₄N₃, F. aus Methanol 160—161°. — δ -Methoxy- α,γ -butadien- α -aldehyddimethylacetal, C₈H₁₄O₃ (II), aus 50 g Na-Salz in 484 ccm Methanol + 314 ccm methanol. HCl (0,068 g HCl/ccm), Eingießen nach 14 Stdn. in k. konz. K₂CO₃-Lsg. Ausäthern, Trocknen mit K₂CO₃; 35 g vom Kp.₁₈ bis 120°; statt K₂CO₃ läßt sich auch Na-Methylat verwenden. — Dest. bei 18 mm gibt A (105—117°) u. B (115—118°), III ist meist nicht vorhanden. A wird mehrmals dest., bis der (OCH₃)-Geh. stimmt. Kp.₁₈ 108—112°; Kp.₁₁ 103—107°; $d_{20}^{20} = 1,0324$; $n_D^{20} = 1,4348$; $\gamma = 36,1$; MR_D für (C₈H₁₄O₃ \overline{F}) ber. 43,14, gef. 39,95; $E \Sigma_D = -2,02$. — P ber. 383,2 bis 384,2, gef. 375,4. — Farbloses Öl von angenehmem Geruch, gibt mit Anilin/HCl Glutaconaldehyddianil-HCl; mit *p*-Nitrophenylhydrizon obiges *p*-Nitrophenylhydrizon. — $\frac{1}{10}$ -n. HCl spaltet bei 20° in 1— $\frac{1}{2}$ Stdn. zu III. — Fraktion B wird mehrmals fraktioniert. Bei Kp.₁₈ 115—118° geht Glutaconaldehyddimethylacetal, C₈H₁₄O₄ (I) über; $d_{20}^{20} = 1,0127$; $n_D^{20} = 1,4288$; $\gamma = 33,6$; MR_D für (C₈H₁₄O₄ \overline{F}) ber. 49,87, gef. 48,38; $E \Sigma_D = -0,78$. P ber. 453,0—454,2, gef. 452,0. Farbloses, fast geruchloses Öl. Anilin/HCl u. *p*-Nitrophenylhydrizon wirken wie bei II u. III. Verseifung mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl in 1 Stde. gibt III. — Glutaconaldehyddioxim, C₈H₈O₂N₂ (VI), aus dem Na-Salz des Oxybutadienaldehyds mit 1 Mol. NH₂OH·HCl u. 1 Mol. NH₂OH; Fortdampfen des Methanols, Aufnehmen in A., Verdampfen u. Verreiben mit absol. Ä.; dessen Rückstand kristallisiert schließlich. 31,7% der Theorie. F. aus Bzl. oder CHCl₃-Pae. 88°, darüber entweicht HCN. Kurzes Aufkochen mit alkoh. HCl (2 Moll. HCl) führt zum Pyridin-*N*-oxydchlorhydrat, das Pikrat C₁₁H₉O₂N₄ daraus zeigt den F. 179°. — Etwas Pyridin-*N*-oxyd entsteht schon bei der Darst. des Dioxims, in guter Ausbeute erhält man das Pikrat von VIII aus dem Ausgangs-Na-Salz in Methanol mit 1 Mol. konz. HCl u. 2 Moll. NH₂OH·HCl; Stehenlassen der tiefroten Lsg. (mit Alkali blau!) über Nacht u. Eindampfen. Aufnehmen in A. Pikrinsäure fällt 42% der Theorie an Pikrat vom F. 178—179°. — Ebenso bildet es sich aus Glutaconaldehyddianiloxim in Nitrobenzol durch kurzes Aufkochen, Zusatz von verd. HCl, Fortäthern des Nitrobenzols, Entfärben, Pikrinsäurezusatz. (F. 179°). — δ -Acetoxy- α,γ -butadien- α -aldehyd: 2-mal aus PAe. mit Tierkohle: farblose Nadeln, F. 75,5°; die δ -Benzoyloxyverb. zeigt nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Ligroin mit Tierkohle den F. 118—119°; lange, farblose Nadeln. Das Phenylhydrizon aus der δ -Benzoyloxyverb., zeigte nunmehr auf C₁₅H₁₆O₂N₂ stimmende Zahlen. Das *o*-Nitrophenylhydrizon C₁₅H₁₆O₄N₃ bildet aus A. rote, goldglänzende Nadelbüschel. F. 183—184°. Azin C₂₁H₂₀O₄N₂, aus der δ -Benzoyloxyverb. mit Hydrazinhydrat in A., winzige gelbe Nadeln aus Amylalkohol, F. 187°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 1802—09. 6/12. 1933. Berlin, Univ.) KRÖHNKE.

Peter P. T. Sah, Hsing Han Lei und Hsi Meng Fang, Benzylävinolat. In Fortsetzung früherer Verss. (C. 1932. II. 2312) wird die Darst. des Ävinolinsäurebenzylesters, C₂₂H₁₄O₃, durch Veresterung in Toluollsg. in Ggw. von HCl beschrieben. Kp.₁₇ 181 bis 183°, D.₂₀²⁰ 1,0935, D.₂₅²⁵ 1,0895, $n_D^{20} = 1,5090$, $n_D^{25} = 1,5070$. Phenylhydrizon, F. 91—92°. *p*-Tolylhydrizon, F. 99—100°. *p*-Chlorphenylhydrizon, F. 106—107°. *p*-Bromphenylhydrizon, F. 103°. (J. Amer. chem. Soc. 55. 4727—28. Nov. 1933. Peiping, China, National Tsinghua Univ.) BERSIN.

Otto Th. Schmidt und Rudolf Treiber, *d*-Xyloketose. *d*-Xylose wird durch Erhitzen mit Pyridin teilweise in *d*-Xyloketose umgelagert. Lyzose scheint dabei nicht zu entstehen, was den Beobachtungen von DANILOW u. Mitarbeitern (C. 1930. II. 2767) an der Glucoseisomerisierung entspricht, bei der Mannose nicht nachgewiesen werden konnte. *d*-Xyloketose entspricht vollkommen der von LEVENE u. LA FORGE (C. 1914. II. 654) isolierten I-Form. Sie zeigt eine auffallende Reduktionskraft (FEHLINGSche Lsg., pottaschealkal. Cu-Lsg. nach PIERARTS, KMnO₄-Lsg., ammoniakal. Silberlsg.). Bemerkenswert ist, daß sie in alkal. Lsg. Jod verbraucht, also nicht durch WILLSTÄTTER-Titration von Xylose unterschieden werden kann. Die Phloroglucinrk. auf Pentosen ist negativ.

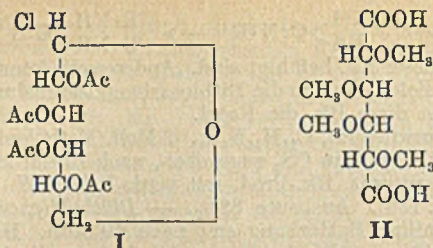
Versuche. *Umlagerung von Xylose*. d-Xylose wird mit der 10-fachen Menge Pyridin $4\frac{1}{2}$ Stdn. gekocht. Pyridin im Vakuum abdest. u. Xylose durch Krystallisation aus A. unter Zusatz von Ä. entfernen. Aus dem sirupösen Rückstand der Mutterlauge isoliert man die Ketose als *p*-Bromphenylhydrazon, $C_{11}H_{16}O_4N_2Br$, vom F. 128—129° aus A.-W. Täfelchen (aus A.-W.) oder feine Nadeln (aus W.), ll. in A. u. h. Essigester, fast unl. in Bzl. $[\alpha]_D^{20} = +23,7^\circ \rightarrow -31,2^\circ$ (Pyridin, $c = 6,672$). — *d*-Xyloketose, $C_5H_{10}O_5$. Durch Zers. des *p*-Bromphenylhydrazons mit Benzaldehyd. Hygroskop. Sirup von $[\alpha]_D^{18} = -33,2^\circ$ (W., $c = 2,53$). Liefert mit Phenylhydrazin Xylosazon. (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. 1765—69. 6/12. 1933. Heidelberg, Univ.) ERLBACH.

Percy Brigl und Hans Grüner, *Kohlenhydrate*. XVIII. *Über Benzoate der Glucofuranose*. (XVII. vgl. C. 1933. II. 1014.) Das C. 1932. II. 198 erhaltene Tribenzoat (I) der Glucose ist *2,5,6-Tribenzoylglucofuranose*. Die Weiterbenzoylierung ergibt nämlich die *1,2,3,5,6-Pentabenzoylglucofuranose* von SCHLUBACH, u. die Einw. von Acetanhydrid-Chlorzink bzw. Bromwasserstoff-Eg. u. Silberacetat führt zu einer Verb., die von der auf anderem Wege dargestellten *1,4-Diacetyl-2,3,6-tribenzoylglucofuranose* verschieden ist. Eine direkte Synthese von I aus *5,6-Dibenzoylglucose* gelang nicht. — Vff. stellen einige benzoylierte Derivv. der Glucofuranose dar, in denen die Stellung der Benzoylgruppen genau festgelegt ist.

Versuche. *1,2,3,5,6-Pentabenzoylglucose*. Das Tribenzoat I wird mit Pyridinbenzoylchlorid in Ggw. von Chlf. behandelt. F. aus A. 143—144°, $[\alpha]_D = -55,1^\circ$ (Chlf., $c = 1,67$). — *1,4-Diacetyl-2,3,6-tribenzoylglucose*, $C_{31}H_{28}O_{11}$. *1,2,3,6-Tetrazobenzoylglucose* (C. 1932. II. 2632) wird mit Acetanhydrid-ZnCl₂ 4 Tage behandelt. Man erhält so die α -Form, aus CH_3OH Krystalle vom F. 162—163°, $[\alpha]_D = +140,6^\circ$ (Chlf., $c = 1,778$). Die β -Form entsteht aus der α -Form durch Einw. von HBr-Eg. u. Umsetzung des Bromkörpers mit Silberacetat. Aus CH_3OH Krystalle vom F. 202°, $[\alpha]_D = +111,9^\circ$ (Chlf., $c = 1,493$). — *1,3-Diacetyl-2,5,6-tribenzoylglucose*. Durch Acetylierung von I nach verschiedenen Methoden werden nicht krystallisierende Sirupe erhalten. $[\alpha]_D = +32,3^\circ$ (Chlf., $c = 6,2$). — *5,6-Dibenzoylglucose*, $C_{20}H_{20}O_8$. 3-Acetyl-5,6-dibenzoylmonoacetonglucose (OHLE, EULER

u. LICHTENSTEIN, C. 1929. II. 3223) wird 2 Stdn. bei 50° mit Eg.-Salzsäure behandelt. Mit Eiswasser versetzen, ausäthern, mit $KHCO_3$ waschen u. verdampfen. Krystalle aus Bzl., dann Essigester-PAe. vom F. 145—146°. Sternförmig angeordnete Prismen, ll. in Aceton, l. in h. A., wl. in Ä., Chlf., swl. in Lg. u. PAe. Reduziert FEHLINGSche Lsg. stark. $[\alpha]_D = -15,0^\circ \rightarrow -19,9^\circ$ (A., $c = 1,964$). Weiterbenzoylierung ergibt α -*Pentabenzoylglucofuranose* vom F. 119—120°, $[\alpha]_D = +60,3^\circ$ in Chlf. — *1,2,3-Triacetyl-5,6-dibenzoylglucose*, $C_{26}H_{26}O_{11}$. Dibenzoylglucose wird acetyliert, u. das erhaltene Gemisch mit Acetanhydrid-ZnCl₂ nachbehandelt. Es krystallisiert die β -Form vom F. 97—98° aus CH_3OH . $[\alpha]_D = -41,6^\circ$ (Chlf., $c = 1,658$). Die Verb. ist auch von 3-Acetyl-5,6-dibenzoylmonoacetonglucose erhältlich mit HBr-Eg. u. Acetylierung des entbromten Rk.-Prod. — *5,6-Dibenzoylmonoacetonglucose*, $C_{23}H_{24}O_8$. Aus Dibenzoylglucose mit 1% ig. aceton. Salzsäure. Krystalle aus CH_3OH vom F. 118°, $[\alpha]_D = +41,4^\circ$ (Chlf., $c = 3,066$). Kann auch aus den benzol. Mutterlauge von der Herst. der 5,6-Dibenzoylglucose isoliert werden. Verschieden von der Verb., die OHLE u. DICKHÄUSER (C. 1926. I. 2188) im Gemisch mit Tribenzoylmonoacetonglucose erhalten, u. als 5,6-Dibenzoylmonoacetonglucose angesprochen hatten. — *3-Benzoylmonoacetonglucose*. Benzoyldiacetonglucose wird 4 Tage bei 20° mit 70% ig. Eg. behandelt. $[\alpha]_D = -26,5^\circ$ (vgl. OHLE, EULER, LICHTENSTEIN, l. c.). — *3-Benzoyl-5,6-diacetylmonoacetonglucose*, $C_{20}H_{24}O_9$. Aus dem vorigen mit Acetanhydridpyridin. Krystalle vom F. 77—78°, $[\alpha]_D = -26,7^\circ$ (Chlf., $c = 2,249$). Ll. in Ä., Chlf., Bzl., Aceton, l. in w. A., swl. in Lg. u. PAe. — *3,6-Dibenzoylacetonglucose*, $C_{23}H_{24}O_8$. Aus 3-Benzoylmonoacetonglucose. Krystalle vom F. 108—109°, $[\alpha]_D = -4,6^\circ$ (Chlf., $c = 2,7$). Ll. in Chlf., Ä., Bzl., Aceton, l. in A., wl. in Lg. u. PAe. — *5-p-Toluolsulfo-3,6-dibenzoylmonoacetonglucose*. Aus dem vorigen. F. 143°, $[\alpha]_D = -23,8^\circ$ (Chlf., $c = 1,049$) (vgl. OHLE, EULER, LICHTENSTEIN, l. c.). (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. 1977—83. 6/12. 1933. Hohenheim, Landwirtschaftl. Hochsch.) ERLBACH.

Fritz Micheel und Fritz Suckfüll, *Zur Kenntnis der Galaktoseptanosen*. II. (I. vgl. C. 1933. I. 3557.) Die Struktur der in der ersten Mitt. beschriebenen Galaktoseptanosepentaacetate erhellt eindeutig aus folgenden Rkk.: Sie können mit $TiCl_4$ in Acetochlorgalaktoseptanose (I) übergeführt werden, die über das Methylglykosid



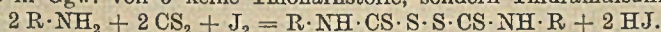
durch Verseifung, Methylierung, Hydrolyse u. Oxydation in 2,3,4,5-Tetramethylschleimsäure (II) übergeht. II wurde als Dimethylester u. Diamid identifiziert. — Die Verseifung der Pentaacetate lieferte auch unter mildesten Bedingungen nur Galaktopyranose. Über die Stabilität des Septanoseringes in neutraler Lsg. lassen sich aber noch keine sicheren Aussagen machen.

Versuche. β -Acetochlorgalaktose (I). α - oder β -Pentaacetylgalaktoseptanose wird in Chlf. mit TiCl_4 gekocht. Mit Eis zers. u. die Chlf.-Lsg. verdampfen. $[\alpha]_D^{19} = -79,5^\circ$ (Chlf., $c = 1,155$). — α -Tetraacetyllylmethylgalaktoseptanosid, $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_{10}$. Aus dem vorigen mit Ag_2CO_3 u. CH_3OH . F. aus Ä. 108° , $[\alpha]_D^{20} = +17,0^\circ$ (Chlf., $c = 0,88$). α -Methylgalaktoseptanosid, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6$. Aus dem vorigen nach ZEMPLÉN. $[\alpha]_D^{20} = +26,0^\circ$ (W., $c = 0,615$). — Pentamethylgalaktoseptanose. Das Septanosid wird mit CH_3J u. Ag_2O 4-mal methyliert. Kp._{0,005} 86° . Oxydation mit HNO_3 (D. 1,20) führt zu Tetramethylschleimsäure, die als Dimethylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_8$, vom F. $105\text{--}107^\circ$ (vgl. KARRER, C. 1922. III. 665) isoliert wird. Diamid, F. 276° . — Verseifung der Pentaacetylgalaktoseptanose. Mit 5%_{ig}. wss. Schwefelsäure u. Natriummethylat wird nur Galaktopyranose als Verseifungsprod. gebildet. (Liebigs Ann. Chem. 507. 138—43. 30/10. 1933. Göttingen, Univ.) ERLBACH.

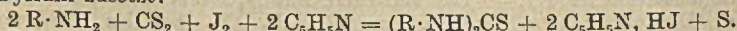
Fritz Micheel und Fritz Suckfüll, Die Hydrolyse des α -Methylgalaktoseptanosids. III. Mitt. über Septanosederivate. (II. vgl. vorst. Ref.) α -Methylgalaktoseptanosid wird durch $\frac{1}{100}$ -n. HCl bei 100° mit einer ähnlichen Geschwindigkeit hydrolysiert wie Furanoside, K ist im Mittel 2×10^{-2} . Auf eine Ringspannung, wie ALLEN u. HIBBERT (C. 1932. II. 2629) es für Furanoside annehmen, kann die leichte Hydrolysierbarkeit nicht zurückgeführt werden, denn der Septanosering ist ungespannt, auch wenn der Valenzwinkel des Sauerstoffs erheblich kleiner ist als 110° . Vielleicht geht die Instabilität der Glykosidie gegen Säuren parallel mit der Labilität der freien Zucker. Bei der Glykosidifizierung von Zuckern wäre auch das Auftreten von Septanosiden zu erwarten, da einer leichten Hydrolysierbarkeit auch eine größere Bildungstendenz entsprechen sollte. — β -Galaktoseptanosepentaacetat konnte noch weiter gereinigt werden, es hat F. 112° u. $[\alpha]_D = -103^\circ$. Die molekulare Drehungsdifferenz ist nunmehr 39 500, ähnlich wie bei den pyroiden Formen. (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 1957—58. 6/12. 1933. Göttingen, Univ.) ERLBACH.

A. Tettamanzi, Über die Löslichkeit von Kalium- und Natriumferrocyanid in wässrigen Lösungen von Ammoniak. Wenn zu einer wss. Lsg. von K- oder Na-Ferrocyanid konz. wss. Ammoniak hinzugefügt wird, so fällt ein kristalliner Nd. aus, der sich als unverändertes K- oder Na-Ferrocyanid erweist. Die Löslichkeit dieser Salze wird also durch Zusatz von Ammoniak herabgesetzt, während Ammoniak auf die Löslichkeit von Li-Ferrocyanid keinen Einfluß ausübt. — Vf. bestimmt die Löslichkeit von K- u. Na-Ferrocyanid in wss. Lsgg. von Ammoniak verschiedener Konz. bei 18° . (Gazz. chim. ital. 63. 575—79. 1933. Turin, Ingenieurschule.) FIEDLER.

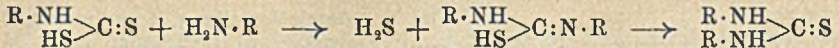
H. Shipley Fry und Wilbur V. Culp, Beobachtungen über den Mechanismus der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf primäre und sekundäre Amine. Nach V. BRAUN (Ber. dtsh. chem. Ges. 35 [1902]. 817) bilden sich bei der Einw. von CS_2 auf prim. u. sek. Amine in Ggw. von J keine Thioharnstoffe, sondern Thiuramidisulfidderivv.:



Später hat FRY (J. Amer. chem. Soc. 35 [1913]. 1539) gezeigt, daß keine Thiuramidisulfidderivv., sondern Thioharnstoffe mit guten Ausbeuten entstehen, wenn man den Rk.-Gemischen von prim. Aminen u. J in CS_2 die zur Bindung des HJ erforderliche Menge Pyridin zusetzt:



Als Vf. diese Rk. auf sek. Amine ausdehnen wollten, erhielten sie jedoch keine Thioharnstoffe, sondern Thiuramidisulfidderivv. Dieser auffallende Unterschied im Verh. der prim. u. sek. Amine läßt sich damit erklären, daß die in 1. Stufe gebildete Dithiocarbaminsäure nicht, wie allgemein angenommen, mittels ihrer SH-Gruppe, sondern mittels ihres S-Atoms mit dem 2. Aminmol. reagiert:

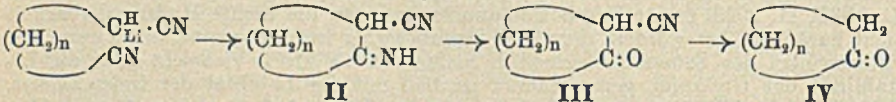


Es ist klar, daß nur prim. Amine zu dieser Rk. befähigt sind. Andererseits können prim. Amine auch Thiuramdisulfidderiv. liefern, indem die Diithiocarbaminsäure durch das J oxydiert wird. Bei sek. Aminen ist diese Rk. die Regel.

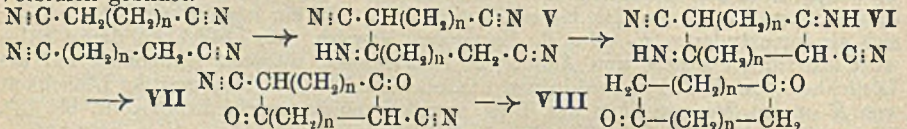
Versuche. *Dimethyldiphenylthiuramdisulfid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_4$. 2 Moll. Methylanilin u. 4 Moll. Pyridin in CS_2 gel., Lsg. von 1 Mol. J in CS_2 zugeben, nach Entfärbung (1 Stde.) flüchtige Stoffe mit W.-Dampf entfernt, Rk.-Prod. mit verd. HCl u. W. waschen. Aus Bzl. hellgelbes Pulver, F. 186°. Ausbeute 89%. — *Diäthylidiphenylthiuramdisulfid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4$. Mit Äthylanilin; Entfärbung erst nach 20 Stdn. Hellgelbes Pulver, F. 167,5°. Ausbeute ca. 45%. — *Diäthylid- α -naphthylthiuramdisulfid*, $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_4$. Mit Äthyl- α -naphthylamin (2 Tage). Aus Bzl. gelbliche Plättchen, F. 166,7°. Ausbeute ca. 60%. — *Diäthylid- β -naphthylthiuramdisulfid*, $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_4$, aus Bzl., F. 158—159°. Ausbeute ca. 44%. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 52 ([4] 14). 1061—66. 15/11. 1933. Cincinnati [Ohio], Univ.)

LINDENBAUM.

K. Ziegler, H. Eberle und H. Ohlinger, *Über vielgliedrige Ringsysteme. I. Die präparativ erziehbare Synthese der Polymethylenketone mit mehr als 6 Ringgliedern. Zur Erzielung guter Ausbeuten ist das Arbeiten in hoher Verdünnung von grundlegender Bedeutung. Über die ausführlichen theoret. Erörterungen u. die Vers.-Anordnung vgl. das Original. Als Vorvers. wurde die Rk. des CH_3CN u. seiner primären Homologen mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NLi}$ studiert (vgl. C. 1932. II. 518). Die zuerst gebildete Monolithiumverb. addiert in diesem Falle ein zweites Nitrilmolekül unter Bldg. von Iminonitril $\text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN} + \text{R}\cdot\text{CH}(\text{Li})\cdot\text{CN} = \text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{:N}\cdot\text{Li})\cdot\text{CH}(\text{R})\cdot\text{CN}$ (I). Durch Verseifung von I erhält man 1. $\text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CHR}\cdot\text{CN}$ (gelinde Verseifung) \rightarrow 2. $\text{RCH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CHR}$ (energ. Verseifung). Mit Dinitrilen vollzieht sich die Rk. unter Bldg. der Monolithiumverb. (bei genau äquivalentem Verhältnis der Rk.-Komponenten), welche ihrerseits durch innere Kondensation Cyclisation erleidet:*



Als Kondensationsmittel wurde unter wesentlicher Erhöhung der Ausbeute Lithiumäthylanilid verwandt. Über die genauen Vers.-Bedingungen vgl. das Original. — Es wurde nach diesem Verf. Cyanrußeron in 90%_{ig.}, Cyancyclooctanon in 30%_{ig.}, Cyclopentadecanon in 37—44%_{ig.} u. Cycloheptadecanon in 52%_{ig.} Ausbeute der Theorie erhalten. Der n. monomolekularen Cyclisierung wurden beträchtliche Mengen Substanz infolge bimolekularer Verkettung mit nachfolgender Cyclisation entzogen. Es wurden Diketone mit der doppelten Anzahl von Ringgliedern bzw. deren cyanhaltigen Vorstufen gebildet.



Die Ausbeuten betragen auf eingesetztes Nitril berechnet, beim Diketon $\text{C}_{30} = 18\%$ u. bei $\text{C}_{31} = 14\%$ oder auf den nichtmonomolekular cyclisierten Nitrilanteil berechnet, 32 bzw. 30%.

Versuche. 1. *Acetonitril + Li-Diäthylamid*. Li-Phenyllsg. äth. mit getrocknetem Diäthylamin versetzen u. unter Kühlung u. Rühren Acetonitril langsam einlaufen lassen. Kondensationsprod. mit H_2O zersetzen. — Best. des dimeren Nitrils: Mit 5% HCl die äth. Phase mehrmals ausschütteln u. die gesammelten wss. Auszüge mit salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin versetzen. Nd.: *Nitrophenylhydrazon des Acetessigsäurenitrils*. Ausbeute 78% der Theorie. — 2. *Butyronitril + Li-Diäthylamid*: Kondensation nach 1. — Das Rk.-Prod. mit H_2O zers. u. mit 2 n-HCl durchschütteln. Das gebildete α -Butyrylbutyronitril, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{ON}$, über das Alkaliololat isolieren. Farbloses Öl. $\text{Kp.}_{14} 96^\circ$. Ausbeute 71,5% der Theorie. — *Dipropylketon* durch Verseifung des Butyrylbutyronitrils mit 70% H_2SO_4 . $\text{Kp.} 140\text{—}142^\circ$; *Semicarbazon*, F. 133°. — 3. *Butyronitril + Li-Äthylanilin*: Eine 10 n-Li-Butyllsg. (durch Konzentrierung von Chlorbutyl u. Bzl. befreit) mit Ä. verd. u. mit äth. Äthylanilinlsg. versetzen. Lebhaftige Rk. Alsdann Butyronitril einlaufen lassen u. 1 Stde. kochen. —

Aufarbeitung nach 2. Ausbeute an *Butyryl-Butyronitril* 90% der Theorie. — 4. *Korksäuredinitril* + *Li-Diäthylamid*: Korksäuredinitril in absol. Ä. gel., in N₂-Atmosphäre unter Rühren u. Kühlung mit Li-Diäthylamid versetzen. Weißer Nd. Mit verd. HCl das Rk.-Gemisch durchschütteln. — Aus der äth. Lsg. hinterbleibt *Cyancycloheptanon*, C₈H₁₁N. Fl. Kp.₁₂ 140—141°. Ausbeute 13% der Theorie; *Semicarbazon*, aus A., F. 162°. — Durch Veränderung der Versuchsanordnung, Konz. u. Einlaufzeit steigert sich die Ausbeute auf 70% der Theorie (vgl. das Original). Durch verd. Alkali erleidet *Cyancycloheptanon* Hydrolyse u. bildet das Na-Salz des *Korksäurehalbnitrits*, C₈H₁₂O₂Na. Feinblättrige Krystalle. — 5. *Korksäuredinitril* + *Li-Äthylanilin*. (Vgl. Vers. 3.) Die klare Li-Äthylanilinslg. (500 ccm Ä.) unter Kochen u. Rühren im Verlaufe von 13—14 Stdn. mit Kochsäuredinitril in Ä. gel. versetzen. — Rk.-Gemisch in verd. HCl eingießen, nochmals Säure zugeben u. schütteln. Aufarbeitung nach Vers. 4. Ausbeute an *Cyanruberon* ~90% der Theorie. — 6. *Acelainsäuredinitril* u. *Li-Äthylanilin*. In die Li-Äthylanilinslg. (1,5 l Ä.) Acelainsäuredinitril in 500 ccm Ä. gel. im Verlaufe von 130 Stdn. zugeben. Die Lsg. in ein Gemisch von konz. HCl + H₂O + Eis eingießen. — Ä. verdampfen, das abgeschiedene Harz abtrennen u. mit Ä. mehrmals verreiben. Die Säure ebenfalls mit Ä. extrahieren. Die vereinigten Ä.-Auszüge hinterlassen *Cyancyclooctanon*, C₉H₁₃ON, Krystalle aus Bzl., PAe., F. 55—56°. *Semicarbazon*. Krystalle, F. 161°. — *Cyclooctanon* aus *Cyancyclooctanon* mit 48% HBr. *Semicarbazon*, F. 167—168°. — Die Harzrückstände mit Essigester anreiben. Das entstandene graue Krystallpulver mit Soda aufnehmen, mit Tierkohle reinigen u. wieder ausfällen. Nd. *2,9-Dicyan-1,8-diketocyclohexadecan*, C₁₈H₂₀N₂O₂ (VII, n = 6). Weiße Nadeln aus Eg., F. 171°. — *1,8-Diketocyclohexadecan* (VIII, n = 6), aus VII n = 6 durch Hydrolyse mit ~50% H₂SO₄. Krystalle aus Methanol, F. 83—84°. *Dioxim*, F. 185 bis 186°. Über die Vers.-Anordnung für die Cyclisationen vgl. das Original. — 7. *Cyclopentadecanon*: durch Kondensation von 1,14 Dicyantetradecan mit Li-Äthylanilin. — 3 l Ä., 14 × 24 Stdn. Unter Rühren H₂O einfließen lassen. Rk.-Gemisch mit 20% H₃PO₄ zur Entfernung des Äthylanilins behandeln. Aus der Ä.-Lsg. fällt ein uneinheitliches Krystallisat aus. Durch Verseifung mit 70% H₂SO₄ entsteht *Cyclotriacontandion* (VIII, n = 13). — Durch Verdampfen der Ätherlsg. erhält man ein hellbräunliches Öl, welches nach dem Anreiben mit Ä. krystallisiert. — Reinigung durch Ausziehen mit Ä. — Die Auszüge hinterlassen *Cyancyclopentadecanonimid*, C₁₈H₂₆N₂. Krystalle aus Bzl.-PAe. F. 142°. Ausbeute in der Cyclisationsphase 30—40% der Theorie. — Durch Verseifen des Cyanketimids mit verd. H₂SO₄ entsteht nach längerem Erhitzen ein Öl. — Reinigung des *Cyclopentadecanons* durch Dest. im Hochvakuum. Kp._{0,1} 120°. — 8. *Cycloheptadecanon*. Durch Cyclisierung von 1,16 Dicyanhexadecan (vgl. Vers. 7). Aus dem Ä.-Rückstand wurde *Cyancycloheptadecanonimid*, C₁₈H₃₂N₂ (II, n = 15), abgeschieden. Krystalle aus Methanol, F. 108—109°. Durch Verseifung des Cyanheptimids entsteht ein braunes Öl. Erstarrt durch Eingießen in H₂O. Die erstarrte M. mit A. behandelt, hinterläßt einen grauweißen Rückstand. Die vereinigten äth. Auszüge werden vorsichtig mit Alkali gewaschen u. dest. *Dihydrozibeton* geht bei 145° (0,1 mm) über. Substanz rein aus tiefgekühltem PAe. Ausbeute 52% der Theorie. Der Nachlauf aus der ersten Dest., Kp. 200°, besteht aus *Tetratriacontan-1,7-dion* (VIII, n = 15), C₃₃H₆₄O₂. Aus A. F. 84°. Weitere Mengen des Diketons erhält man durch Ausziehen des grauweißen Rückstandes mit A. (Liebigs Ann. Chem. 504. 94 bis 130. 10/7. 1933. Heidelberg, Univ.)

KALTSCHMITT.

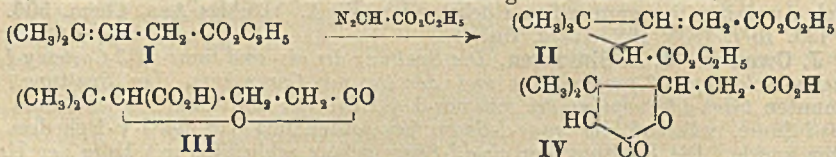
J. Owen und J. L. Simonsen, *Die Spaltung der cis- und trans-d,l-3-Carboxy-1-1-dimethylcyclopropan-2-propionsäure und der trans-d,l-Caronsäure*. Die Spaltung der genannten *trans-d,l-Propionsäure* mit nor-d-*ψ*-Ephedrin führte zu den wl. Salzen der *trans-l-Säure*, während die *trans-d-Säure* bei Anwendung von nor-l-*ψ*-Ephedrin erhalten wurde. Die Spaltung der *cis-d,l-Säure* gelang schließlich mit Hilfe der Halbmolekülmethode mit Morphin. Die so erhaltene *cis-d-Säure* war ident. mit der von SIMONSEN (J. chem. Soc. London 121 [1922]. 2297) bei der Oxydation von *d-Δ⁴-Caren* erhaltenen Säure. Die *cis-l-Säure* wurde aus der von dem leichter l. Dimorphinsalz freigemachten Säure durch Krystallisation des Distrychninsalzes erhalten. Die schließlich erhaltene *cis-l-Säure* war etwas weniger rein als die enantiomorphe. — Die *trans-d,l-Caronsäure* (vgl. STAUDINGER u. RUZICKA (C. 1924. I. 2584) u. GIBSON u. SIMONSEN (C. 1929. I. 2880; II. 422) wurde mit nor-d- u. l-*ψ*-Ephedrin in die opt. reine d- u. l-Form gespalten.

Versuche. Spaltung der *cis-d,l-3-Carboxy-1-1-dimethylcyclopropan-2-propionsäure*: zur h. Lsg. der Säure in W. + NaOH wurde Morphin gegeben; die durch Ab-

kühlen u. Einengen erhaltenen Krystalle wurden aus verd. A. zweimal umkrystallisiert. *Dimorphinsalz*, $C_{43}H_{52}O_{10}N_2, H_2O$, Nadeln, F. 177—178°, Sintern bei 168°. Zersetzen in der üblichen Weise lieferte *cis-d-3-Carboxy-1.1-dimethylcyclopropan-2-propionsäure*, $C_9H_{14}O_4$, Nadeln aus W. F. 104—105° (Sintern bei 102°), $[\alpha]_{5461} = +39^\circ$ (in $CHCl_3$), Misch.-F. mit der Säure aus der Oxydation von $\alpha\text{-}A_4\text{-Caren}$ zeigte keine Depression, auch sonst Übereinstimmung. Die Säure aus den Mutterlaugen des Dimorphinsalzes zeigte $[\alpha]_{5461} = -11,62$ entsprechend etwa 30% l-Säure. Die h. wss. Lsg. wurde mit NaOH-Lsg. u. Strychnin versetzt. Das 2-mal aus verd. A. umkrystallisierte *Distrochninsalz*, $C_{51}H_{58}O_8N_2, 4 H_2O$, bildet Nadeln; F. 189—190°, Sintern bei 185°. Getrocknet behält es noch $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O . — Die *cis-l-3-Carboxy-1.1-dimethylcyclopropan-2-propionsäure* daraus bildet aus W. Nadeln, F. 104—105° (Sintern bei 102°), $[\alpha]_{5461} = -37,8^\circ$ in $CHCl_3$. — Spaltung der *trans-Säure*: Zur h. Lsg. von nor-d- ψ -Ephedrin in Aceton wurde die *trans-Säure* gefügt, dann filtriert u. stehengelassen. Zweimaliges Umkrystallisieren der erhaltenen Nadeln aus W. gab Nadeln des *Di-nor-d- ψ -ephedrinsalzes*, $C_{27}H_{40}O_6N_2, H_2O$, F. nach Trocknen 192—193°, Sintern bei 187°, $[\alpha]_{5461} = +18,16^\circ$ (in Methylalkohol). Die *trans-l-3-Carboxy-1.1-dimethylcyclopropan-2-propionsäure* daraus, Prismen aus W., zeigte F. 112° u. $[\alpha]_{5461} = -37,1^\circ$ (in Essigester); das Na-Salz drehte rechts: $[\alpha]_{5461} = +11,6^\circ$ (in W.). — Die aus dem löslichen Ephedrinsalz freigemachte *trans-Säure* wurde unter den gleichen Bedingungen mit nor-l- ψ -Ephedrin behandelt: *Di-nor-l- ψ -Ephedrinsalz der trans-d-Säure*, F. aus W. 192—193°, $[\alpha]_{5461} = -18,5^\circ$ (in Methylalkohol); die *trans-d-Säure* daraus zeigte F. 112° (aus W.) u. $[\alpha]_{5461} = +37,4^\circ$ (in Essigester). — Spaltung der *trans-d,l-Caronsäure*: Mit nor-d- ψ -Ephedrin in h. Aceton kamen Nadeln. (a); der Rückstand des Acetons kam aus h. A. in Nadeln (b), über das Filtrat davon s. unter c. a war nach zweimaligem Umkrystallisieren aus A. rein. *nor-d- ψ -Ephedrinsalz der trans-l-Caronsäure*, $C_{18}H_{23}O_5N$, Nadeln, F. 199—200° (Sintern bei 195°), $[\alpha]_{5461} = +38,5^\circ$ (in W.); Umkrystallisieren von b aus A. lieferte mehr davon. — *trans-l-Caronsäure*, $C_7H_{10}O_4$, daraus; lange Nadeln aus W., F. 211—212°, $[\alpha]_{5461} = -34,5^\circ$ (in A.). Aus dem Rückstand von c wurde die rohe d-Säure freigemacht u. in h. Aceton mit nor-l- ψ -Ephedrin umgesetzt. *nor-l- ψ -Ephedrinsalz der trans-d-Caronsäure*, Nadeln vom F. 199—200° (Sintern bei 195°), $[\alpha]_{5461} = -38,5^\circ$ (in W.). *trans-d-Caronsäure*, lange Nadeln aus W., F. 211—212°, $[\alpha]_{5461} = +34,8^\circ$ (in A.). (J. chem. Soc. London 1933. 1223—25. Sept. Bangor, Univ. College of North Wales.)

KRÖHNKE.

J. Owen und J. L. Simonsen, *Eine Synthese der Homocaronsäure*. Δ^{β} -Isohexensäureäthylester (I) (BOXER u. LINSTAD, C. 1931. II. 37; LINSTAD, C. 1932. I. 1654) kondensiert sich mit Diazoessigester in Ggw. von Cu-Bronze leicht zu *cis-* Homocaronsäureester (II) u. Cyclobutan-1,2,3,4-tetracarbonsäure. Die durch Verseifen mit methylalkoh. KOH erhaltene *cis-Homocaronsäure* erwies sich in jeder Hinsicht als ident. mit der bei der Oxydation von $d\text{-}A^{\beta}$ -Caren von SIMONSEN u. RAU (J. chem. Soc. London 123 [1923]. 556) isolierten Säure $C_8H_{12}O_4$, die bereits für *cis-Homocaronsäure* gehalten wurde. Auch die etwas leichte Angreifbarkeit durch $KMnO_4$ in alkal. Lsg. ist der synthet. Säure eigen. HCl gibt bei 100° nicht Terpenylsäure, sondern ein Lacton vom F. 101—102° (III oder IV); Red. mit HJ oder Na-Amalgam war nicht möglich. — Δ^{α} -Isohexensäureester ließ sich nicht mit Diazoessigester kondensieren.



Versuche. I wurde mit Diazoessigester u. Cu-Bronze (5% von I) bei 45—50° glatt kondensiert; dann wurde fraktioniert u. die unter 120°/16 mm übergehenden Anteile nochmal ebenso mit Diazoessigester kondensiert; die Hauptfraktion ging bei 123—126°/15 mm über. Bei 3 Stdn. Hydrolyse mit methylalkoh. KOH schied sich das K-Salz der bei 285° sich zersetzenden *Cyclobutan-1,2,3,4-tetracarbonsäure* ab; F. des *Methylesters* 103°. — Das Filtrat wurde unter W.-Zusatz eingedampft (im CO_2 -Strom), H_3PO_4 zugesetzt u. mehrmals mit Essigester ausgezogen; dieser hinterließ ein Säuregemisch vom F. 120—167°. Durch 4-std. Erhitzen im Rohr mit Eg.-Anhydrid auf 220°, Abdestillieren des Anhydrids, Aufnehmen des zurückbleibenden Öls (Kp.₁₇ 155—160°) in h. W. u. Abkühlen wurde die *cis-Homocaronsäure*, $C_8H_{12}O_4$, in Rosetten u. Nadeln

erhalten; F. (aus W.) u. Misch-F. mit der Säure aus *d*-*A*³-Caren 135—136°, Sintern bei 125°. — Zur Darst. der *trans*-Homocaronsäure wurde die obige Rohsäure mit trockenem Ä. digeriert, das Ungel. u. wieder Abgeschiedene zweimal aus W., in dem die *trans*-Säure viel unlöslicher ist, krystallisiert: Nadeln vom F. 190—191°; gegen KMnO_4 in Na_2CO_3 -Lsg. beständiger als die *cis*-Säure; geht mit Acetanhydrid leicht in deren Anhydrid über. — 5-std. Erhitzen der *cis*-Säure im Rohr mit konz. HCl bei 100°, Fortdampfen der HCl u. Trocknen über H_2SO_4 u. KOH, dann auf Ton, lieferte das Lacton $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$, III oder IV; 6-seitige Tafeln aus CHCl_3 -Lg., F. 101—102°. Aus den wss. Mutterlaugen ließen sich keine Salze der Terpenylsäure gewinnen. (J. chem. Soc. London 1933. 1225—27. Sept. Bangor, Univ. College of North Wales.) KRÖHNKE.

H. A. J. Schoutissen, Die Diazotierung von sehr schwach basischen Aminen. Sehr schwach bas. Amine lassen sich nur schwer oder gar nicht diazotieren. Auch in konz. H_2SO_4 gelingt die Diazotierung in vielen Fällen nicht, da die Nitrosylschwefelsäure nicht diazotierend wirkt. Durch Zusatz von Phosphorsäure wird die salpetrige Säure in Freiheit gesetzt u. man kann auf diese Weise die Diazotierung durchführen.

Versuche. Diazotierung von 2,4-Dinitranilin. 3 g Dinitranilin in 15 cem konz. H_2SO_4 lösen, dazu bei 0° die berechnete Menge NaNO_2 in 15 cem konz. H_2SO_4 , dann 60 cem H_3PO_4 . Die Diazotierung verläuft quantitativ, wie durch Kuppeln mit β -Naphthol bestimmt wurde. — 2,6-Dibrom-4-nitro-1-jodbenzol, $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2\text{NBr}_2\text{J}$. Aus 2,6-Dibrom-*p*-nitranilin. Prismen aus A. F. 153,5°. Ausbeute 99%. — 2,6-Dibrom-4-nitrobenzolo- β -naphthol, $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3\text{Br}_2$. Aus diazotiertem 2,6-Dibrom-*p*-nitranilin u. β -Naphthol. Ausbeute 99%. Rotbraune Nadeln oder Prismen mit grünem metall. Oberflächenglanz. F. 221—222°. — 2,6-Dichlor-4-nitro-1-jodbenzol, $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2\text{NCl}_2\text{J}$. Nadeln, F. 153°, ll. in Bzl. — 2,6-Dichlor-4-nitrobenzolo- β -naphthol, $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3\text{Cl}_2$. Lange, rote Prismen. F. über 270°. — 2,4,6-Trinitrobenzol-azo- β -naphthol, $\text{C}_{16}\text{H}_7\text{O}_7\text{N}_5$. Die Diazotierung von Pikramid wurde wie oben, aber bei -10° durchgeführt. Rote Nadeln, Zers. oberhalb 260°. Unl. in A., Bzl., Lg. Lsg. in konz. H_2SO_4 indigoblau. — 2,4,6-Trinitrobenzoloazophenol, $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_7\text{N}_5$. Kurze, dicke Nadeln, F. 194°. — 2,4,6-Trinitrobenzoloazoisol, $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_7\text{N}_5$. Orange Nadeln, F. 148°. — 2,4,6-Trinitrobenzoloazophenol, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{N}_5$. Rote Blättchen, F. 171—172°. — 2,4,6-Trinitro-5-methoxybenzoloazophenol, $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_8\text{N}_5$. Orange Nadeln aus Bzl., F. 165°. — 2,4,6-Trinitro-5-methoxybenzoloazoisol, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N}_5$. Dicke, rote Nadeln, F. 118°. — 2,4,6-Trinitro-5-äthoxybenzoloazophenol, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N}_5$. Lange, orangefarbene Nadeln aus Bzl., F. 149°. (J. Amer. chem. Soc. 55. 4531—34. Nov. 1933. Delft, Techn. Hochschule.) SCHÖN.

H. A. J. Schoutissen, Der Charakter der Diazoniumgruppe. Die Tetrazotierung von *p*-Phenylendiaminen. (Vgl. Recueil Trav. chim. Pays-Bas 40 [1921]. 763.) Die Tetrazotierung von *p*-Phenylendiamin gelingt nur sehr schwer bei großem Überschuß an Säure. Bei Anwesenheit von negativen Substituenten im Mol. wird nur eine NH_2 -Gruppe diazotiert. Vf. erklärt dies damit, daß 1. die Diazotierung zwischen dem Salz des Amins u. HNO_2 stattfindet; 2. die Diazoniumgruppe sehr stark negativen Charakter besitzt. Durch negative Substituenten wird die Basizität der NH_2 -Gruppe stark abgeschwächt, so daß Salzbdg. nur schwer oder gar nicht stattfindet. Die Diazoniumgruppe wirkt im *p*-Phenylendiamin etwa doppelt so stark negativ, wie die NO_2 -Gruppe. Mit Hilfe des im vorst. Ref. beschriebenen Verf. gelingt die Tetrazotierung des *p*-Phenylendiamins u. seiner Substitutionsprodd. Nach diesem Verf. gelingt auch die Tetrazotierung von *o*-Phenylendiamin, wenn auch nur in geringem Maße.

Versuche. Tetrazotierung von *p*-Phenylendiamin. 3,62 g *p*-Phenylendiamin in 70 cem H_3PO_4 (D. 1,7) lösen, bei -5° Lsg. von 3 g NaNO_2 in 30 cem H_2SO_4 eintropfen lassen, nach $\frac{1}{2}$ Stde. Überschuß von HNO_2 mit Harnstoff zerstören. Die Tetrazotierung verläuft quantitativ. Durch Umsetzung mit KJ entsteht *p*-Dijodbenzol, F. 129°; mit CuCl *p*-Dichlorbenzol, F. 53°; mit KBr entsteht ein Perbromid, das nach Zusatz von Cu-Pulver u. Rühren in *p*-Dibrombenzol übergeht. F. 87,5°. Aus dem Perbromid entsteht mit NH_3 bei 0° das *p*-Ditriazobenzol von GRIESS (Ber. dtsh. chem. Ges. 21 [1888]. 1561), hexagonale Blättchen, F. 83°. — *p*-Dijodbenzolsulfosäure, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3\text{SJ}_2$. Durch Tetrazotierung von *p*-Phenylendiaminsulfosäure u. Umsetzung mit KJ. Flache, spitze Nadeln. — *Ba*-Salz. Lange, glänzende Prismen mit W., das bei 160° abgegeben wird. — *K*-Salz. Lange Nadeln mit 1 Mol. W. — Sulfochlorid. Aus dem *K*-Salz mit PCl_5 bei 100—140°. F. 131°, ll. in Ä., Chlf., unl. in W. Daraus mit Cl in Chlf. 1,4-Dijodbenzolsulfochloridchlorid. Schwach gelbe, kurze, glänzende, vierseitige Prismen. F. 128°. — 1,4-Dijod-2-nitrobenzol, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{NJ}_2$. Aus tetrazotiertem Nitro-*p*-phenylendiamin. Schwach gelbe Nadeln, F. 109—110°, wasserdampfflüchtig. Da-

neben noch ein nichtflüchtiger Anteil, *4-Jod-2-nitrophenol*, $C_6H_4O_3NJ$. Citronengelbe, vierseitige Prismen, F. 81° . L. in NaOH mit orangeroter Farbe. — *1,2,4,5-Tetrachlorbenzol*, $C_6H_2Cl_4$. Aus tetrazotiertem 2,5-Dichlor-*p*-phenylendiamin mit CuCl. Nadeln aus A., F. 131° . — *1,2,4,6-Tetrachlorbenzol*, $C_6H_2Cl_4$. Analog aus 2,6-Dichlor-*p*-phenylendiamin. Nadeln aus A., F. $50-51^\circ$. *2,6-Dibrom-1,4-dijodbenzol*, $C_6H_2Br_2J_2$. Aus 2,6-Dibrom-*p*-phenylendiamin. Nadeln, wl. in Pae., F. 115° . — *Diacetyl-2,6-dichlor-*p*-phenylendiamin*. Durch Erwärmen von 2,6-Dichlor-*p*-phenylendiamin mit Essigsäureanhydrid u. 1 Tropfen H_2SO_4 . Nadeln, F. 225° . Daraus mit $Ca(OCl)_2$ in Eg. *Diacetyltrichlor-*p*-phenylendiamin*. Kleine Nadeln aus Eg., F. 289° . Durch Versoifung mit $70\frac{1}{10}\%$ H_2SO_4 entsteht *Trichlor-*p*-phenylendiamin*, $C_6H_2N_2Cl_3$. Nadeln aus Chlf.-Pae., F. 198° . Ll. in organ. Lösungsm., wl. in W. — *Pentachlorbenzol*, C_6HCl_5 . Aus vorigem. Lange, farblose Nadeln aus $60\frac{1}{10}\%$ A., F. $86-87^\circ$. — *o-Dijodbenzol*, $C_6H_4J_2$. Aus tetrazotiertem *o*-Phenylendiamin (Temp. unter -5°) in geringerer Ausbeute. Kp._{708,5} 287° . (J. Amer. chem. Soc. **55**, 4535—41. Nov. 1933. Delft, Techn. Hochschule.)

SCHÖN.

H. A. J. Schoutissen, *Der Charakter der Diazoniumgruppe. Eine neue Methode zur Darstellung unsymmetrischer Disazofarbstoffe.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei Diazoverbb. besteht ein Gleichgewicht zwischen Diazonium- u. Diazoform, das von der Konz. der anwesenden Mineralsäure abhängig ist. Eine starke Wrkg. auf das Gleichgewicht besitzen Substituenten in demselben Kern (HANTZSCH, Ber. dtsh. chem. Ges. **33** [1900]. 2166). Negative Substituenten verschieben das Gleichgewicht nach der Seite der Diazoform, während Mineralsäuren im umgekehrten Sinne wirken. Da nun nur die Diazoform kuppelt, so ist zu erwarten, daß substituierte Diazoverbb. in um so stärker saurem Medium noch kuppeln, je stärker negativ der Substituent ist. An einer Reihe von Beispielen zeigt Vf. die Richtigkeit dieser Annahme. Besonders wichtig ist diese Tatsache im Fall des tetrazotierten *p*-Phenylendiamins (vgl. vorst. Ref.). Der stark negative Charakter der einen Diazoniumgruppe bewirkt die Umlagerung der zweiten in die Diazoniumform. $N:N-C_6H_4-N:N \cdot X$. Dadurch findet Kupplung auch in stark

X

saurem Medium statt. Die nun entstandene Azogruppe ist nur schwach negativ, die zweite Diazoniumgruppe kann also nur noch in schwach saurem oder alkal. Medium kuppeln. Die Bedeutung dieser Rkk. liegt darin, daß man auf diese Weise Disazofarbstoffe darstellen kann, die bisher nur auf umständlicherem Wege zugänglich waren. Man kann damit auch in der ersten Stufe mit Azokomponenten (Äthern usw.) kuppeln u. erhält so gegen Alkali unempfindliche Farbstoffe. — Tetrazotiertes Benzidin kuppelt in stark saurem Medium nicht. Der Einfluß einer negativen Gruppe besteht also nur in demselben Ringe.

Versuche. *Tetrazotierung von *p*-Phenylendiamin* s. vorst. Ref. Zu der stark sauren Diazoniumlsg. fügt man einen großen Überschub β -Naphthol in Eg. Nach dem Aufgießen auf Eis u. Aussalzen erhält man *p*-Diazoniumbenzolazo- β -naphthol. Orangegelbe Nadeln, die aus W. von 40° unzers. umkrystallisiert werden können. Mit verd. Alkali entsteht blaue Farbe. Gießt man die wss. Lsg. bei 0° in K_2CO_3 u. kuppelt mit β -Naphthol, so erhält man *Benzol-*p*-disazo- β -naphthol*, $C_{26}H_{18}O_2N_4$. L. in h. A. u. verd. Alkali. — *β -Naphtholazobenzolazophenol*, $C_{22}H_{16}O_2N_4$. Zu Rosetten vereinigte Nadeln. F. $231-232^\circ$. — *Anisolazobenzolazophenol*, $C_{19}H_{16}O_2N_4$. Orange Blättchen aus Anilin (100°). F. $206-207^\circ$. — *Phenetolazobenzolazophenol*, $C_{20}H_{18}O_2N_4$. Grünlichgelbe Blättchen aus Anilin (100°), dann Bzl., F. 179° . (J. Amer. chem. Soc. **55**, 4541—45. Nov. 1933. Delft, Techn. Hochschule.)

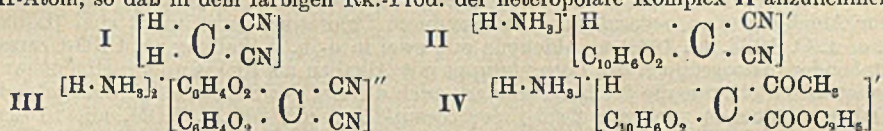
SCHÖN.

H. A. J. Schoutissen, *Die Darstellung von Paraphenylendihydrindihydrochlorid.* Durch Red. von tetrazotiertem *p*-Phenylendiamin (vgl. die vorst. Ref.) mit $SnCl_2$ erhielt Vf. das bisher unbekannte *p*-Phenylendihydrindihydrochlorid. Die freie Base konnte nicht isoliert werden, da sie in wss. Lsg. sehr unbeständig ist.

Versuche. **p*-Phenylendihydrindihydrochlorid*, $C_6H_{12}N_4Cl_2$. $3,24$ g *p*-Phenylendiamin unter Erwärmen in 100 cem H_3PO_4 (D. 1,7) lösen, innerhalb 1 Stde. bei -5° Lsg. von $4,32$ g $NaNO_2$ in 45 cem konz. H_2SO_4 eintropfen, die so erhaltene Lsg. unter starkem Rühren bei -10° in Mischung von 35 g $SnCl_2$ u. 80 cem konz. HCl gießen. Nach $1\frac{1}{2}$ Stde. konz. HCl zugeben, ausgefallene Nadeln mit konz. HCl waschen. In k. W. lösen, gleiches Vol 2-n. HCl u. etwas $SnCl_2$ zufügen. Nach wiederholter Krystallisation mit HCl 1:1, A. u. Ä. waschen. Flache Nadeln, die sich beim Erwärmen rasch zers. — Gießt man das Rohprod. in gesätt. $CuSO_4$ -Lsg., so entsteht unter N_2 -Entw. **p*-Dichlorbenzol*. Ebenso mit KJ **p*-Dijodbenzol*. **p*-Phenylendisemicarbazid*, $C_8H_{12}O_2N_8$.

Aus dem Dihydrazinchlorhydrat mit Kaliumcyanat. Schwach gelbe Nadeln oder Prismen aus W. L. in organ. Lösungsm. Zers. beim Erwärmen. (J. Amer. chem. Soc. 55. 4545—46. Nov. 1933. Delft, Techn. Hochschule.) SCHÖN.

W. Kesting, *Die Konstitution der Reaktionsprodukte von Benzo- und Naphthochinon mit Verbindungen, welche eine von zwei negativen Gruppen benachbarte Methylengruppe enthalten*. Die Ansicht, daß die Farbrk., die Malonitril mit Chinonen gibt (vgl. C. 1928. II. 985) auf innerer Komplexbldg. beruht, ist nicht mehr haltbar, nachdem festgestellt worden ist, daß ganz allgemein Benzo- u. Naphthochinon mit Verb., die eine Methylengruppe enthalten, die 2 negativen Gruppen benachbart ist, dieselbe Rk. geben (vgl. C. 1929. II. 418). Die Eigenheiten der Rk. lassen sich einheitlich erklären, wenn man sie als Bldg. eines heteropolaren Farbkomplexes, u. zwar eines Acisalzes (vgl. BURAWOY, C. 1931. I. 1881) auffaßt. Dabei wird Malonitril als homöopolarer Komplex angesehen, in dem das Zentralatom C koordinativ gesätt. ist durch die eingelagerten beiden CN-Gruppen u. die beiden H-Atome (I). Bei der Rk. mit Naphthochinon tritt ein Molekül Chinon in den Komplex ein, wofür ein H-Atom ionogen wird. Damit ist aus dem homöopolaren ein heteropolarer Komplex geworden. Dieser Vorgang findet nur dann statt, wenn NH_3 , ein Amin, Pyridin, W. oder A. zugegen ist, von denen 1 Mol. an den heteropolaren Komplex angelagert wird, u. zwar an das ionogene H-Atom, so daß in dem farbigen Rk.-Prod. der heteropolare Komplex II anzunehmen



ist. Diese Formel erklärt, warum bei der Rk. ganz verschiedene Agentien den gleichen Rk.-Verlauf bewirken, u. in den farbigen Rk.-Prodd. gegeneinander austauschbar sind, ohne daß wesentliche Veränderungen in den Eigg. dieser Prodd. bemerkbar werden. Ferner erklärt die Formel auch die Bldg. von Metallsalzen. Wird Benzochinon verwandt, so können auch 2 Moll. Chinon in den Komplex eintreten, wofür dann noch ein 2. Mol. NH_3 oder A. etc. angelagert wird (III), während beim Naphthochinon wegen der stärkeren Raum- u. Valenzbeanspruchung diese Möglichkeit nicht mehr gegeben ist. Die tiefe Farbigkeit der Rk.-Prodd. erklärt sich dadurch, daß der anionische Teil des Komplexes in den beiden CN-Gruppen u. in den eingelagerten Chinonmolekülen Chromophore enthält, die wegen ihrer stark selektiven Absorption tiefe Farbigkeit zeigen. Die beiden CN-Gruppen haben offenbar Radikalcharakter, bilden also R-Chromophore. Da die heteropolaren Komplexe ihre selektive Absorption dem anion. Teil des Komplexes verdanken, so liegen jedenfalls Acisalze vor. Tritt an die Stelle von Malonitril Acetessigeste, so entspricht dem farbigen Komplex Formel (IV). Die Erscheinung, daß die Rk. in wss. oder alkoh. Lsg. erst dann einsetzt, wenn der pH -Wert der Lsg. eine bestimmte Größe überschritten hat, erklärt sich dadurch, daß es zur Einlagerung eines Chinonmoleküls in den Komplex erst dann kommt, wenn die elektr. Ladungsverhältnisse genügend günstig sind für die Verdrängung eines H-Atoms aus der 1. Sphäre des neutralen Komplexes u. seine Überführung in den ionogenen Zustand. Ist die H-Ionenkonz. der Lsg. groß, so wirken diese der Ionisierung des H-Atoms entgegen, die daher erst dann zustande kommt, wenn die H-Ionenkonz. genügend klein ist. Ferner hängt die Verdrängbarkeit des H-Atoms aus der 1. Sphäre davon ab, ob die H-Atome in dieser fest oder nur lose gebunden sind, was durch den Charakter der anderen Liganden bestimmt wird. Hierdurch wird erklärt, warum Acetessigeste u. Malonsäureester einen größeren pH -Wert für die Rk. benötigen, als Malonitril u. Cyanessigeste. Wird in dem heteropolaren Komplex NH_3 durch Säuren ersetzt, so tritt ein Farbumschlag ein, u. die Verb. wird l. in A., aber unl. in W., wonach also n. Salzbdg. nicht eintritt. — *Verb. 1 Mol. Malonitril + 1 Mol. Chinon + 1 Mol. NH_3* ; durch Einleiten von NH_3 in eine äth. Lsg. von Malonitril u. Chinon (1 : 1), wobei ein rotbrauner Nd. entsteht, der nach dem Auswaschen mit A. fast ziegelrot ist, an der Luft nachdunkelt u. später fast schwarz wird. — Wird NH_3 in eine äth. Lsg. von Malonitril u. Benzochinon (1 : 2) eingeleitet, so fällt ein blauschwarzer Nd. aus, der eine *Verb. von 1 Mol. Malonitril + 2 Moll. Chinon + 2 Moll. NH_3* ist. Beide Körper lassen sich nicht umkrystallisieren. (J. prakt. Chem. [N. F.] 138. 215—20. 1933. Wuppertal-Barmen, Lab. der Arti-Aktien-gesellschaft.)

Gunther Lock, *Über die Abspaltung der Aldehydgruppe als Ameisensäure aus aromatischen Aldehyden*. II. *Polymitrobenzaldehyde*. (I. vgl. C. 1933. II. 3264.) A. Oxy-

CORTE.

benzaldehyde: 2,4-Dioxybenzaldehyd gibt in der Kalischmelze bis 250° nach $C_6H_3(OK)_2 \cdot CHO + KOH = C_6H_3(OK)_2 \cdot COOK + H_2$ fast 1 Mol. H_2 u. nur etwa 1% der Theorie an Ameisensäure, außerdem wird CO_2 abgespalten; entsprechend gibt 2,4-Dioxybenzoesäure bei der Kalischmelze K_2CO_3 u. Resorcin. Ebenso geben 2-, 3- u. 4-Oxy- sowie 3,4-Dioxybenzaldehyd molekulare Mengen H_2 ; auch bei der KOH-Schmelze des 2-Oxy-1-naphthaldehyds wird keine Ameisensäure erhalten, ebensowenig bei der des Phloroglucinaldehyds, die zu Phloroglucin u. K_2CO_3 führt. In allen Fällen wurde infolge von Molekülzers. mehr als die berechnete Menge CO_2 gefunden. B. *Polynitrobenzaldehyde*: 2,6- u. 4,6-Dinitro-3-methoxybenzaldehyd (F. 157 u. 131°) geben, mit 5%ig. NaOH auf dem W.-Bad 1 Stde. erhitzt, 87 bzw. 76% der Theorie an 2,4-Dinitrophenol vom F. 114° u. 87,5 bzw. 78,4% an Ameisensäure, bestimmt als Kalomel; 2,6-Dinitroisovanillin gibt ebenso in 3 Stdn. 46% an 3,5-Dinitroguajacol (F. 124°) u. 60% Ameisensäure. 4,6-Dinitro-3-oxybenzaldehyd liefert mit starker KOH in 2 Stdn. bei 40—60° 44% an Ameisensäure; 2,4-Dinitrobenzaldehyd bei 20° 88% daran. Im Gegensatz dazu erleiden 4,6-Dibrom-3-methoxybenzaldehyd (ohne Verseifung der Methoxylgruppe) u. 4,6-Dibrom-3-oxybenzaldehyd glatt Disproportionierung zu Alkohol u. Säure (LOCK, C. 1930. II. 552. 1933. I. 2679), so daß die Nitrogruppen im Gegensatz zu den Bromatomen in den gleichen Stellungen sowohl auf Methyl- wie auf Aldehydgruppe auflockernd wirken. Bisher ist also festgestellt, daß arom. Aldehyde, in denen beide zur Aldehydgruppe o-ständigen H-Atome durch Chloratome substituiert sind (LOCK, l. c. u. C. 1933. II. 3264) u. Aldehyde mit zwei in o- u. p-Stellung zur CHO-Gruppe stehenden Nitrogruppen die Formylgruppe mit Alkalien als Ameisensäure eliminieren; es ist also nicht nur die Stellung, sondern auch die Art des Substituenten maßgebend. Daher erhält man auch aus 2,4,6-Trinitrobenzaldehyd mit 20%ig. KOH, mit 10%ig. Sodaslg., verd. NH_3 u. Anilin Ameisensäure, im ersten Fall bis 95% der Theorie. Über Einzelheiten der Verss. vgl. Original. (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 1759—65. 6/12. 1933. Wien, Techn. Hochsch.) KRÖHNKE.

S. J. Kanewskaja, *Zur Frage der Alkylierung der Oxyaldehyde*. Nach RODIONOW u. FEDOROWA (C. 1928. I. 2250) lassen sich Oxyaldehyde mittels der quartären Base $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ gut methylieren. Das Verf. besitzt aber gewisse Mängel, besonders die jedesmalige Bereitung der quartären Base. Es hat sich nun gezeigt, daß sich die Oxyaldehyde auch mittels der p-Toluolsulfonsäureester vorzüglich alkylieren lassen, u. zwar können so auch höhere Alkyle eingeführt werden. Das Verf. wird sich auch für Polyoxyaldehyde mit Erfolg verwenden lassen.

Versuche. *Veratrumaldehyd*. Je 1 Mol. Vanillin, KOH u. p-Toluolsulfonsäuremethylester in CH_3OH ca. 1½ Stde. kochen, in W. gießen, ausäthern, äth. Lsg. mit 5%ig. KOH waschen usw. F. 42—43°. Ausbeute ca. 83%. Aus der alkal. Waschl. unverändertes Vanillin; daher Gesamtausbeute 99%. — *Vanillinäthyläther*. Ebenso mit p-Toluolsulfonsäureäthylester in A., F. 64—65°. Ausbeute wie vorst. — *Vanillinamyläther*. Mit p-Toluolsulfonsäureamylester in A. Kp.₁₇ 185—186°, D.₄²⁰ 1,065. Gesamtausbeute ca. 86%. *Oxim*, $C_{13}H_{16}O_2N$, aus Bzl. Nadelchen, F. 73—74°. — Ebenso glatt wurden o-Methoxy- u. o-Athoxybenzaldehyd aus Salicylaldehyd, Anisaldehyd aus p-Oxybenzaldehyd erhalten. — Protocatechualdehyd lieferte ca. 60% Veratrumaldehyd, daneben ein Gemisch von Vanillin u. Isovanillin. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 271. 462—66. Nov. 1933. Moskau, Chem.-Technol. Inst.) LINDENBAUM.

Robert Ernest Meyer, *Einige Reaktionen substituierter Cyclohexanone*. 2-Chlorcyclohexanon-1-: Aus Cyclohexanol mit Cl_2 , Kp.₇ 79°. F. 22—23°. D.₁₅²⁰ 1,1610; $n_D^{20} = 1,4825$. Ausbeute: 56%. — 2,6-Dichlorcyclohexanon-1-: Aus den Nachläufen der vorhergehenden Darst. Kp.₇ 106°. Lange Nadeln aus Pae. u. Ä. F. 72—73°. D.₁₅²⁰ 1,2950; $n_D^{20} = 1,5034$. — 2-Cyancyclohexanon-1-: Aus dem Chlorcyclohexanon mit KCN. Kp.₁₆ 140—141°, Kp.₇ 129—131°. Ausbeute 64%. Bei der Autoxydation dieser Verb. an der Luft entsteht HCN u. Adipinsäure. Die Ringspaltung geht wahrscheinlich der Abspaltung der Blausäure voraus. — *Pimelinsäure*: Behandlung des rohen Einw.-Prod. von KCN auf Chlorcyclohexanon mit NaOH gibt in 81,2%ig. Ausbeute Pimelinsäure. Diese neue Synthese von Pimelinsäure erlaubt deren Darst. in beliebiger Menge. (Helv. chim. Acta 16. 1291—95. 1/12. 1933. Genf, Ecole de Chimie u. Basel, Inst. für organ. Chemie.) HEIMHOLD.

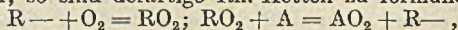
R. Cornubert und M. de Demo, *Das trans- α,α' -Dimethylcyclohexanon von Skita muß ein cis-Isomeres sein*. (Vgl. C. 1928. I. 2083. 1932. I. 3179.) Die früheren Unters. sind zunächst dahin zu ergänzen, daß das aus dem α,α' -Dimethylcyclohexanonoxim von F. 65° herrührende Keton ein Semicarbazon von F. 180° (ZELNSKY: 197°) u.

das aus dem Oxim von F. 119° herrührende Keton ein Semicarbazon von F. 197° (ZELINSKY: 183°) lieferte. Diese Tatsachen lassen vermuten, daß sich die Semicarbazone u. Oxime von einem einzigen, u. zwar nach BAEYER von dem cis-Keton, ableiten, womit auch die Bldg. von 3 Tetrahydropyryronverb., 2 in sich inakt. u. einer rac., übereinstimmen würde. — Um diese Frage zu entscheiden, haben Vff. das α, α' -Dimethylcyclohexanon von SKITA (C. 1924. I. 39) untersucht. SKITA hat dieses als die trans-Form angesehen, weil es durch Red. sowohl in alkal. wie in saurem Medium denselben Alkohol (Phenylcarbammat, F. 158°) lieferte, u. weil sein Oxim (F. 86°) durch Red. in alkal. u. saurem Medium dasselbe Amin (Acetylderiv., F. 198°; Benzoylderiv., F. 197°) lieferte. Vff. haben nach dem gleichen Verf. vic. m-Xylenol mit Pt in saurem Medium hydriert u. einen Alkohol von F. 40,5° mit einem Phenylcarbammat von F. 158° erhalten. Daraus durch CrO_3 -Oxydation ein Keton, welches keine Disulfitverb. gab (abweichend von SKITA), dagegen 2 Oxime von FF. 79° (statt 86°) u. 119°, 2 Semicarbazone von FF. 183 u. 197° (SKITA: 198°) u. 2 Tetrahydropyryronverb. von FF. 175 u. 216°. Ferner schmolz das frühere Oxim 65° nach erneuter Reinigung bei 79° u. war ident. mit obigem Oxim 79°. Die Hydrierung dieses Oxims in saurem Medium lieferte ein Amin mit einem Acetylderiv. von F. 198—199° u. einem Benzoylderiv. von F. 195 bis 196°. — Aus diesen Befunden folgern Vff.: 1. Das Oxim 79° ist ident. mit dem Oxim 86° von SKITA; 2. das Oxim 65° ist das Oxim 79°, verunreinigt durch das Oxim 119°; 3. das angebliche trans-Keton von SKITA ist ein cis-Keton; 4. das Keton von SKITA ist ident. mit dem schon von CORNUBERT (l. c.) untersuchten, u. man kennt demnach bisher erst ein α, α' -Dimethylcyclohexanon. — Die Abweichungen in den Befunden von SKITA u. Vff. sind auf die Veränderlichkeit der Natur des Stereoisomeren zurückzuführen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 197. 843—45. 16/10. 1933.) LB.

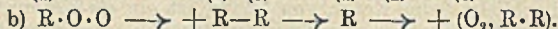
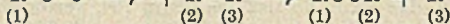
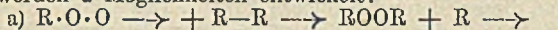
K. Ziegler, Ph. Orth und K. Weber, Zur Kenntnis des „dreiwertigen“ Kohlenstoffs. XII. Dissoziationsgeschwindigkeit und Aktivierungsenergie des Hexaphenyläthans. (XI. vgl. C. 1932. I. 3299.) Bestimmt man die Zerfallsgeschwindigkeit des Hexaphenyläthans unter Verwendung von NO als Abfangmittel, so ergibt sich, daß die Rk. nicht monomolekular verläuft. Durch Hinzufügen von 5% Anilin zur Hexaphenyläthanlg. wird der Rk.-Verlauf bei 1 at NO streng monomolekular. Die Absorptionsgeschwindigkeit vermindert sich jedoch mit fallendem NO-Druck u. kann daher nicht von vornherein mit der Zerfallsgeschwindigkeit gleichgesetzt werden. Es werden hierfür 2 Gründe angeführt: 1. kann das Äthan mit dem Gase reagieren oder es kann 2. die Abfanggrk. zwischen Triphenylmethyl u. NO unter geringerem Druck nicht schnell verlaufen. Zur Entscheidung dieser Frage wurde die Zerfallskonstante des Hexaphenyläthans — bekannt aus den früheren Verss. mit Jod (vgl. C. 1930. I. 3674) — mit den Rk.-Konstanten der NO-Verss. bei wechselndem Druck verglichen. Es ergab sich gute Übereinstimmung bei einem NO-Druck von 1—10 at. Unterschreitet man diese Grenze, so gelangt man in ein Anomaliegebiet, da in diesem Falle die Geschwindigkeit der Abfanggrk. der Zerfallsgeschwindigkeit des Hexaphenyläthans nicht mehr entspricht. — Es wurde festgestellt, daß der NO-Verbrauch des Triphenylmethyls mehr als 1 Mol. u. bei Anwesenheit von Anilin fast 3 Moll. beträgt. — Es wurde die Abhängigkeit der Zerfallskonstanten vom Lösungsm. untersucht u. festgestellt, daß der Einfluß des Lösungsm. ganz bemerkenswert klein ist. Ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Dipolmoment des Mediums u. der Rk.-Geschwindigkeit besteht demnach beim Hexaphenyläthanzerfall nicht (vgl. C. 1930. II. 510). Um die Aktivierungsenergie des Hexaphenyläthans zu ermitteln, wurden die Zerfallskonstanten im Temp.-Bereich von -20 bis $+10^\circ$ in kleinen Intervallen im Toluol u. Chlf. gemessen. Die Aktivierungsenergie beträgt im Bereiche der Zimmertemp. 19—20 Cal. Die Dissoziationswärme des Hexaphenyläthans ist aus früheren Verss. (vgl. C. 1929. II. 2183) zu etwa 10—12 Cal. bekannt. Im Augenblicke des Zerfalls enthält also das Hexaphenyläthan mehr Energie, als sich später in 2 Molekülen des n. Triphenylmethyls wiederfindet. — Über die eingefügten Tabellen u. Kurven vgl. das Original. (Liebigs Ann. Chem. 504. 131—62. 10/7. 1933. Heidelberg, Chem. Inst. d. Univ.) KALTSCHMITT.

K. Ziegler und Lisa Ewald, Zur Kenntnis des „dreiwertigen“ Kohlenstoffs. XIII. Kettenreaktionen bei der Autoxydation von Radikalen. (XII. vgl. vorst. Ref.) Vff. suchen die früher (vgl. C. 1930. I. 3674; 1932. I. 3299) entwickelte Auffassung über die Entstehung von Primärperoxyden RO_2 bzw. $\text{R}\cdot\text{O}\cdot\text{O}$ → bei der Autoxydation von Triarylmethylradikalen experimentell zu stützen. Läßt man O_2 auf Triphenylmethyl bei Ggw. ausreichender Mengen Pyrogallol einwirken, so wird kein n. Triphenylmethyl gebildet u. der O_2 -Verbrauch steigert sich auf genau 1 Mol. O_2 pro Mol. Triphenyl-

methyl, gegenüber $\frac{1}{2}$ Mol. im Normalfall. Als Stabilisierungsprod. dürfte bei dieser Rk. durch H_2 -Abgabe aus dem Pyrogallol Triphenylmethylhydroperoxyd entstehen (vgl. WIELAND u. MAIER, C. 1931. II. 49). Diese kurzlebigen, labilen Primärperoxyde werden als Träger von Kettenrk. angesehen, die bei der Autoxydation von Triaryl-methylen für sich oder im Gemisch mit passenden anderen Substanzen auftreten können. Ist A ein O_2 -Acceptor, so sind derartige Rk.-Ketten zu formulieren:



wobei an Stelle der Bldg. von AO_2 auch eine äquivalente andere Rk. treten kann. — Wie in früheren u. der nachfolgenden Mitteilung gezeigt wird, kann die Oxydation des Hexaphenyläthans nur auf dem Umweg über das Primärperoxyd stattfinden. In Abwesenheit von Pyrogallol dürfte sich der Vorgang A) $R-\dot{+}O_2 = RO_2; RO_2 + R \cdot R = (R \cdot R, O_2) + R-$ abspielen. Die Länge der Rk.-Kette wird durch die Rk. $ROO + R \rightarrow ROOR$ begrenzt, die schließlich das Radikal irreversibel festlegt. Die völlige Umstellung der Verhältnisse bei der Autoxydation des Hexaphenyläthans in Ggw. von Pyrogallol wird auf Inhibitorwrkg. zurückgeführt. Der Inhibitor bricht durch Zerstörung von Peroxyden die Rk.-Ketten ab. Für den in Schema A angegebenen Molekülkomplex werden 2 Möglichkeiten entwickelt:

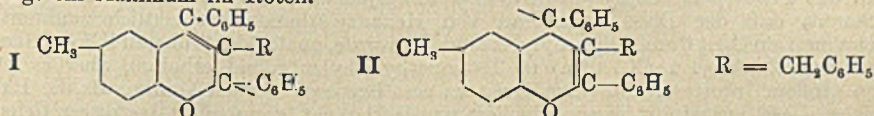


Diese Kettenrk. führt zu keinem nennenswerten Mehrverbrauch an O_2 u. ist deshalb bisher übersehen worden. — Die Existenz der labilen Primärperoxyde bzw. die katalyt. Wrkg. des Triphenylmethyls läßt sich unter Verwendung fremder Acceptoren sichtbar machen. Es wurde der Autoxydationsverlauf von Hydrazobenzol, Crotonaldehyd, Anisaldehyd, 1,4-Dihydronaphthalin, Styrol, Inden, Diphenylfulven, Dimethylfulven unter Benutzung von Triphenylmethyl als Katalysator beobachtet. Je nach der Natur der Substrate erreichen die Rk.-Ketten beträchtliche Längen. Als besonders geeigneter Acceptor erwies sich Dimethylbenzofulven. — Ferner wurde der Einfluß der Radikalkonz. auf die Kettenlänge studiert. In hohen Radikalkonz. (etwa bis $\frac{1}{1000}$ -n. hin) ist strenge umgekehrte Proportionalität zwischen Radikalkonz. u. Kettenlänge vorhanden. Die Kettenlänge bleibt mit zunehmender Verdünnung hinter der umgekehrten Proportionalität zurück u. nähert sich einem Endwert (Grenzkettenlänge). Vff. leiten eine Beziehung für die Kettenlänge in endlicher Verdünnung ab. Es ergaben sich Kettenlängen für reinstes Dimethylbenzofulven von 11000 Gliedern. Durch Änderung des Lösungsm. wurden Ketten von 48—55000 Gliedern im günstigsten Falle erreicht. — 1 mg Triphenylmethyl vermag demnach 5 l O_2 zu übertragen oder 40 g Dimethylbenzofulven zu oxydieren. (Liebigs Ann. Chem. 504. 162—81. 10/7. 1933.) KALTSCH.

K. Ziegler, Lisa Ewald und A. Seib, Zur Kenntnis des „dreiwertigen“ Kohlenstoffs. XIV. Autoxydations- und Zerfallsgeschwindigkeit dissoziabler Äthane. (XIII. vgl. vorst. Ref.) An Hand einer Kurve werden die charakterist. Veränderungen erläutert, die sich in Ggw. von Pyrogallol als Inhibitor im Verlauf der Autoxydation des Hexaphenyläthans geltend machen. Es wurde die O_2 -Absorption des Hexaphenyläthans bei 0° in Benzoesäureäthylester mit wechselnden Zusätzen von Pyrogallol gemessen. Die kleinste voll wirksame Dosis des Inhibitors muß von der Größenordnung der angewandten Radikalmenge sein. — Die Geschwindigkeit der Autoxydation des Hexaphenyläthans ist in Ggw. von Pyrogallol mit der Geschwindigkeit des spontanen Zerfalls der Substanz ident. Dies folgt aus der Unabhängigkeit des Autoxydationsverlaufs innerhalb gewisser Grenzen vom O_2 -Druck. — Die Geschwindigkeit der O_2 -Absorption des Hexaphenyläthans in Ggw. von Pyrogallol in Toluol u. Chlf. wurde mit den Zerfallskonstanten der NO-Vers. verglichen. Es ergab sich gute Übereinstimmung. Orientierend wurden die Zerfallskonstanten des Tetraphenyl-dibiphenyläthans bestimmt. Die Vers. ergaben, daß auch bei diesem Äthan der Rk.-Verlauf streng monomolekular u. die Rk.-Konstante vom O_2 -Druck unabhängig ist. Die Zerfallskonstanten des Tetraphenyl-dibiphenyläthans sind sämtlich höher als die des Hexaphenyläthans. (Liebigs Ann. Chem. 504. 182—89. 10/7. 1933.) KALTSCHMITT.

K. Ziegler und H. Lüttringhaus, Zur Kenntnis des „dreiwertigen“ Kohlenstoffs. XV. Über eine neuartige Tautomerie bei Bischromenylen. (XIV. vgl. vorst. Ref.) Bei der Best. der Zerfallsgeschwindigkeiten von Bischromenylen mit Hilfe der Jodrk. (vgl. C. 1930. I. 3674) wurde festgestellt, daß die rechner. Bearbeitung der spektralphotometr.

Messungen keine Übereinstimmung mit dem Gesetz der Rkk. I. Ordnung ergab. Diese Anomalie trat am stärksten beim Bis-(2,4-diphenyl-3-benzyl-6-methylchromenyl) hervor. An Hand von Tabellen u. einer Kurve wird gezeigt, daß in der Lsg. des Bischromenyls 2 verschiedene schnell zerfallende Substanzen vorhanden sind. Die eine hat die Zerfallskonstante 0,77 u. die Halbwertszeit 0,9 Min., die andere 0,0346 bzw. 20 Min.; 57%₀ des gesamten Bischromenyls zeigen anomalen u. 43%₀ n. Zerfall. — Aus Formel I bzw. II geht hervor, daß 3 Bischromenyle, nämlich 2,2'-(A); 2,4'; 4,4'-(B) möglich sind u. 2 derselben durch das reaktionskinet. Bild sich nachweisen lassen. Die beiden fraglichen Substanzen müssen im Verhältnis einer echten Tautomerie zueinander stehen. Den Übergang zwischen beiden vermittelt das stets in Lsg. in geringer Menge vorhandene Chromenyl etwa nach $A \rightleftharpoons \text{Chromenyl (2)} \rightleftharpoons \text{Chromenyl (4)} \rightleftharpoons B$, wobei es aber unbestimmt bleibt, in welcher Weise sich die 2 möglichen Formen verteilen. Die dargelegten Deutungen konnten experimentell gestützt werden. — Es wurde die chloroform. Lsg. des Bischromenyls mit Jod versetzt, die Lsg. halbiert u. der eine Teil bei -80° eingefroren. Die warme Lsg. wurde nach 10 Stdn. untersucht. A: B = 2,6: 1, was mit den in anderen Verss. ermittelten Verhältnissen übereinstimmt. Die aufgetaute k. Lsg. ergab A: B = 0,8: 1. Der ursprüngliche Zustand stellt sich spontan wieder ein, wie es für echte Tautomere eigentümlich ist. Nach 24 Stdn. verhielt sich A: B = 1,74: 1 in der aufgetauten Lsg. — Die Farbe des Chromenyls ist stark vom Lösungsm. abhängig. Die Extinktionskurve wurde in Chlf. u. CS₂ aufgenommen u. zeigt ein Maximum im Roten.



Versuche. *Synthese des 3-Benzyl-6-methylflavons* (vgl. C. 1926. I. 1410).

1. *o*-Dihydrocinnamoyl-*p*-kresol C₁₆H₁₆O₂. *p*-Kresolmethyläther in CS₂ gel. mit AlCl₃ vermischen, Hydrozimsäurechlorid zutropfen lassen u. 1—2 Stdn. erwärmen. — Abkühlen, nochmals AlCl₃ zugeben u. 15 Stdn. zum Sieden erhitzen. Mit H₂O in HCl zersetzen u. mit Dampf alles Flüchtige abblasen. Den Rückstand mit Methanol anreiben, oder nach Aufnahme mit Pae. mit methylalkoh. Kali rasch ausziehen u. ansäuern. Nd. aus Methanol umkrystallisieren, F. 62—63°. Ausbeute bis zu 92%₀. — 2. *3-Benzyl-6-methylflavon*, C₂₃H₁₈O₂. 1/2 Mol. PbO unter Erwärmen auf 180° in 2²/₃ Moll. Benzoesäureanhydrid auflösen u. 1 Mol. des obigen Ketons hinzufügen. — 20 Stdn. auf 180° erhitzen. — Das ölige Rk.-Prod. bis zum Erstarren mit kochendem H₂O behandeln u. mit NaOH waschen. Nd. aus Eg. oder Methanol umkrystallisieren. Bräunliche Nadeln, F. 118—119°. — 3. *3-Benzyl-4-phenyl-6-methylflavylumperchlorat*, 3 Moll. C₆H₅MgBr in äth. Lsg. mit 1 Mol. Keton in Bzl. gel. versetzen u. 2 Min. kochen. Rasch abkühlen u. durch Eingießen in NH₄Cl-Lsg. aufarbeiten. Das Perchlorat fällt aus der benzol.-äth. Lsg. mit HClO₄-Essigsäureanhydrid (1 Teil 70% Säure, 5 Voll. Anhydrid). Hellgelbes krystallines Pulver. Zers. sich bei 227°. — *Bischromenyle* vgl. C. 1926. II. 1284. (Liebigs Ann. Chem. 504. 189—204. 10/7. 1933.) KALTSCHMITT.

P. Petrenko-Kritschenko, Über das Gesetz der Periodizität. IX. Zur Konstitution der Triarylmethylverbindungen. (VIII. vgl. C. 1933. II. 1971.) VI. hält die Einwände von HANTZSCH u. BURAWOY (vgl. C. 1933. II. 3690) für nicht stichhaltig u. tritt nach wie vor für die ROSENSTIEHLSche Formel der Triarylmethanfarbstoffe ein, die nicht als „esterartig“ zu bezeichnen ist, da der Einfluß der *p*-ständigen Gruppen nicht vergessen werden darf. — Eine Verschiedenartigkeit der Funktionen der peripheren Reste wird verworfen. Der Charakter der einzelnen Gruppe in den verschiedenen Verb. bleibt nicht unverändert, sondern unterliegt gegenseitigen Einflüssen der einzelnen, an sich gleichwertigen Substituenten. Die Ursache der Verschiedenheit von Mono-, Di- u. Trisubstitutionsprod. der Triarylmethanderiv. ist in der Anhäufung der Substituenten zu suchen u. ist dem Gesetz der Periodizität unterworfen. Dieses Gesetz kann nicht nur, wie das „konjugierte System“ allein, den Anstieg der Färbung vom mono- zum di- u. den Abfall zum trisubstituierten Prod. erklären, sondern auch umgekehrte Verhältnisse, wie z. B. sie bei den Biphenylgrünfarbstoffen (DILTNEY u. Mitarbeiter, C. 1932. II. 2456) auftreten. (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 1771—74. 6/12. 1933.)

HEIMHOLD.

Rin-nosuke Shibata und **Tetsunosuke Nishi**, Studien über Tri-[arylamino]-äthylene. V. Wirkung von Schwefel auf Tri-[*p*-tolylamino]-äthylene. (IV. vgl. C. 1933.

II. 3566.) 107 g p-Toluidin, 45 g Trichloräthylen u. 40 g NaOH in 160 ccm W. unter Rückfluß auf Wasserbad 40 Stdn. gerührt. Aus der dunkelroten M. wurden isoliert: 1. 5 g *Tri*-[p-tolylamino]-äthylen, $C_{23}H_{25}N_3$, aus A. weiße Nadeln, F. 161—163° (Zers.). 2. 4,5 g einer Verb. $C_{23}H_{23}N_3$, aus CH_3OH , Toluol, A. gelbe Nadeln, F. 141°, wahrscheinlich analog der gelben Verb. $C_{23}H_{23}N_3$ aus o-Toluidin (IV. Mitt.). 3. 0,1 g einer Verb. $C_{15}H_{13}N_2$, aus A., Bzl., A. schwarzrote Nadeln, F. 207°. 4. 70 g unverändertes p-Toluidin. Die gelbe Verb. entsteht hier in viel größerer Menge als beim o-Toluidin. — Aus Anilin u. Trichloräthylen wurde auch eine rote Verb., F. 211°, aber keine gelbe, aus o-Toluidin u. Trichloräthylen eine gelbe, aber keine rote Verb. erhalten. — 5 Teile Tri-[p-tolylamino]-äthylen mit 1 Teil S 60 Min. auf 140° erhitzt. Aus der orangefarbenen Schmelze wurden isoliert: 1. *Di*-[p-tolylamino]-äthylen, $C_{16}H_{18}N_2$, aus PAe. weiße Säulen, F. 121°. 2. *Tri*-[p-tolylamino]-mercaptoäthylen, $C_{23}H_{25}N_3S$, aus Toluol gelbe Nadeln, F. 137°. 3. *Dithiooxalsäure-p-toluidid*, $C_{16}H_{16}N_2S_2$, aus Bzl. rote Nadeln, F. 201°. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 538 B—40 B. Okt. 1933. Sendai, Univ. [Orig.: dtsch.])

LINDENBAUM.

June Chien-Yu Tsao und C. S. Marvel, Umlagerungen von Polyinen. VI. *Tetra-diphenyläthyl-di*-[tert.-butyläthiny]-äthan. (V. vgl. C. 1933. II. 2818.) Nach den früheren Unters. lagern sich hexasubstituierte Äthane, welche Acetylengruppen enthalten, leicht in beständigere KW-stoffe um, u. zwar scheinend um so leichter, je schwächer die zentrale Äthanbindung ist. Um den letzteren Gedanken krit. zu prüfen, haben Vff. das *Tetra*-[p-diphenyl]-di-[tert.-butyläthiny]-äthan (II) synthetisiert, denn es ist bekannt, daß der Dissoziationsgrad von Hexaaryläthanen beträchtlich zunimmt, wenn man ein C_6H_5 durch Diphenyl ersetzt. II wurde, analog den früheren KW-stoffen, aus dem Na-Alkyl I (X = Na) u. Tetramethyläthylenbromid erhalten, aber es ist von großem Interesse, daß seine Existenz erst bewiesen werden konnte, als die Rk. bei ca. —80° ausgeführt wurde. Isoliert wurde II nicht, denn selbst bei dieser tiefen Temp. lagert es sich schnell in einen beständigeren *isomeren KW-stoff* $C_{62}H_{64}$ (III) um. Die Anwesenheit von II in der Lsg. ist an der begierigen O-Absorption zu erkennen. Als Oxydationsprod. wurde *Di*-[p-diphenyl]-keton isoliert. — III wurde auch aus I (X = OH u. Br) nach bekannten Verf. erhalten (vgl. C. 1928. II. 2648. 1932. I. 2581). Es absorbiert in PAe. bei Raumtemp. keinen O u. lieferte, in sd. Xylol mehrere Tage mit O behandelt, annähernd 50% *Di*-[p-diphenyl]-keton. Daraus folgt, daß wenigstens die Hälfte des Mol. seine ursprüngliche Struktur behält (vgl. dazu IV. Mitt.). — II ist in seinen Eigg. dem *Tetra*-[p-diphenyl]-di-tert.-butyläthan von CONANT u. SCHULTZ (C. 1933. II. 703) recht ähnlich.

I $(CH_3)_3C \cdot C : C \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot X$ II $(CH_3)_3C \cdot C : C \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C : C \cdot C(CH_3)_3$
 Versuche. *Di*-[p-diphenyl]-[tert.-butyläthiny]-carbinol (I, X = OH), $C_{31}H_{28}O$. tert.-Butylacetylen mit C_2H_5MgBr -Lsg. umgesetzt, äth. Suspension von Di-[p-diphenyl]-keton allmählich zugesetzt, nach 2 Tagen von unverändertem Keton filtriert usw. Aus PAe., F. (Röhrchen) 172—173°, F. (bloc) 180—181°. — *Keton* $(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH : C(C_6H_5)_2$. Aus vorigem in Eg. mit konz. H_2SO_4 . Aus PAe., F. 144—145°. — *Di*-[p-diphenyl]-[tert.-butyläthiny]-brommethan (I, X = Br), $C_{31}H_{27}Br$. Aus vorigem in A. mit PBr_3 bei 0° (ca. 6 Stdn.). Aus absol. A.-Ä., F. 135—136°. Geht an der Luft in voriges über. — *KW-stoff* $C_{62}H_{64}$ (III). 1. Wie vorst. bereitet äth. Lsg. des Bromids ca. 60 Stdn. mit molekularem Ag geschüttelt, Filtrat verdampft. 2. Obiges Carbinol in A. mit 20%ig. $TiCl_3$ -Lsg. ca. 2 Stdn. gekocht. Aus absol. A.-Ä., im Röhrchen bei ca. 130° erweichend, Zers. 135—148°, F. (bloc) 166°. — *Di*-[p-diphenyl]-[tert.-butyläthiny]-methylnatrium (I, X = Na). Wie oben bereitet äth. Lsg. des Bromids mit 40%ig. Na-Amalgam in N-at ca. 24 Stdn. geschüttelt. Tief rote Lsg.; Verb. nicht isoliert. Man kann ebenso mit dem reinen Bromid in Toluol oder PAe. verfahren. — *Tetra*-[p-diphenyl]-di-[tert.-butyläthiny]-äthan (II). Durch Eintropfen von 20%ig. äth. Lsg. von Tetramethyläthylenbromid in die Toluollsg. des vorigen bei ca. —80° in N-at. Rote Lsg. in ca. 30 Min. entfärbt. Jetzt absorbierte die Lsg. schnell O u. lieferte dann nach Verdampfen wenig Di-[p-diphenyl]-keton. Ließ man aber die Lsg. von II auf Raumtemp. kommen u. 10 Stdn. stehen, so absorbierte sie keinen O mehr u. lieferte nach Verdampfen III. — III entfärbt in CCl_4 nicht Br u. gibt in Ä. u. unter N mit 40%ig. Na-Amalgam ein purpurrotes Na-Deriv., aus welchem durch Behandeln mit CO_2 keine Säure erhalten wurde. (J. Amer. chem. Soc. 55. 4709—13. Nov. 1933. Urbana [Illn.], Univ.)

LINDENBAUM.

M. J. van Gelderen, Reaktionen des Diphenyl-(4)-isocyanats mit Alkoholen und Aminoverbindungen. I. Alkohole und Phenole. In Fortsetzung der Arbeit von VAN

HOOGSTRATEN (C. 1932. I. 3419) hat Vf. gefunden, daß *Diphenyl-yl-(4)-isocyanat* (I) ein vorzügliches Reagens auf OH- u. NH₂-Verbb. ist. — Darst. von I, C₁₂H₁₀ON: 10 g 4-Aminodiphenyl in 120 cem trockenem Toluol mit 120 cem 20%_{ig} COCl₂-Toluollsg. unter Feuchtigkeitsschutz ca. 1 Stde. gekocht, Toluol im Vakuum abdest. Aus trockenem PAe. farblose, charakterist. riechende Nadelchen, F. 56,5—57°. — Für die folgenden Rkk. wurde eine Lsg. von I in Bzl.-PAe. (1:4 Voll.) benutzt (1 g in 10 cem Lsg.). Die verschiedenen Alkohole (geringer Überschuß) wurden in Lg. gel. u. mit der Lsg. von I zusammengebracht. Prim. Alkohole reagieren schnell, sek. langsamer. Phenole, Diphenylcarbinol u. Menthol wurden in Tetralin gel., Lsg. von I zugegeben, PAe. u. Bzl. abdest., einige Min. auf 160—170° erhitzt. Alle Rk.-Prodd. wurden aus Bzl.-PAe. umkrystallisiert. — Folgende *Diphenyl-yl-(4)-carbamate* wurden dargestellt: *Methyl-*, C₁₄H₁₃O₂N, Nadeln, F. 124°. *Äthyl-*, C₁₅H₁₅O₂N, amorph, F. 119°. *n-Propyl-*, C₁₆H₁₇O₂N, Nadeln, F. 130°. *n-Butyl-*, C₁₇H₁₉O₂N, Nadeln, F. 109°. *n-Amyl-*, C₁₈H₂₁O₂N, Nadeln, F. 102°. *n-Hexyl-*, C₁₉H₂₃O₂N, Nadeln, F. 98°. *n-Heptyl-*, C₂₀H₂₅O₂N, Nadeln, F. 105°. *n-Octyl-*, C₂₁H₂₇O₂N, Nadelchen, F. 110°. *n-Nonyl-*, C₂₂H₂₉O₂N, Nadeln, F. 115°. *n-Decyl-*, C₂₃H₃₁O₂N, Blättchen, F. 111°. *n-Undecyl-*, C₂₁H₃₃O₂N, Nadeln, F. 106°. *n-Dodecyl-*, C₂₅H₃₅O₂N, Nadeln, F. 113°. *Benzyl-*, C₂₀H₁₇O₂N, Nadeln, F. 158°. *Phenyl-äthyl-*, C₂₁H₁₉O₂N, Nadeln, F. 151°. *Isopropyl-*, C₁₆H₁₇O₂N, Nadeln, F. 137°. *Benzhydryl-*, C₂₆H₂₁O₂N, Nadeln, F. 197°. *Cyclohexyl-*, C₁₉H₂₁O₂N, Nadeln, F. 140°. *l-Menthyl-*, C₂₃H₂₉O₂N, Nadeln, F. 157°. *Phenyl-*, C₁₉H₁₅O₂N, Blättchen, F. 174°. *p-Kresyl-*, C₂₀H₁₇O₂N, Nadeln, F. 199°. *Thymyl-*, C₂₃H₂₃O₂N, Nadeln, F. 194°. Alle Verbb. sind l. in organ. Solventien, unl. in W. — Nach Abschluß dieser Arbeit erschien die Mitt. von MORGAN u. PETTET (C. 1931. II. 881). (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 52 ([4] 14). 969—75. 15/11. 1933.) LINDENBAUM.

M. J. van Gelderen, *Reaktionen des Diphenyl-yl-(4)-isocyanats mit Aminen.* (Vgl. vorst. Ref.) Die folgenden Harnstoffe wurden durch Zusammengeben von PAe.-Lsgg. des Diphenyl-yl-(4)-isocyanats u. des betreffenden Amins dargestellt; sie sind in PAe. prakt. unl. Die Derivv. der aliph. Amine wurden aus A., die in den üblichen Solventien unl. Derivv. der aromat. Amine aus viel Dioxan umkrystallisiert. Nur das m-Nitroanilinderiv. ist in sd. A. l. Die meisten Verbb. schm. nicht scharf, sondern mit Zers., wahrscheinlich infolge Umkehrbarkeit der Bildungsrk. — Mit NH₃: *Diphenyl-yl-(4)-harnstoff*, C₁₃H₁₂ON₂, Zers. 210°. — *N-[Diphenyl-yl-(4)]-N'-methylharnstoff*, C₁₄H₁₄ON₂, Zers. 186°. — *N'-äthylharnstoff*, C₁₅H₁₆ON₂, Zers. 210°. — *N'-n-propylharnstoff*, C₁₆H₁₈ON₂, F. 195°. — *N'-n-butylharnstoff*, C₁₇H₂₀ON₂, F. 153°. — *N'-n-amylharnstoff*, C₁₈H₂₂ON₂, F. 152°. — *N'-n-heptylharnstoff*, C₂₀H₂₄ON₂, F. 146°. — *N'-phenylharnstoff*, C₁₇H₁₆ON₂, Zers. 240°. — *N'-o-*, *N'-m-* u. *N'-p-tolylharnstoff*, C₂₀H₁₈ON₂, Zers. 225, 212 u. 246°. — *N'-[p-methoxyphenyl]-harnstoff*, C₂₀H₁₈O₂N₂, Zers. 232°. — *N'-[m-trophenyl]-harnstoff*, C₁₉H₁₅O₂N₂, Zers. 227°. — *N'-α-* u. *N'-β-naphthylharnstoff*, C₂₃H₁₉ON₂, Zers. 238 u. 255°. — *N'-N'-dimethylharnstoff*, C₁₅H₁₆ON₂, F. 175°. — *N'-N'-diäthylharnstoff*, C₁₇H₂₀ON₂, F. 136°. — *N'-N'-di-n-propylharnstoff*, C₁₉H₂₄ON₂, F. 124°. — Mit Piperidin: *N'-N'-pentamethylenharnstoff*, C₁₉H₃₀ON₂, F. 185°. — *N'-methyl-N'-phenylharnstoff*, C₂₀H₁₈ON₂, F. 136°. — *N'-N'-diphenylharnstoff*, C₂₅H₂₀ON₂, Zers. 174°. — Mit 4-Aminodiphenyl: *symm. Di-[diphenyl-yl-(4)]-harnstoff*, C₂₅H₂₀ON₂, Zers. 312°. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 52 ([4] 14). 976—78. 15/11. 1933.) LINDENBAUM.

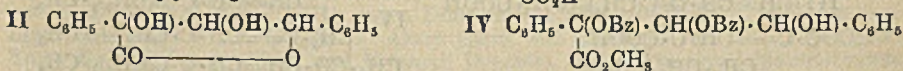
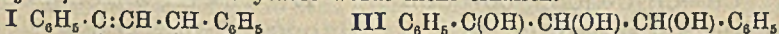
M. J. van Gelderen, *Reaktionen des Diphenyl-yl-(4)-isocyanats mit Hydrazinen.* (Vgl. vorst. Ref.) Diphenyl-yl-(4)-isocyanat wurde mit einigen Arylhydrazinen in Bzl., PAe. oder Toluol kondensiert. Die Rk.-Prodd. sind 1,4-disubstituierte Semicarbazide vom Typus Ar·NH·NH·CO·NH·C₆H₄·C₆H₅, da sie mit Benzaldehyd nicht reagieren. — *1-Phenyl-4-[diphenyl-yl-(4')]-semicarbazid*, C₁₉H₁₇ON₃, Zers. 218°. *1-o-*, *1-m-* u. *1-p-Tolyl-*, C₂₀H₁₉ON₃, FF. 186, 178 u. 178°. *1-[p-Bromphenyl]-*, C₁₉H₁₆ON₃Br, Zers. 225°. *1-[p-Nitrophenyl]-*, C₁₉H₁₆O₂N₄, Zers. 235°. *1-Methyl-1-phenyl-*, C₂₀H₁₉ON₃, F. 184°. *1,1-Diphenyl-*, C₂₅H₂₁ON₃, Zers. 236°. — *4-[Diphenyl-yl-(4')]-semicarbazid*, C₁₃H₁₃ON₃, 4,5 g Diphenyl-yl-(4)-isocyanat in 10 cem mit Kältegemisch gekühltes N₂H₄-Hydrat eingerührt, dicken Nd. abfiltriert, mit W. gewaschen, wiederholt mit wenig sd. A. extrahiert. Aus den vereinigten Extrakten Blättchen, Zers. 250—260°. — *1-Acetyl-deriv.*, C₁₆H₁₅O₂N₃, Zers. 218—220°. Reagiert nicht mit Benzaldehyd. — *Benzaldehyd-4-[diphenyl-yl-(4')]-semicarbazid*, C₂₀H₁₇ON₃, Zers. 234°. — *Aceton-4-[diphenyl-yl-(4')]-semicarbazid*, C₁₆H₁₇ON₃, Zers. 225°. — *Hydrazodicarbon-[diphenyl-yl-(4')]-amid*, C₆H₅·C₆H₄·NH·CO·NH·NH·CO·NH·C₆H₄·C₆H₅. Aus dem Isocyanat u. N₂H₄-Hydrat. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 52 ([4] 14). 979—81. 15/11. 1933. Leiden, Univ.) LB.

R. C. Huston, R. L. Guile, P. S. Chen, W. N. Headley, G. W. Warren, L. S. Baur und B. O. Mate, *Chlorderivate von Benzylphenolen*. II. *Einige Mono-, Di- und Trichlorderivate des o- und p-Benzylphenols*. (I. vgl. C. 1931. II. 993.) Vff. haben Chlorderiv. des o- u. p-Benzylphenols u. des Benzylphenyläthers nach dem CLAISEN-Verf. (A) u. nach dem $AlCl_3$ -Verf. (B) dargestellt (ganz analoge Darst. der Bromderiv. vgl. C. 1933. II. 862). Beim Verf. B (Technik vgl. I. Mitt.) wurden 1 Mol. Benzylchlorid (oder -alkohol), 3 Moll. Phenol (ausgenommen 2,6-Dichlorphenol; hier nur 1 Mol.) u. 0,5 Mol. $AlCl_3$ verwendet; Temp. zwischen 20 u. 35°. Die Benzylphenyläther wurden durch Lösen der Rohprodd. in CLAISENScher Lauge u. Extrahieren mit PAc. isoliert. — Kondensationen mit Benzylalkohol (oder -chlorid). Aus 2-Chlorphenol nach B: 1. *4-Oxy-3-chlordiphenylmethan*, $C_{13}H_{11}OCl$, Öl, Kp.₃ 145 bis 148°; *Benzoylderiv.*, $C_{20}H_{15}O_2Cl$, aus A. (desgleichen alle folgenden Verbb., wo nicht anders bemerkt) Schuppen, F. 71—73°; *Benzolsulfonylderiv.*, $C_{19}H_{15}O_3ClS$, körnige Krystalle, F. 65—68°; *p-Toluolsulfonylderiv.*, $C_{20}H_{17}O_3ClS$, Körnchen, F. 51—53°. 2. *2-Oxy-3-chlordiphenylmethan*, $C_{13}H_{11}OCl$, aus PAc. Nadeln, F. 40,5—41,5°; *Benzoylderiv.*, $C_{20}H_{15}O_2Cl$, große Krystalle, F. 69—71°; *Benzolsulfonylderiv.*, $C_{19}H_{15}O_3ClS$, Nadeln, F. 62—64°. *p-Toluolsulfonylderiv.*, $C_{20}H_{17}O_3ClS$, Kryställchen, F. 81,5—83,5°. — Aus 2-Chlorphenol nach A: 1. *2-Oxy-3-chlordiphenylmethan* (vgl. oben). 2. [*2-Chlorphenyl*]-benzyläther, $C_{13}H_{11}OCl$, gelbes Öl, Kp.₃ 138—140°. — Aus 4-Chlorphenol nach A: 1. *2-Oxy-5-chlordiphenylmethan*, $C_{13}H_{11}OCl$, Nadeln, F. 48—49°; *Benzoylderiv.*, $C_{20}H_{15}O_2Cl$, Nadeln, F. 54—55°; *Benzolsulfonylderiv.*, $C_{19}H_{15}O_3ClS$, Nadeln, F. 68—69°; *p-Toluolsulfonylderiv.*, $C_{20}H_{17}O_3ClS$, Schuppen, F. 75—75,5°. 2. [*4-Chlorphenyl*]-benzyläther, $C_{13}H_{11}OCl$, Nadeln, F. 70—71°. — Aus 4-Chlorphenol nach B: Nur *2-Oxy-5-chlordiphenylmethan*. — Verss., *2-Oxy-5-chlordiphenylmethan* weiter zu benzylieren, ergaben [*4-Chlor-2-benzylphenyl*]-benzyläther, $C_{20}H_{17}OCl$, Platten, F. 53—54°. — Durch Chlorierung obiger Oxychloridphenylmethane in Chlf. wurden die in der I. Mitt. beschriebenen 3,5-Dichlorderiv. erhalten.

Kondensationen mit den Chlorbenzylchloriden. Phenol wurde mit 2-, 3- u. 4-Chlorbenzylchlorid (I, II u. III) nach A u. B kondensiert. Die Konst. der Rk.-Prodd. wurde durch Chlorieren in k. Chlf. festgestellt. Es traten 2 Cl in den Phenolkern ein, u. die gleichen Trichlorbenzylphenole wurden durch Kondensation von 2,4- bzw. 2,6-Dichlorphenol mit I, II u. III erhalten. — Aus Phenol u. I nach A: 1. *2-Oxy-2'-chlordiphenylmethan*, $C_{13}H_{11}OCl$, hellgrünes Öl, Kp.₃ 146—151°; *Benzoylderiv.*, $C_{20}H_{15}O_2Cl$, gelbes Öl, Kp._{2,5} 173—176°. 2. [*2-Chlorbenzyl*]-phenyläther, $C_{13}H_{11}OCl$, Öl, Kp._{2,5} 140—145°. — Ebenso mit II: 1. *2-Oxy-3'-chlordiphenylmethan*, $C_{13}H_{11}OCl$, bräunliches Öl, Kp.₁₄ 192—194°; *Benzoylderiv.*, $C_{20}H_{15}O_2Cl$, Schuppen, F. 67—67,4°. 2. [*3-Chlorbenzyl*]-phenyläther, $C_{13}H_{11}OCl$, Platten, F. 36—36,4°. — Ebenso mit III: 1. *2-Oxy-4'-chlordiphenylmethan*, $C_{13}H_{11}OCl$, Nadelsetten, F. 60—61°. 2. [*4-Chlorbenzyl*]-phenyläther, $C_{13}H_{11}OCl$, Platten, F. 85,5—86,5°. — Aus 2,4-Dichlorphenol u. I nach A: 1. *2-Oxy-3,5,2'-trichlordiphenylmethan*, $C_{13}H_9OCl_3$, Nadelsetten, F. 59,5—60,5°; *Benzoylderiv.*, $C_{20}H_{13}O_2Cl_3$, Nadeln, F. 81—82°. 2. [*2-Chlorbenzyl*]-[*2,4-dichlorphenyl*]-äther, $C_{13}H_9OCl_3$, Nadeln, F. 61—62°. — Ebenso mit II: 1. *2-Oxy-3,5,3'-trichlordiphenylmethan*, $C_{13}H_9OCl_3$, aus PAc. Schuppen, F. 59,4—60°; *Benzoylderiv.*, $C_{20}H_{13}O_2Cl_3$, Nadeln, F. 63,5—64,0°; *Benzolsulfonylderiv.*, $C_{19}H_{13}O_3Cl_3S$, Plattenbüschel, F. 114,5—115°; *p-Toluolsulfonylderiv.*, $C_{20}H_{15}O_3Cl_3S$, Nadeln, F. 125,4—126°. 2. [*3-Chlorbenzyl*]-[*2,4-dichlorphenyl*]-äther, $C_{13}H_9OCl_3$, Nadeln, F. 42—42,5°. — Ebenso mit III: 1. *2-Oxy-3,5,4'-trichlordiphenylmethan*, $C_{13}H_9OCl_3$, Nadeln, F. 69,5—70,5°. 2. [*4-Chlorbenzyl*]-[*2,4-dichlorphenyl*]-äther, $C_{13}H_9OCl_3$, Nadeln, F. 64,5—65,5°. — Aus Phenol u. I nach B: 1. *4-Oxy-2'-chlordiphenylmethan*, $C_{13}H_{11}OCl$, aus Lg. Nadeln, F. 68—69°; *Benzoylderiv.*, $C_{20}H_{15}O_2Cl$, Schuppen, F. 64,5—65,5°. 2. *2-Oxy-2'-chlordiphenylmethan* (vgl. oben). — Ebenso mit II: *4-Oxy-3'-chlordiphenylmethan*, $C_{13}H_{11}OCl$, bräunliches Öl, Kp.₁₄ 200—202°; *Benzoylderiv.*, $C_{20}H_{15}O_2Cl$, Nadeln, F. 57,5—58,0°. — Ebenso mit III: *4-Oxy-4'-chlordiphenylmethan*, $C_{13}H_{11}OCl$, aus Lg. Nadelsetten, F. 87—87,5°; *Benzoylderiv.*, $C_{20}H_{15}O_2Cl$, Nadeln, F. 115—116°. — Aus 2,6-Dichlorphenol u. I nach B: *4-Oxy-3,5,2'-trichlordiphenylmethan*, $C_{13}H_9OCl_3$, aus Lg. Nadeln, F. 86,5—87,5°; *Benzoylderiv.*, $C_{20}H_{13}O_2Cl_3$, Nadelchen, F. 86—87°. — Ebenso mit II: *4-Oxy-3,5,3'-trichlordiphenylmethan*, $C_{13}H_9OCl_3$, aus PAc. Nadeln, F. 79—80°; *Benzoylderiv.*, $C_{20}H_{13}O_2Cl_3$, Schuppensetten, F. 130—130,4°; *p-Toluolsulfonylderiv.*, $C_{20}H_{15}O_3Cl_3S$, Nadeln, F. 104,5—105°. — Ebenso mit III: *4-Oxy-3,5,4'-trichlordiphenylmethan*, $C_{13}H_9OCl_3$, aus PAc. Nadeln, F. 61,5—62,5°; *Benzoylderiv.*, $C_{20}H_{13}O_2Cl_3$, Schuppen, F. 116—117°. — Bemerkenswert ist, daß nach Verf. B kein Chlorbenzyl-

äther obiger Phenole erhalten wurde; vgl. dazu die Bldg. der drei [Brombenzyl]-phenyläther (l. c.). — Die drei [Chlorbenzyl]-phenyläther u. die drei [Chlorbenzyl]-[2,4-dichlorphenyl]-äther wurden zum Vergleich durch Erhitzen von Phenol bzw. 2,4-Dichlorphenol mit I, II u. III in methylalkoh. CH_3ONa -Lsg. dargestellt. — Ferner wurden dargestellt: 2-Oxy-5,4'-dichlordiphenylmethan, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{OCl}_2$, ölige Krystalle, F. 44,5 bis 45,5°; Benzoylderiv., $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Cl}_2$, Platten, F. 84,5—85,5°. [4-Chlorbenzyl]-[4-chlorphenyl]-äther, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{OCl}_2$, Nadeln, F. 80—81°. — Näheres bzgl. der Ausbeuten vgl. Original. Cl im Kern des Benzylchlorids vermindert beim Verf. A die Ausbeute an benzyliertem Phenol u. dem entsprechenden Äther. Der verzögernde Einfluss nimmt in der Reihenfolge p, o, m zu. Die Ausbeute an benzyliertem Phenol beim Verf. A kann im Falle II durch Zugabe des entsprechenden Benzyläthers erhöht werden. (J. Amer. chem. Soc. 55. 4639—43. Nov. 1933. East Lansing [Michigan], State Coll.) Lb.

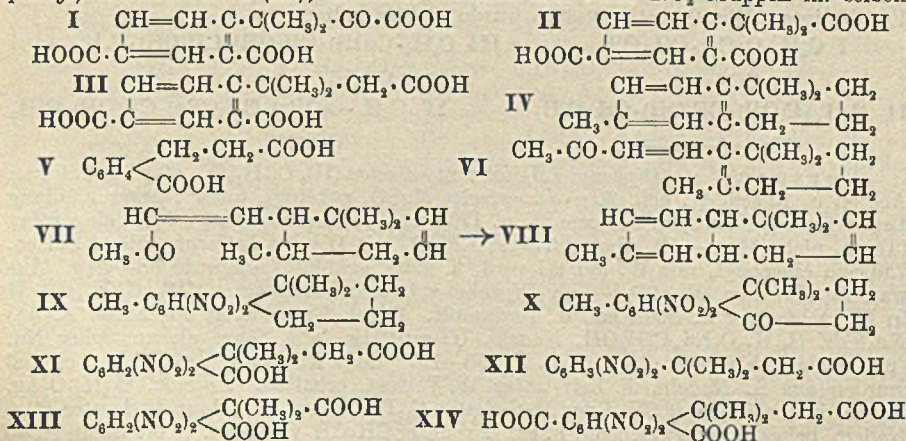
E. P. Kohler und R. H. Kimball, *Hydroxylderivate der α,γ -Diphenylbuttersäure*. Vor längerer Zeit wurde bei Verss., Nitromethan an Phenylbenzoyläthylenoxyd anzulagern, eine N-freie Substanz erhalten, in welcher Vff. jetzt das Lacton II erkannt haben. Denn dieses wurde durch Oxydation des α,γ -Diphenylcrotonlactons (I) von ANSCHÜTZ u. MONTFORT (Liebigs Ann. Chem. 284 [1895]. 3) mit KMnO_4 dargestellt. Damit ist zugleich die α,β -Lage der Doppelbindung in I bewiesen (vgl. THIELE u. WEDEMANN, Liebigs Ann. Chem. 347 [1906]. 132). II ließ sich leicht zur Trioxysäure III hydrolysieren. In saurer Lsg. wird II durch KMnO_4 zwar ziemlich schwer angegriffen, aber völlig zu CO_2 u. Benzoesäure verbrannt; in alkal. Lsg. werden die Salze von III leicht zu Benzoe- u. Phenylglyoxyssäure oxydiert. — Verss., II mit Na-Amalgam in schwach saurer Lsg. zu einer Diphenyltetrose zu reduzieren, waren erfolglos. Durch HJ u. P in sd. Eg. wird II leicht reduziert, u. zwar hauptsächlich zur α -Phenyl- β -benzoylpropionsäure, $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, in geringer Menge zum α,γ -Diphenylbutyrolacton, F. 103—104,5°. Offenbar wird II zuerst zu I reduziert, welches dann hauptsächlich zur genannten Säure hydrolysiert u. nur teilweise weiter reduziert wird. Wird aber das Dibenzoylderiv. von II oder der dibenzoylierte Ester IV in gleicher Weise reduziert, so entsteht quantitativ α,γ -Diphenylbuttersäure, $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. — II liefert mit sd. $\text{CH}_3\cdot\text{COCl}$ das Diacetat, mit $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COCl}$ in Pyridin das Dibenzat, welches auch durch Benzoylieren des Na-Salzes von III in Pyridin erhalten wurde. Die Benzoylierung des III-Methylesters ergab nur ein Dibenzat, welches die Struktur IV besitzen sollte, da es sich auch durch Einw. von methylalkoh. HCl auf das II-Dibenzat bildet. Jedoch verliert der dibenzoylierte Ester beim Erhitzen keinen CH_3OH unter Bldg. des Lactons, wie der Trioxyster selbst, so daß möglicherweise unter der Wrkg. des HCl ein Benzoyl verschoben worden ist; Formel IV ist also ungewiß. Das 3. OH des Esters kann zwar nicht benzoyliert, wohl aber acetyliert werden. — Die Methylierung von II zu 2 strukturisomeren Monomethyläthern u. dem Dimethyläther bot keine Schwierigkeiten. Welches die α - bzw. β -Methoxyverb. ist, konnte nicht entschieden werden. Die Methylierung von III ergab als Hauptprod. die γ -Methoxysäure, daneben wenig α - oder β -Methoxysäure (entsprechend dem höher schm. Methoxylacton), die α,β -Dimethoxysäure u. eine andere Dimethoxysäure mit 1 OCH_3 in γ . Die Trimethoxysäure wurde nicht erhalten.



Versuche. α,γ -Diphenyl- α,β -dioxylbutyrolacton (II), $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$. 60 g I in 750 cem Aceton u. 10 cem W. gel., 25 g wasserfreies MgSO_4 zugefügt, unter starker Kühlung Lsg. von 50 g KMnO_4 in 300 cem W. u. 1700 cem Aceton möglichst schnell eingerührt (Temp. nicht über -4°), überschüssiges KMnO_4 mit Disulfit entfernt, Filtrat auf ca. 750 cem eingengt, mit W. auf 2 l verd. u. stark gekühlt. Ausbeute 38—40 g. Aus wss. Eg. Prismen, F. 149°. — α,γ -Diphenyl- α,β,γ -trioxylbuttersäure (III), $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_5$. II in überschüssiger h. Soda gel. u. verdampft. Durch Extrahieren mit absol. A. das Na-Salz, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{Na}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Nadeln. Daraus die freie Säure als amorpher Nd. (wahrscheinlich Hydrat), meist wl., F. 150—157° unter Rückbildg. von II. Nur einmal wurden aus Ä. Nadeln, F. 151° unter W.-Verlust, erhalten. Ag-Salz, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{Ag}$. Daraus in absol. Ä. mit CH_3J der Methylester, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_5$, aus Bzl., dann Essigester-P.Ae. Nadeln, bei ca. 115° erweichend, F. ca. 125° unter CH_3OH -Verlust u. Übergang in II. —

α,γ -Diphenyl- α,β -dioxy- γ -chlorbuttersäuremethylester, $C_{17}H_{17}O_4Cl$. II in absol. CH_3OH mit HCl gesätt., nach 48 Stdn. in Eisw. gegossen. Aus Ä.-Pae. Nadeln, F. 124°. — α,γ -Diphenylbuttersäure, $C_{16}H_{16}O_2$. 1. Durch längeres Kochen von II-Dibenzoat mit 45%_{ig.} HJ in Eg. 2. Durch CLEMMENSEN-Red. der α -Phenyl- β -benzoylpropionsäure. Aus PAc. Prismen, F. 75°. — Die folgenden Acylderiv. wurden aus CH_3OH oder Ä.-PAc. umgel. II-Diacetat, $C_{20}H_{18}O_6$, rhomb. Platten, F. 135°. II-Monoacetat, $C_{18}H_{16}O_5$, Prismen, F. 138°. II-Dibenzoat, $C_{30}H_{22}O_6$, Prismen, F. 144°. III-Methylesterdibenzoat (IV ?), $C_{31}H_{24}O_7$, Platten, F. 178°. III-Methylesterdibenzoacetat, $C_{33}H_{26}O_8$, Prismen, F. 157°. III-Methylestertriacetat, $C_{23}H_{24}O_8$, Prismen, F. 153°. — α,γ -Diphenyl- α,β -dimethoxybutyrolacton, $C_{18}H_{18}O_4$. II in wenig absol. CH_3OH mit Ag_2CO_3 u. CH_3J unter ca. $\frac{1}{2}$ at Überdruck 14 Stdn. gekocht, verdampft, mit sd. CH_3OH extrahiert. Prod. teilweise fest; Öl nochmals methyliert. Aus CH_3OH Prismen, F. 118°, bei 100° langsam sublimierend. — Isomere II-Monomethyläther, $C_{17}H_{16}O_4$. Wie vorst., aber verdünnter u. bei Raumtemp. (43 Stdn.); Öl aus CCl_4 fraktioniert kristallisiert. 1. Winzige Prismen, F. 143°, wl. in CCl_4 , unl. in k. wss. Alkalien, ll. in wss.-alkoh. Carbonaten. 2. Zuerst große Prismen, F. 77°, später Plättchen, F. 112°, letztere Form beständig. — α,γ -Diphenyl- α,β -dimethoxy- γ -oxybuttersäure, $C_{18}H_{20}O_5$. Aus II-Dimethyläther mit wss.-alkoh. K_2CO_3 das K-Salz, $C_{18}H_{18}O_5K + 1,5 H_2O$, aus wss. Aceton Nadeln. Daraus die Säure, aus Essigester Nadeln, F. 129° (Zers.). — α,γ -Diphenyl- α,β -dioxy- γ -methoxybuttersäure, $C_{17}H_{15}O_5$. II in 20%_{ig.} NaOH gel., bei 35° $(CH_3)_2SO_4$ eingerührt, Zusatz von NaOH u. $(CH_3)_2SO_4$ wiederholt, nach mehreren Stunden mit W. bis zur Lsg. verd., stark angesäuert, erhitzt, in neutrale u. saure Prodd. zerlegt, saure Fraktion mit k. Chlf. behandelt. Ungel. Teil bildete aus wss. CH_3OH Plättchen, F. 201°. — Aus der Chlf.-Lsg. eine Dimethoxysäure, $C_{18}H_{20}O_5$, aus sehr verd. A. Nadeln, F. 148—149°. (J. Amer. chem. Soc. 55. 4632—39. Nov. 1933. Cambridge [Massach.], Univ.) Lb.

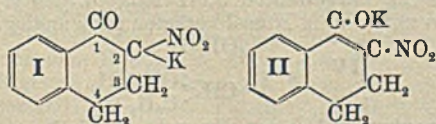
Marston Taylor Bogert und Victor George Fourman, Die katalytische Dehydratisierung von Ionon und die Konstitution von Ionon. (Vgl. C. 1933. I. 1153.) Ionon bildet sich in guter Ausbeute u. ziemlich rein bei der Dest. von Ionon (α - u. β -) mit wenig J_2 . Oxydation mit $KMnO_4$ lieferte Ionenontricarbonsäure (I), Ioniventricarbonsäure (II) u. β -(2,4-Dicarboxyphenyl)-isovaleriansäure (III), die alle als n. Oxydationsprodd. von der Ionenformel (IV) aufzufassen sind. Ferner haben BAMBERGER u. KITSCHOLT (Ber. dtsch. chem. Ges. 23 [1890]. 1561) gezeigt, daß Tetralin mit verd. $KMnO_4$ in saurer Lsg. o-Carboxyhydrozimtsäure (V) gibt; in beiden Fällen öffnet sich also der hydroaromat. Ring an der gleichen Stelle. Die Bldg. von IV aus β -Ionon (VI) ist ein Analogon zur Überführung von Iron (VII) in Iren (VIII). Dient α -Ionon als Ausgangsmaterial, so muß sich während der Rk. die Doppelbindung verschieben. Ionon läßt sich leicht sulfurieren u. nitrieren, woraus sich die Anwesenheit eines wahren arom. Kerns ergibt. Es entstehen bei diesen Rk. eine Monosulfoderiv. u. eine Diniterverb. (IX). Red. von IX gibt ein Nitramin u. kein Diamin. Chromsäure liefert ein Keton (X), das in Essigsäureanhydrid mit wenig konz. H_2SO_4 in eine isomere Form umgelagert wird. Stärkere Oxydation von IX oder X gibt eine β -(2-Carboxydinonitrophenyl)-isovaleriansäure (XI); demnach befinden sich beide NO_2 -Gruppen im selben



Ring (aromat.). Beim Erhitzen über den F. spaltet (XI) CO_2 ab, u. geht in die Monocarbonsäure (XII) über. Oxydation von XI mit saurer Permanganatlsg. gibt XIII. Die wahrscheinlich intermediär gebildete dreibas. Säure XIV wurde nicht isoliert. — Verss. mit „Methylynon“ (Handelspräparat) ergaben, daß es ähnlich leicht bei der Dest. mit Jod dehydratisiert wird, u. daß das entstehende *Methylynon* ein Dinitroderiv. gibt. Vff. nehmen an, daß das von TIEMANN u. KRÜGER (Ber. dtsh. chem. Ges. 31 [1898]. 808) durch Dehydratisierung von Iron erhaltene „Iron“ mit Ionen ident. ist, u. daß der geringe Unterschied in der Mol.-Ref. auf geringe Mengen von Verunreinigungen zurückzuführen ist.

Versuche. Ionen (1,1,6-Trimethyltetralin), $\text{C}_{13}\text{H}_{18}$, Kp.₇₅₂ 240—242°, Kp.₁₀ 107; Kp.₁₁ 114°, $n_D^{20} = 1,5225$, $d_4^{20} = 0,9303$, $M_{RD} = 57,13$ (ber. 56,43); farblose, stark lichtbrechende Fl., war nach 1 Jahr langem Aufbewahren an der Luft nur schwach gelb gefärbt (Ausbeute 60%). Br_2 -Lsg. (Eg.) wird unter Entw. von HBr entfärbt. — β -(2,4-Dicarboxyphenyl)-isovaleriansäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II), aus vorigem mit KMnO_4 in wss., alkal. Lsg. beim Kochen; Nadeln aus W. oder verd. A., F. 220°; verliert bei 180° 1 Mol. W. — Ioniregentricarbonsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6$, durch anhaltendes Kochen von Ionen mit wss. alkal. KMnO_4 -Lsg., lange Nadeln aus W., F. 217°; verliert bei 150° W. unter Bldg. eines Anhydrids, F. 214°. — Trimethylester, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_6$, lange Nadeln aus CH_3OH u. dann A., F. 91°. — Erhitzen des K-Salzes der Säure mit Natronkalk lieferte Isopropylbenzol (Kp. 152—153°; Isopropylbenzol-p-sulfonamid, F. 106°). — α -Keto- β -(2,4-dicarboxyphenyl)-isovaleriansäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_7$ (I), aus den Mutterlaugen von II, Nadeln aus W., F. 140—145°, werden wieder fest bei 150° u. schmelzen dann bei ca. 206°. — Ionensulfosäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{SO}_3$, sehr ll. in W.; Na-Salz, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{SNa} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, Nadeln, verliert bei 180° das Krystallwasser; Ba-Salz, $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{S}_2\text{O}_6\text{Ba} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, glitzernde Platten; Sulfochlorid, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{SCl}$, Krystalle aus Lg., F. 89°; Sulfonamid, $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{NS}$, glänzende Platten aus 50%ig. A., F. 157—158°. — Dinitroionen, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$, hellgelbe Platten aus verd. A., Eg., Bzl. oder HNO_3 , F. 103°; nebenher entstand wenig von einem roten Öl, das möglicherweise ein Mononitroderiv. enthält. Eine 3. NO_2 -Gruppe ließ sich nicht einführen. Die beiden NO_2 -Gruppen stehen wahrscheinlich in o-Stellung zur CH_3 -Gruppe, also in m-Stellung zueinander. — Nitroaminoionen, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2$, aus vorigem in A. in Ggw. von Platinoxid, kanariengelbe Nadeln aus A., F. 171°. Hydrochlorid, zers. sich bei 237—239°. Acetylverb., $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2$, Nadeln aus 60%ig. A., F. 158°. — α -Dinitroionenon, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2$, aus Dinitroionen in Eg. mit CrO_3 in Ggw. von H_2SO_4 ; hellgelbe Nadeln aus A., F. 157°; unl. in NaOH oder HCl, l. in konz. H_2SO_4 , aus der es mit Eis unverändert wieder abgeschieden wird; die alkoh. Lsg. wird auf Zugabe von verd. NaOH weinrot, die acet. Lsg. braun; reduziert ammoniakal. AgNO_3 -Lsg. in der Kälte nicht. Oxim, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_3$, Nadeln aus A., F. 188,5°; Na-Salz des Oxims, gelbe Nadeln, zers. sich bei ca. 125°. — β -Dinitroionenon, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2$, aus der α -Verb. durch Erhitzen in Essigsäureanhydrid + wenig konz. H_2SO_4 , kleine hellgelbe Nadeln aus A., F. 99°; kann durch Lösen in konz. H_2SO_4 oder durch Versetzen mit NaOH in das α -Isomere umgewandelt werden. — β -(2-Carboxydinitrophenyl)-isovaleriansäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_2$ (XI), aus Dinitroionen oder Dinitroionenon (α - oder β -) durch Oxydation mit Na-Bichromat + H_2SO_4 in Eg., gelbe Nadeln, die Säure schmilzt bei 150° unter Abgabe des Krystallwassers, wird dann wieder fest u. schm. dann bei 177°. — β -Dinitrophenylisovaleriansäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2$ (XII), aus voriger Säure durch Erhitzen über den F., hellgelbe Nadeln aus W., F. 166,5—168,5°, ll. in A. — α -(2-Carboxydinitrophenyl)-isobuttersäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2$ (XIII), durch Erhitzen von XI mit KMnO_4 u. H_2SO_4 in wss. Lsg., Nadeln aus W., F. 170,5°. (J. Amer. chem. Soc. 55. 4670—80. Nov. 1933. New-York, N. Y., Columbia Univ. and Research Departm. of the Associated Manufacturers of Toilet Articles.)

W. H. Horne und R. L. Shriner, *Asymmetrische Synthesen*. III. *Einwirkung von optisch aktiven Nitraten auf α -Tetralon*. (II. vgl. C. 1933. I. 2681.) Um das beim 4-Methylcyclohexanon die Entscheidung erschwerende asymm. C-Atom in Stellung 4 zu vermeiden (II. Mitt.), haben Vff. d. u. 1-Octyl-(2)-nitrat auf α -Tetralon wirken lassen.

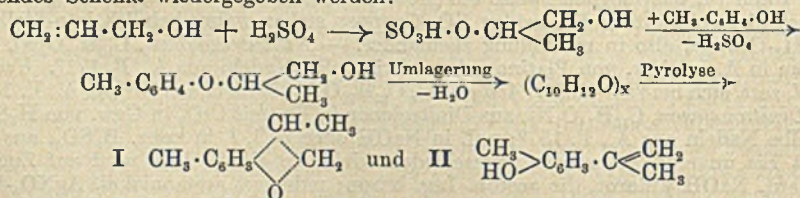


Wenn das gebildete β -Nitro- α -tetralonkalium die Struktur I besitzt, so wäre eine etwaige opt. Aktivität dem C-Atom 2 zuzuschreiben. Dagegen müßte ein Salz von der Struktur II opt.-inakt. sein. Tatsächlich waren die erhaltenen Salze inakt. u. desgleichen das aus ihnen frei gemachte β -Nitro- α -tetralon.

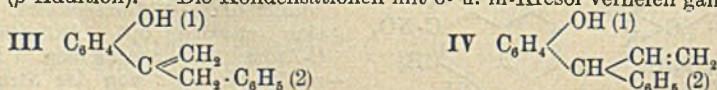
Die Salze besitzen folglich die Struktur II; analog sind die Salze des 2-Nitro-4-methyl-cyclohexanons (II. Mitt.) zu formulieren.

Versuche. *Phenyläthylbromid.* Aus Phenyläthylalkohol mit 48^o/_{ig.} HBr u. konz. H₂SO₄. Kp.₃ 77—80°, Kp.₁₇ 107—108°. — *γ-Phenylbuttersäure.* Voriges mit Na-Malonester in absol. A. 3 Stdn. gekocht, 50^o/_{ig.} wss. KOH zugegeben, A. abdest., in 20^o/_{ig.} HCl gegossen u. erwärmt, Schichten getrennt, wss. Schicht ausgeäthert, Malonsäure langsam bis auf 200° erhitzt. Kp.₃ 125—130°, Krystalle, F. 52°. — *α-Tetralon.* Vorige in konz. H₂SO₄ gel., 3¹/₂ Stdn. im sd. W.-Bad erhitzt, auf Eis gegossen u. ausgeäthert. Kp.₃ 105°, Kp.₂₆ 135°. *Oxim,* F. 102—102,5°. — *β-Nitro-α-tetralonkalium* (II), C₁₀H₈O₃NK. Lsg. von 4,5 g d,l-Octyl-(2)-nitrat u. 7,3 g α-Tetralon in 70 ccm absol. Ä. in Lsg. von 1 g K in 8 g absol. A. u. 25 ccm absol. Ä. eingetragen, 20 Min. auf 40° erwärmt, 50 ccm Ä. zugefügt, nach 4 Stdn. Nd. abfiltriert, mit Ä.-A. gewaschen u. im Vakuum getrocknet. Gelbes Pulver. — Darst. des Salzes mit d-Octyl-(2)-nitrat ebenso. In absol. A. opt.-inakt.; desgleichen bei 22 u. 0° dargestelltes Salz. Aus dem Rk.-Gemisch zurückgewonnenes d-Octanol-(2) zeigte Kp.₂₀ 86—88°, [α]_D²⁵ = +8,8°, n_D²⁰ = 1,4298. Gleiches Resultat mit dem l-Nitrat u. mit molekularen Mengen. — *β-Nitro-α-tetralon*, C₁₀H₈O₃N. Aus II mit verd. HCl. Aus A., F. 67°. (J. Amer. chem. Soc. 55. 4652—54. Nov. 1933. Urbana [Illin.], Univ.) LINDENBAUM.

Joseph B. Niederl und Edward A. Storch, *Neue Synthese für alkyl- und aryl-substituierte Cumarane.* Die von Vff. ausgearbeitete neue Synthese alkylierter Cumarane besteht in der Kondensation von Allylalkohol mit Phenol oder Kresolen durch Erhitzen in H₂SO₄-haltigem Eg. Das resultierende polymere Prod. wird pyrolyt. zers.; neben den Alkylcumaranen werden geringe Mengen von Isopropenylphenolen erhalten. Z. B. liefern Allylalkohol u. p-Kresol als Hauptprod. 3,5-Dimethylcumaran (I) u. als Nebenprod. 4-Methyl-2-isopropenylphenol (II). Der Rk.-Mechanismus ist ähnlich zu erklären wie für die Bldg. der Isopropenylphenole aus Allylalkohol u. Phenolen unter der Wrkg. von H₂SO₄ in der Kälte (C. 1931. II. 2993. 1933. I. 1768) u. kann durch folgendes Schema wiedergegeben werden:



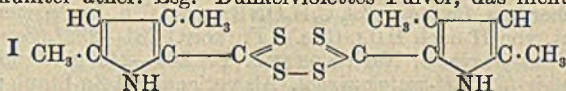
Das früher mit H₂SO₄ bei 0° erhaltene Polymere war in Alkali l. u. lieferte bei der Dest. hauptsächlich II; das jetzt bei höherer Temp. gebildete Polymere war in Alkali unl. u. lieferte bei der Dest. hauptsächlich I. — Die Kondensationen des Allylalkohols mit Phenol, o- u. m-Kresol verliefen ganz analog. — Die Verss. wurden sodann vom Allylalkohol auf den Zimtalkohol ausgedehnt. Obwohl hier auch die Möglichkeit einer β-Addition des H₂SO₄-Restes an die Doppelbindung gegeben war, zeigte sich, daß, wie beim Allylalkohol, α-Addition eintritt. Denn das bei der Kondensation mit Phenol gebildete phenol. Nebenprod. mußte bei α-Addition die Konst. III, bei β-Addition die Konst. IV besitzen. Da es nun mit dem von CLAISEN u. TIETZE (C. 1925. I. 1601) beschriebenen o-[α-Phenylallyl]-phenol (IV) nicht ident. war, kommt ihm die Konst. III zu. Das alkaliunl. Hauptprod. mußte bei α-Addition 3-Benzylcumaran, bei β-Addition 4-Phenylchroman (GREENWOOD u. NIERENSTEIN, C. 1921. I. 622) oder 2-Methyl-3-phenylcumaran (CLAISEN u. TIETZE, l. c.) sein. Es war jedoch mit keiner dieser beiden Verbb. ident. u. muß also wohl 3-Benzylcumaran sein. — Desgleichen war das mit p-Kresol erhaltene phenol. Prod. nicht ident. mit dem o-[α-Phenylallyl]-p-kresol von CLAISEN u. TIETZE u. ist daher das p-Methylderiv. von III. Das Hauptprod. muß 3-Benzyl-5-methylcumaran (α-Addition) sein, denn es erwies sich als verschieden von dem nach dem Verf. von CLAISEN u. TIETZE dargestellten 2,5-Dimethyl-3-phenylcumaran (β-Addition). — Die Kondensationen mit o- u. m-Kresol verliefen ganz analog.



Versuche. Je 1 g-Mol. der Komponenten in 150 ccm Eg. gel., Gemisch von 10 ccm konz. H₂SO₄ u. 100 ccm Eg. zugegeben, 5 Stdn. gekocht, nach Stehen über

Nacht in W. eingerührt, obere Fl. abdekantiert, Prod. mit 5%ig. KOH, h. u. k. W. gewaschen, getrocknet u. zerrieben. Dieses polymere Prod. unter at-Druck dest. (150—350°), aus dem Destillat den phenol. Anteil mit 20%ig. KOH extrahiert, ungel. Cumaran unter at-Druck dest. — Darst. der Bromderiv. mit überschüssigem Br ohne Lösungsm. Br u. HBr an der Luft verdampft, auf Ton abgepreßt, mit etwas CCl₄ gewaschen u. aus diesem umkrystallisiert. — Aus Allylkohol u. Phenol: 1. *o*-Isopropenylphenol (vgl. C. 1933. I. 1768), C₉H₁₀O, Kp. 202—205°, Kp.₅ 60—62°, n_D²⁴ = 1,5414; mit FeCl₃ in A. braun; daraus Hexabrom-*o*-isopropenylphenol (l. c.), C₉H₅OBr₆, F. 85—86°. 2. 3-Methylcumaran, C₉H₁₀O, Kp. 208—212°, D.²⁵ 1,028, n_D²⁵ = 1,5302. — Mit p-Kresol: 1. 4-Methyl-2-isopropenylphenol (II; vgl. l. c.), C₁₀H₁₂O, Kp. 218—222°, n_D²⁴ = 1,5380; mit FeCl₃ violett, dann braun. 2. 3,5-Dimethylcumaran (I; vgl. D. R. P. 501 723; C. 1930. II. 3850), C₁₀H₁₂O, Kp. 228—232°, Kp.₁₁ 103°, D.²⁵ 1,000, n_D²⁵ = 1,5281. — Mit m-Kresol: 1. 5-Methyl-2-isopropenylphenol (l. c.), C₁₀H₁₂O, Kp. 220 bis 224°, n_D²⁵ = 1,5399; mit FeCl₃ grün, dann braun. 2. 3,6-Dimethylcumaran (vgl. obiges Patent), C₁₀H₁₂O, Kp. 250—255°, Kp._{11,5} 99—100°, D.²³ 1,007, n_D²³ = 1,5364. — Mit o-Kresol: 1. 6-Methyl-2-isopropenylphenol, C₁₀H₁₂O, Kp. 212—216°, D.²⁵ 1,012, n_D²⁵ = 1,5390; mit FeCl₃ grün; daraus Pentabrom-6-methyl-2-isopropenylphenol, C₁₀H₅OBr₅, F. 190—191°. 2. 3,7-Dimethylcumaran, C₁₀H₁₂O, Kp. 253—258°, D.²⁵ 0,993, n_D²⁵ = 1,5289. — Aus Zimtalkohol u. Phenol: 1. 3-Phenyl-2-[*o*-oxyphenyl]-propen-(I) (III), C₁₅H₁₄O, Kp. 193—196°, D.²⁵ 0,953, n_D²⁵ = 1,5027; mit FeCl₃ braun. 2. 3-Benzylcumaran, C₁₅H₁₄O, Kp. 308—311°, D.²⁵ 1,061, n_D²⁵ = 1,5760. — Mit p-Kresol: 1. 3-Phenyl-2-[2'-oxy-5'-methylphenyl]-propen-(I), C₁₆H₁₆O, Kp. 208—212°, D.²⁷ 1,000, n_D²⁷ = 1,5314; mit FeCl₃ grün. 2. 3-Benzyl-5-methylcumaran, C₁₆H₁₆O, Kp. 320—325°, D.²⁶ 1,047, n_D²⁶ = 1,5778; daraus 2,3,5,6-Tetrabrom-p-kresol, C₇H₄OBr₄, F. 198—199°. — 2,5-Dimethyl-3-phenylcumaran, C₁₆H₁₆O, Kp. 310—314°, D.²⁹ 1,080, n_D²⁹ = 1,5671. Pentabromderiv., C₁₆H₁₁OBr₅, F. 249°. — Mit m-Kresol: 1. 3-Phenyl-2-[2'-oxy-4'-methylphenyl]-propen-(I), C₁₆H₁₆O, Kp. 207—211°, D.²⁴ 1,033, n_D²⁴ = 1,5299; mit FeCl₃ grün, dann langsam braun. 2. 3-Benzyl-6-methylcumaran, C₁₆H₁₆O, Kp. 322—327°, D.²⁴ 1,080, n_D²⁴ = 1,5836. — Mit o-Kresol: 1. 3-Phenyl-2-[2'-oxy-3'-methylphenyl]-propen-(I), C₁₆H₁₆O, Kp. 212—216°, D.²¹ 0,993, n_D²¹ = 1,5352; mit FeCl₃ braun. 2. 3-Benzyl-7-methylcumaran, C₁₆H₁₆O, Kp. 318—322°, D.²¹ 1,047, n_D²¹ = 1,5860. (J. Amer. chem. Soc. 55. 4549—55. Nov. 1933. New York, Univ.) LINDENBAUM.

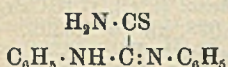
F. Ingrassia, Über Reaktionen mit 2,4-Dimethylmagnesylypyrrol. 3,5-Dimethylpyrrolcarbonsäureäthylester-(2), C₉H₁₃O₂N, durch Erhitzen von 2,4-Dimethylpyrrolmagnesiumsalz mit Chlorameisensäureäthylester in wasserfreiem Ä. auf dem W.-Bad. Das Rk.-Prod. wird mit Eis zers. Gelbliche Krystalle, F. 124°. — Bis-[3,5-dimethylpyrrol-(2)]-sulfon, C₁₂H₁₀O₂N₂S, aus 2,4-Dimethylpyrrolmagnesiumbromid u. Sulfurylchlorid in eisgekühlter äther. Lsg. Dunkelviolette Pulver, das nicht schmilzt u. bei



95° anfängt, sich unter Verbrennung zu zers. — 3,5-Dimethylpyrrolthiocarbonsäure-(2), aus 2,4-Dimethylpyrrolmagnesiumbromid u. CS₂ in wasserfreiem Ä. Das mit Eis zers. Prod. wird nach leichtem Ansäuern mit H₂SO₄ mit NaOH versetzt, um das Na-Salz zu gewinnen, aus dem dann die freie Säure erhalten wird, die sich jedoch sofort oxydiert. Pb-Salz, PbC₁₄H₁₀N₂S₄, gelber Nd. Ag-Salz, AgC₇H₅N₂S₂, ziegelroter Nd. — Disulfid des Bis-[3,5-dimethylthiopyrrols-(2)], C₁₄H₁₀N₂S₄ (I), entsteht durch Oxydation der oben genannten freien Säure u. ist außerdem bereits im äther. Auszug bei der Darst. dieser Säure enthalten. Nach dem Umlösen rote Krystalle, F. 156°. Bei der Einw. von CS₂ u. von Acetylchlorid auf die Magnesiumverb. des 3,5-Dimethylpyrrolcarbonsäureäthylesters-(2) wird das Ausgangsprod. quantitativ unverändert wiedergewonnen. (Gazz. chim. ital. 63. 584—91. 1933. Pavia, Univ.) FIEDLER.

G. Illari, Über durch Reduktion erhaltenes Pyrrolschwarz. Vorl. Mitt. Durch Zufügen einer 65%ig. wss. Ameisensäurelg. zu Pyrrol u. gelindes Erhitzen, bis die Fl. eine dunkelrote Farbe angenommen hat u. das Pyrrol in Lsg. gegangen ist, entsteht nach dem Erkalten u. Zusatz von 20%ig. KOH ein braunes flockiges Pulver, das nach längerem Aufbewahren unl. wird. Die Analyse dieses Pyrrolschwarz deutet auf eine Formel C₂₂H₂₃O₂N₅. Pikrat, C₂₂H₂₃O₂N₅·C₆H₃O₇N₃, rötlichbrauner flockiger Nd. Die Rk. zwischen Ameisensäure u. Pyrrol findet auch, wenn auch langsamer, bei gewöhnlicher Temp. statt. (Gazz. chim. ital. 63. 591—96. 1933. Parma, Univ.) FIEDLER.

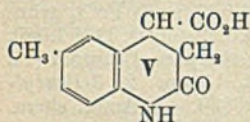
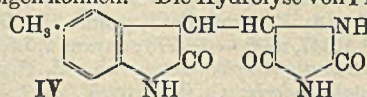
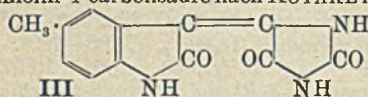
Rin-nosuke Shibata, Minoru Okuyama und Katsuo Okamura, Über die Sandmeyersche Indigosynthese. Vff. haben 10 g *Oxalsäurediphenylamidinthioamid* (nebenst.) mit konz. H_2SO_4 $2\frac{1}{2}$ Stdn. auf 90—95° u. noch 1 Stde. auf 105—110° erhitzt u. 2 Prodd. erhalten: 1. 3,6 g orangefrote Nadeln, F. 200,5°; 2. 0,5 gelbe Blättchen, W. 210—216°. Wurde zum Schluß nur $\frac{1}{2}$ Stde. auf 105—110° erhitzt, so verschoben sich die Ausbeuten auf 1,3 g des 1. u. 5,9 g des 2. Prod. Ersteres erwies sich als *Isatin*, letzteres als *Isatin- β -anil*, $C_{11}H_{10}ON_2$; *Isatin- α -anil* war auch nicht spurenweise entstanden. Wurde aber



ohne sonstige Veränderung die Rk.-Temp. auf 50° erniedrigt, so erhielt man außer den obigen 2 Prodd. noch *Isatin- α -anil*, $C_{14}H_{10}ON_2$, aus PAE. stahlblaue Nadeln, F. 126°, welche durch längeres Kochen mit ca. 50%ig. A. in die andere Form, aus A. gelbe Nadeln, F. 126°, übergingen. Wurde im ganzen 1 Stde. auf 50° erwärmt, so betrug die Ausbeute an α -Anil 3,1 g, u. die anderen Prodd. traten nicht mehr auf. Bei 90° (1 Stde.) wurden aus 5 g Thioamid 2,4 g α -Anil erhalten. Bei 30° trat keine Rk. mehr ein. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 569 B—71 B. Okt. 1933. Sendai, Univ. [Orig.: dtsh.])

LINDENBAUM.

Henry R. Henze und Charles M. Blair, Hydrolyse und Reduktion von Hydantoin-oxindolen. Vff. haben die von KOTAKE (C. 1928. I. 66) einerseits, HILL u. Mitarbeiter (C. 1930. I. 2099) andererseits beschriebene Red. des *Hydantoin- $\Delta^{5,3'}$ -oxindols* (I) zum *Hydantoin-(5,3')-oxindol* (II) u. die Hydrolyse von II mit Baryt nachgeprüft u. die Angaben von HILL als richtig befunden, dagegen die Bldg. einer 2,3-Dioxy-3,4-dihydrochinolin-4-carbonsäure nach KOTAKE nicht bestätigen können. — Die Hydrolyse von I mit



Baryt ergab unerwarteterweise *Oxindol*; außerdem wurde *Oxalsäure* festgestellt. — Sodann wurde 5-Methylisatin mit Hydantoin zu III kondensiert. Dessen Hydrolyse verlief der von I analog u. lieferte 5-Methyloxindol. — III wird durch HJ allein oder auch katalyt. mit PAO_3 zu IV reduziert, welches durch Baryt nicht, wie II, zu einer Chinolin-

carbonsäure, sondern zu 5-Methyloxindol hydrolysiert wird. Als aber III mit HJ in Ggw. von rotem P behandelt wurde, entstand die Säure V.

Versuche. I mit konz. wss. Barytlsg. bis zur beendeten NH_3 -Entw. gekocht, mit W. verd., Ba durch CO_2 , schließlich H_2SO_4 entfernt, Filtrat mit Essigsäure angesäuert u. verdampft. Aus W. Nadeln von *Oxindol*, C_8H_7ON , F. (korr.) 127°. Lieferte mit HNO_3 *Isatoxim*, $C_8H_6O_2N_2$, F. (korr.) 202°. In wss., angesäuerter Lsg. mit KOPPESCHAARSCHER Lsg. *Bromoxindol*, C_8H_6ONBr , aus W. u. A. Prismen, F. (korr.) 220 bis 221°. — Darst. von II nach HILL (l. c.). F. (korr.) 281—282° (Zers.). — *1-Acetylhydantoin- $\Delta^{5,3'}$ -1'-acetyloxindol*. Nach KOTAKE. Bei 240—245° sinternd, F. (korr.) 258° (Zers.). — *Hydantoin-(5,3')-1'-acetyloxindol*. Als vorigem mit Zn-Staub u. Eg. F. (korr.) 248°. Daraus mit verd. $NaOH$ H. — *Hydantoin- $\Delta^{5,3'}$ -5'-methyloxindol* (III), $C_{12}H_9O_3N_3$. Durch 5-std. Erhitzen der Komponenten mit geschm. Na-Acetat in Eg. + etwas Acetanhydrid auf 150°. Rötlichbraun, F. > 310°, unl. außer in Alkalien. — *5-Methyloxindol*, C_9H_9ON . Aus III mit Baryt wie oben. Krystalle, F. (korr.) 175°. — *Hydantoin-(5,3')-5'-methyloxindol* (IV), $C_{12}H_{11}O_3N_3$. III mit HJ (D. 1,7) u. Eg. bis zur Lsg. gekocht, mit Dampf dest., Rückstand in Eis gekühlt, Nd. mit W. u. Aceton gewaschen. Aus W. weiße, seidige Nadeln, F. (korr.) 306—307° (Zers.). — *2-Keto-6-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-4-carbonsäure* (V), $C_{11}H_{11}O_3N$. III mit HJ (D. 1,7) u. rotem P 7 Stdn. auf 150° erhitzt, mit Dampf dest., Filtrat entfärbt u. gekühlt. Aus W. Nadeln, F. (korr.) 219—220°. — *2-Keto-6-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin*. Durch Dest. von V mit Baryt. F. (korr.) 114—115° (vgl. MAYER u. Mitarbeiter, C. 1927. I. 2547). (J. Amer. chem. Soc. 55. 4621—25. Nov. 1933. Austin [Texas], Univ.)

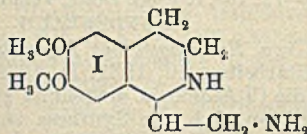
LINDENBAUM.

J. P. Wibaut und G. Tilman, Di-[pyridyl-(2)]-phenylamin und N-[Pyridyl-(2)]-piperidin. Vff. haben das schon von FISCHER (Ber. dtsh. chem. Ges. 32 [1899]. 1297) aus 2-Chlorpyridin u. Anilin dargestellte *Pyridyl-(2)-phenylamin*, $C_{11}H_{10}N_2$, wir folgt glatt erhalten: 1 Mol. 2-Brompyridin u. 2 Moll. Anilin $1\frac{1}{2}$ Stde. gekocht, mit Soda alkalisiert, Anilin mit W.-Dampf entfernt, Rückstand ausgeäthert. Aus A. Platten, F. 105—108°. *Pikrat*, F. 219°. — *Di-[pyridyl-(2)]-phenylamin*, $C_{16}H_{13}N_3$. Je 0,03 g. Mol. des vorigen u. 2-Brompyridin, 15 g Mesitylen u. 1 g Cu-Bronze 11 Stdn. gekocht,

Filtrat mit Soda alkalisiert, flüchtige Prodd. mit W.-Dampf entfernt, Rückstand ausgeäthert, sek. Amin durch Sublimation entfernt. Aus Lg. (Kohle) Nadeln, F. (korr.) 93°, swl. in k. W., nicht bas. — *N*-[*Pyridyl*-(2)]-piperidin, $C_{10}H_{14}N_2$, 0,047 g.-Mol. Piperidin, 0,05 g.-Mol. 2-Brompyridin u. 8 g Pyridin im Rohr 10 Stdn. auf 145° erhitzt, vom Piperidinhydrobromid filtriert, mit Soda alkalisiert u. mit Dampf dest. Destillat ausgeäthert, Ä.-Rückstand unter 0,06 mm fraktioniert. Bei 85° ging die neue Base über. $n_D = 1,5712$. In äth. Lsg. das *Pikrat*, $C_{16}H_{17}O_7N_5$, aus wss. Ä. gelbe Nadeln, F. 137,5 bis 138,5°. Ähnlich das *Pikrolonat*, $C_{20}H_{22}O_5N_6$, aus Ä. gelbe Nadeln, F. 168°. Aus dem Pikrat wurde sodann die reine Base erhalten u. unter ca. 0,1 mm dest. Dieselbe ist isomer mit dem Anabasin von ORECHOW u. MENSCHIKOW (C. 1932. I. 1667 u. früher); vgl. auch EHRENSTEIN (C. 1932. I. 3447). (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 52 ([4] 14). 987—90. 15/11. 1933. Amsterdam, Univ.) LINDENBAUM.

H. J. Harwood und **T. B. Johnson**, *Isochinolinderivate*. II. *Synthese des 1-Amino-methyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin*s. (I. vgl. C. 1933. II. 710.) Es wurde die pharmakolog. vielleicht interessante Verb. der Überschrift (I) synthetisiert, ausgehend vom Phthalylglycin, nachdem Verss., von einfacheren Verb. aus den Isochinolinring zu schließen, vergeblich geblieben waren.

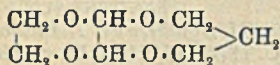
Versuche. *Phthalylglycin*, F. 191—192,5°, nach DRECHSEL, J. prakt. Chem. [2] 27 [1833]. 418. — Chlorid daraus mit $SOCl_2$, Kp. 172—174°; gibt mit β -Phenyläthylamin u. 10%ig. NaOH das *N*-(β -Phenyläthyl)- α -phthalimidoacetamid, $C_{18}H_{16}O_3N_2$; 91% Ausbeute. Kein Ringschluß mit $POCl_3$ in Toluol; mit P_2O_5 in Xylol wurden geringe Mengen bas. Prodd. erhalten. — *N*(3,4-Dimethoxyphenyläthyl)- α -phthalimidoacetamid, $C_{20}H_{20}O_5N_2$, aus Phthalylglycylchlorid, Homoveratrylamin u. 6%ig. Na_2CO_3 -Lsg. 72% Ausbeute.



Gibt mit $POCl_3$ in kochendem Toluol zu 87% *1-Phthalimidomethyl-6,7-dimethoxy-3,4-dihydroisochinolin*, durch Verdünnen mit PAe. u. Eingießen des Nd. in h. W. kamen gelbe Krystalle eines „Phosphats“ von nicht bekannter Zus. NH_3 fällte die Base, die in alkoh. H_2SO_4 mit Ä. das Sulfat $C_{20}H_{18}N_2O_4 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$ gab. F. aus A. 229—231°. PtO_2/H_2 reduzierten das „Phosphat“ zum *Tetrahydroisochinolinderiv.*, F. aus A. 244 bis 245° (Aufschäumen); Behandeln in w. A. mit Hydrazinhydrat, Zugabe von HCl, Abtrennen von der Phthalsäure, Eindampfen u. Alkalizugabe führte zu einem Öl, das mit 50%ig. Schwefelsäure u. A. das Sulfat des *1-Anilinomethyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin*s, $C_{12}H_{18}N_2O_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2 H_2O$ (I), gab. F. aus verd. A. 274—275° (Aufschäumen). — Aus Homoveratrylamin u. Triazoacetylchlorid in n. NaOH bei 0° wurde in 80% Ausbeute das *N*-(3,4-Dimethoxyphenyläthyl)- α -triazooacetamid erhalten; alle Ringschlußverss. mißlingen. PtO_2/H_2 in A. reduzierten zum α -Amino-*N*-(3,4-dimethoxyphenyläthyl)-acetamidhydrochlorid; auch hier waren Ringschlußverss. erfolglos. (J. Amer. chem. Soc. 55. 4178—80. Okt. 1933. Yale Univ.) KRÖHNKE.

E. Fourneau, **P. Maderni** und **Y. de Lestrang**, *Vom Cumaran und Benzodioxan abgeleitete heterocyclische Basen*. Aus o-Allylanisol u. Br in Bzl. bei 0° wurde *1-[o-Methoxyphenyl]-2,3-dibrompropan*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, erhalten, Kp. 0,4—0,5 128 bis 131°. Dieses wurde in Bzl. mit $(CH_3)_2NH$ 6 Tage stehen gelassen u. lieferte ein Basengemisch von Kp. 22 140—165°, dessen Hydrochloride fraktioniert kristallisiert wurden. Erhalten: 1. Zwei stereoisomere *1-[o-Methoxyphenyl]-3-[dimethylamino]-propen-(1)-hydrochloride*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, HCl, aus Aceton, FF. 134 u. 153°. 2. *1-[o-Methoxyphenyl]-2,3-di-[dimethylamino]-propandihydrochlorid*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, 2 HCl, F. 226—227°. — 2-[*Oxymethyl*]-benzodioxan. Aus je 1 Mol. Brenzcatechin, Epichlorhydrin u. KOH. Kp. 17 160°, F. 96°. — 2-[*Chloromethyl*]-benzodioxan. Aus vorigem mit $SOCl_2$ in Ggw. von Pyridin. Kp. 14 132°. — 2-[*Diäthylaminomethyl*]-benzodioxan, $C_{13}H_{19}O_2N$. Aus vorigem mit 3 Moll. $(C_2H_5)_2NH$ bei 140—150° (12 Stdn.). Kp. 13 160°. Hydrochlorid, aus Aceton, F. 125—127°. — 2-[*Methylaminomethyl*]-benzodioxan, $C_{10}H_{13}O_2N$. Mit $CH_3 \cdot NH_2$. Kp. 17 105°. — 1-[*o-Acetoxyphenyl*]-2,3-dibrompropan. Aus o-Allylphenylacetat u. Br in Bzl. bei —5° (vgl. ADAMS u. RINDFUSS, J. Amer. chem. Soc. 41 [1919]. 648). — 2-[*Brommethyl*]-cumaran. Aus vorigem mit C_6H_5ONa (l. c.). Kp. 15 135—136°. — 2-[*Dimethylaminomethyl*]-cumaran, $C_{11}H_{15}ON$. Aus vorigem mit 3 Moll. $(CH_3)_2NH$ in Bzl. bei 130—140° (12 Stdn.). Kp. 10 134—135°. Hydrochlorid, aus Aceton, F. 191—192°. — 2-[*Diäthylaminomethyl*]-cumaran, $C_{13}H_{19}ON$, Kp. 15 151,5°. Oxalat, F. 123°. (J. Pharm. Chim. [8] 18 [125]. 185—91. 1933. Paris, Inst. PASTEUR.) LINDENBAUM.

J. Böseken, F. Tellegen und P. Maltha, *Derivate des Dioxans*. IV. (III. vgl. C. 1933. I. 3080.) Die Darst. des 2,3-Dichlor-1,4-dioxans wurde gegen früher (C. 1931. II. 1862) verbessert. Es wurde bei nicht über 90° chloriert, dann zur Entfernung des HCl einen ganzen Tag Luft durchgeleitet. Die Verwendung von Pyridin ist zu vermeiden. Nach Fraktionierung mit Kolonne krystallisierte das Prod. im Eisschrank. F. 28—30°. — 40 g Dichlordioxan u. 25 g Trimethylenglykol wurden in 80 ccm Bzl. bis zur beendeten HCl-Entw. gekocht, Bzl. abdest. Rückstand krystallisierte teilweise; fl. Teil wurde im Hochvakuum dest. u. lieferte dann weitere Krystalle. Durch wiederholte Krystallisation aus Ä. wurde das Rk.-Prod. in 2 Fraktionen von FF. 157—158 u. 109,5—111° zerlegt. Beider Analysen u. Mol.-Gew.-Bestst. entsprachen einem 5,9-Dioxatrimethylen-1,4-dioxacyclohexan oder einem Trimethylenäther des 2,3-Dioxy-1,4-dioxans (nebenst.), C₇H₁₂O₄. Die Isomerie beruht zweifellos auf den beiden H-Atomen, welche an den beiden Ringen gemeinsamen C-Atomen haften. Wenn das hochschm. Isomere einige Zeit über den F. erhitzt



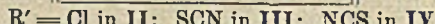
wird, so schm. es über ein Temp.-Intervall; durch Umkrystallisieren der so gebildeten Substanz aus Ä. wird das Ausgangsprod. mit fast scharfem F. zurückerhalten. Die Erscheinung entspricht eher der Umwandlung einer trans-Form in eine andere trans-Form oder einer cis-Form in eine andere cis-Form als einer cis- in eine trans-Form oder umgekehrt. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 52 ([4] 14). 1067—72. 15/11. 1933. Delft, Techn. Hochsch.)

LINDENBAUM.

Robert Christ und R. K. Summerbell, *Synthese von Homologen des Dioxans*. (Vgl. C. 1932. II. 2971.) In dem nach BÖESEKEN u. Mitarbeitern (C. 1931. II. 1862) leicht zugänglichen 2,3-Dichlordioxan (I) befinden sich die Cl-Atome in α-Stellung zu den O-Atomen u. sollten daher mit RMgX-Verbb. reagieren, d. h. die Synthese von Dioxanhomologen ermöglichen. Dies ist auch der Fall, wie die Darst. der folgenden Verb. zeigt. — 2,3-Diphenyldioxan, C₁₆H₁₆O₂. Äth. Lsg. von I langsam in äth. C₂H₅MgBr-Lsg. eingetragen, mit W. u. verd. H₂SO₄ bei 0° zers., Rohprod. im Vakuum dest. Aus P.Ae., F. 49°. Konst.-Beweis durch längeres Chlorieren bei 125° u. Hydrolysieren des nicht isolierten symm. Tetrachlorderiv. durch Kochen mit W. Erhalten Benzil (F. 95°) u. Glyoxal (Phenylosazon, F. 167—168°). — Sodann wurden 100 g I 20 Stdn. bei 115° chloriert u. das Prod. fraktioniert. Erhalten 52 g I u. 38 g unsymm. Tetrachlordioxan, Kp.₁₁₋₁₂ 93—95° (vgl. BUTLER u. CRETCHER, C. 1932. II. 1631). Die letzten Fraktionen krystallisierten u. lieferten durch fraktionierte Krystallisation aus P.Ae. 15 g symm. Tetrachlordioxan, Nadeln, F. 143° (vgl. l. c.), u. bei weiterer sehr langsamer Krystallisation ca. 4 g eines neuen symm. Tetrachlordioxans, C₆H₄O₂Cl₄, große, flache, leicht herauslesbare Krystalle, F. 70°. Dessen Hydrolyse mit W. im Rohr ergab 2 Moll. Glyoxal als p-Nitrophenylosazon. (J. Amer. chem. Soc. 55. 4547—48. Nov. 1933. Evanston [Illin.], Univ.)

LINDENBAUM.

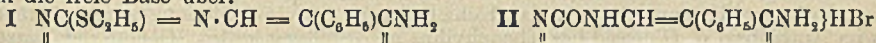
Yuoh-Fong Chi und Yu-Lin Tien, *Untersuchungen über Pyrimidine*. Die molekulare Umlagerung des 2-Äthylmercapto-5-phenyl-6-thiocyanopyrimidins. (Vgl. CHI, C. 1932. II. 1180, u. frühere Arbeiten von WHEELER, JOHNSON u. CH.) Die Einw. von 2-Äthylmercapto-5-phenyl-6-chlorpyrimidin (II) auf Thiocyanate führt glatt zum Thiocyanat III, dessen n. Struktur aus seinem Übergang mit einer Thioisäure in 2-Äthylmercapto-5-phenyl-6-thiopyrimidin (V) hervorgeht. Die Stabilität von III wird durch bestimmte Reagenzien stark beeinflusst; Umlagerung zum entsprechenden Isothiocyanat IV kann leicht bei Tempp. weit unter dem Kp. von III durchgeführt werden.



Versuche. 2-Äthylmercapto-5-phenyluracil, C₁₂H₁₂ON₂S (I), aus Na-Formyl-essigester u. Pseudoäthylthioharnstoffhydrobromid durch langsame Zugabe von NaOH in W., Stehenlassen u. Ansäuern. F. aus 95%ig. A. 153—154°; l. in h. W. u. A. — 2-Äthylmercapto-5-phenyl-6-chlorpyrimidin, C₁₂H₁₁N₂SCl (II). Aus I u. POCl₃ bei 130 bis 140° in 9 Stdn., Abdestillieren des POCl₃, Zersetzen mit Eis, Ausziehen mit Ä. Kp. 175° (Orig.: 72 mm. D. Ref.), Kp.₁₀ 218°, Kp.₂₀ 231—232°; F. 38—39°. Ausbeute 70%. Unl. in W., ll. in A., Bzl., P.Ae. — 2-Äthylmercapto-5-phenyl-6-thiocyanopyrimidin, C₁₃H₁₁N₃S₂ (III), aus II durch Kochen mit KSCN in A. oder Bzl. 97% Ausbeute an farblosen Nadeln; F. aus Bzl.-Lg. 1:1 90°, Kp.₂ 215°; unl. in Alkali, l. in Bzl., Toluol, Xylol, ll. in h. A., unl. in P.Ae. — Die Struktur als Thiocyanat ergibt sich aus der Tatsache, daß 1. konz. NH₃ keinen Harnstoff gibt, 2. h. A. nicht in Thiourethan überführt,

u. 3. Thioessigsäure das Thiopyrimidin gibt (beim Erhitzen mit III auf dem W.-Bad in 6—8 Stdn.): 2-Äthylmercapto-5-phenyl-6-thiopyrimidin, $C_{12}H_{12}N_2S_2$ (V), aus A. gelbe Tafeln vom F. 171°. — V entstand auch aus dem entsprechenden Chlorpyrimidin mit frischem NaSH in A. bei 2-std. Kochen. F. u. Misch.-F. 171°. — Die Umlagerung von III in 2-Äthylmercapto-5-phenyl-6-isothiocyanpyrimidin, $C_{13}H_{11}N_3S$ (IV), wurde bewirkt durch 30-std. Erhitzen in Xylol (rote Lsg.!), Ausziehen mit PÄe.: 70% Ausbeute an farblosen Nadeln, F. aus PÄe. 84—85°; färbt sich beim Stehen. — Strukturbeweis für IV: 1. Überführung in 2-Äthylmercapto-5-phenyl-6-thioharnstoffpyrimidin, $C_{13}H_{14}N_4S_2$, durch konz. NH_3 ; farblose Nadeln aus Essigester, F. 204°. 2. Anilin gibt 2-Äthylmercapto-5-phenyl-6-phenylthioharnstoffpyrimidin, $C_{16}H_{18}N_4S_2$, gelbe Nadeln aus Bzl.-Lg., F. 149°. 3. Kurzes Erhitzen mit A. führte IV in das 6-Thioäthylurethanpyrimidin, $C_{15}H_{17}ON_3S_2$, über; Nadeln, F. aus A. 85—85,5°; entsprechend mit Methylalkohol kam das 6-Thiomethylurethanpyrimidin, $C_{14}H_{15}ON_3S_2$, Nadeln vom F. 79—80°. — III kann ohne Umlagerung unter vermindertem Druck dest. werden, auch 3-std. Erhitzen auf 120° gibt keine Spur von IV; 10-std. Erhitzen in Xylol veränderte nicht, wohl aber 30-std. Erhitzen in Xylol unter Rückfluß. — A. führt erst bei 140° in 2 Stdn. Umlagerung herbei unter Bldg. des beschriebenen Thiourethans vom F. 85°. (J. Amer. chem. Soc. 55. 4181—84. Okt. 1933. Chekiang, China, Univ.) KRÖHNKE.

Yuoh-Fong Chi und Yu-Lin Tien, Untersuchungen über Pyrimidine. Synthese des 5-Phenylcytosins. 2-Äthylmercapto-5-phenyl-6-chlorpyrimidin (vgl. vorst. Ref.) reagiert mit NH_3 in A. bei 150° glatt zu 2-Äthylmercapto-5-phenyl-6-aminopyrimidin (I), das mit HBr Äthylmercaptan u. das Hydrobromid des 5-Phenylcytosins (II) liefert; NH_3 führt in die freie Base über.



Versuche. 2-Äthylmercapto-5-phenyl-6-aminopyrimidin, $C_{12}H_{13}N_3S$ (I), wie erwähnt erhalten (4-std. Erhitzen); Filtrieren, Verdampfen, Ausziehen mit h. Bzl. u. Verdünnen mit PÄe.: rhomb. Krystalle. F. (aus Bzl.-PÄe.) 87—88°. — 15-std. Erhitzen mit konz. HBr führte zum Hydrobromid des 5-Phenylcytosins, $C_{10}H_{10}ON_3Br$ (II). Lange Nadeln aus W. Sintern bei 270°, F. (Zers.) 280—281°. Mit wss. NH_3 kam das freie 5-Phenylcytosin, $C_{10}H_9ON_3$, Nadeln aus W., rhomb. Prismen aus 95%ig. A. F. > 300°, unl. in k. NH_3 , l. in NaOH-Lsg. Hydrochlorid $C_{10}H_{10}ON_3Cl$, Nadeln aus W., Sintern bei 270°, F. 277—278°. (J. Amer. chem. Soc. 55. 4185—86. Okt. 1933. Chekiang, China, Univ.) KRÖHNKE.

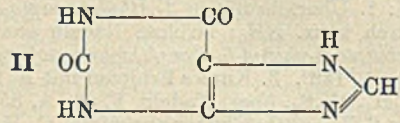
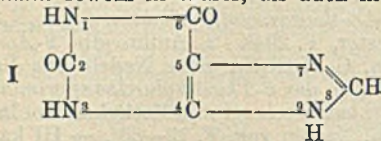
Milton T. Bush und John R. Johnson, Arsenderivate des Phenobarbitals (Phenyl-äthylbarbitursäure). 5-Aminophenyl- u. 5-Nitroaminophenyl-5-äthylbarbitursäure (dargestellt aus den Nitroverb. (vgl. C. 1930. I. 2098) wurden mit Hilfe der BARTSchen Rk. in 5-Arsonophenyl- u. 5-Nitroarsonophenyl-5-äthylbarbitursäure verwandelt. Durch Red. mit unterphosphoriger Säure wurden die entsprechenden Arsenoverbb. erhalten. — Durch Oxydation von 5-Nitrophenyl-5-äthylbarbitursäure entsteht m-Nitrobenzoesäure (Beweis der Metastellung der Nitrogruppe). Aus 5-Aminophenyl-5-äthylbarbitursäure erhält man durch Nitrierung (vgl. l. c.) u. Eliminierung der Aminogruppe eine isomere 5-Nitrophenyl-5-äthylbarbitursäure, F. 327—330°. (J. Amer. chem. Soc. 55. 3894—95. 1933. Ithaca, New York, Cornell Univ. Baker Lab. of Chem.) KALTSCHMITT.

Mary M. Rising und Alan Pierce, Die Nitrierung von Phenobarbital (Phenyl-äthylbarbitursäure). (Vgl. C. 1933. II. 1686.) Es wird die Metastellung der Nitrogruppe in der 5-Nitrophenyl-5-äthylbarbitursäure bewiesen. (Vgl. BUSH u. JOHNSON, vorst. Ref.) (J. Amer. chem. Soc. 55. 3895—96. 1933. Chicago, Ill., The Univ. of Chicago, GEORGE HERBERT JONES Chem. Lab.) KALTSCHMITT.

Arthur W. Dox, Homodesoxyveronal und einige seiner Homologen. Homodesoxyveronal, das siebengliedrige heterocycl. Homologe des Desoxyveronals, wurde durch längeres Erhitzen molekularer Mengen Diäthylmalonsäureäthylester mit Äthylendiamin auf 100—110° dargestellt. Als Kondensationsmittel diente Natriumäthylat. — Das Dibutyl- u. das Äthylhexylderiv. wurde auf dieselbe Weise erhalten. — Monoalkylmalonsäureester mit Äthylendiamin kondensiert ergibt Prodd., die ihrer Summenformel nach den siebengliedrigen Homodesoxybarbitursäuren entsprechen. Die Kondensationsprodd. sind amorph u. kolloider Natur u. haben wahrscheinlich polymere Struktur. (J. Amer. chem. Soc. 55. 3871—73. 1933. Detroit, Michigan, Contribution Nr. 471. From the Research Labor. of Parke, Davis and Comp.) KALTSCHMITT.

J. M. Gulland und E. R. Holiday, Spektralabsorption methylierter Xanthine und Konstitution der Purinnucleoside. Unters. der Ultraviolettabsorption von Xanthin

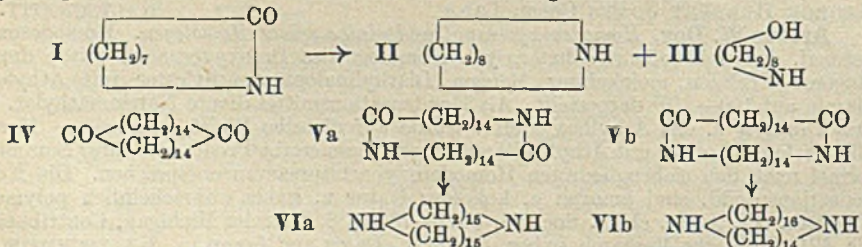
u. einigen *Methylxanthin*en deutet darauf hin, daß hierdurch zwischen Derivv. von Xanthin (*Isoxanthin*), die in 7- oder 9-Stellung substituiert sind, entschieden werden kann, so daß das Kohlehydratradikal in natürlichen u. synthet. Puringlucosiden der einen oder anderen Stellung zugeordnet werden kann. *Xanthin*, 1-, 8- u. 9-*Monomethylxanthin*, 3,9-*Dimethylxanthin* u. 1,3,9-*Trimethylxanthin* zeigen in alkal. Lsg. 2 Banden, während 3- u. 7-*Monomethylxanthin*, 1,3-, 1,7- u. 3,7-*Dimethylxanthin* u. 1,3,7-*Trimethylxanthin* sowohl in saurer, als auch in alkal. Lsg. nur eine Bande zeigen. Demnach



verhindert CH_3 in 7-Stellung das Auftreten der 2. Bande. Vergleich der Spektren methylierter Purine mit solchen, in denen der H der Iminogruppe des Glyoxalinrings unsubstituiert ist, zeigt, daß im 3-*Methylxanthin* u. im *Theophyllin* dieser H in 7-Stellung sitzt, während Xanthin u. 1- u. 8-Methylxanthin den H in 9-Stellung gebunden enthalten. Demnach kommt Xanthin Formel I u. Isoxanthin II zu. *Xanthosin*, aus Guanosin der Hefenucleinsäure, zeigt in alkal. Lsg. 2 Banden, deren Maxima bei der gleichen Wellenlänge wie die von 9-Methylxanthin liegen, während *Theophyllin-d-glucosid* (FISCHER u. HELFERICH, Ber. dtsch. chem. Ges. 47 [1914]. 210) u. *Theophyllin-l-arabinosid* (PRYDE u. WILLIAMS, C. 1933. II. 1034) nur eine Bande zeigen. Ihre Absorptionskurve ist mit der von Kaffein ident. Es scheint demnach, daß im Xanthosin aus Hefenucleinsäure das Kohlehydratradikal in 9-Stellung sitzt, während es im Arabinosid u. Glucosid des Theophyllins in 7-Stellung haftet. Gemäß der Darst. synthet. Glucoside durch Einw. der acetylierten Bromzucker auf das Ag-Salz des Purins, stimmt die Annahme, daß die Kohlehydratgruppen in 7-Stellung haften, mit der Umwandlung von Ag-Theophyllin in Kaffein durch Methylhalogenide überein. (Nature, London 132. 782. 18/11. 1933. London, The Lister Inst., Biochem. Departm. and The London Hospital, Medical Unit.)

CORTE.

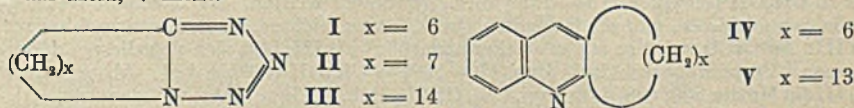
L. Ruzicka, M. W. Goldberg, M. Hürbin und H. A. Boekenoogen, *Vielgliedrige heterocyclische Verbindungen. I. Das Cyclooctamethylenimin, das Cyclopentadecamethylenimin, das Cyclohexadecamethylenimin und das Dicyclopentadecamethylenimin*. Red. von Cyclooctanonisoxim (I) mit Na u. A. gibt Cyclooctamethylenimin (II) in 10⁰/₁₀g. Ausbeute neben 1-Amino-octan-8-ol (III). Die Imine sind den KW-stoffen ähnlicher als die Ketone, sie weisen in der Gegend des 9-Ringes im Gegensatz zu den Ketonen noch einen Anstieg der Dichte auf: KW-stoff: 8-Ring, D.²⁰ 0,830; 10-Ring, D.²⁰ 0,858; Keton: 8-Ring, D.²⁰ 0,959; 9-Ring, D.²⁰ 0,956; 10-Ring, D.²⁰ 0,965; Imin: 8-Ring, D.²⁰ 0,867; 9-Ring, D.²⁰ 0,890. Die Isoxime werden erhalten durch BECKMANNsche Umlagerung der Oxime oder aus den Ketonen mit Stickstoffwasserstoffsäure nach SCHMIDT (C. 1924. I. 2603). Die aus den Isoximen in guter Ausbeute entstehenden Thioisoxime (mit P₂S₅) geben bei der Red. mit Na in essigsaurer-alkoh. Lsg. oder bei der elektrolyt. Red. nach TAFEL in bis 85⁰/₁₀g. Ausbeute die cycl. Imine. So wurden Cyclopentadecamethylenimin u. Cyclohexadecamethylenimin gewonnen. Cyclotriakontan-1,16-dion (IV) gibt über das Dioxim durch BECKMANNsche Umlagerung ein Diisoxim, dem zwei Formeln (Va oder Vb) entsprechen können; ebenso können dem cycl. Imin, das durch Red. des Dithioisoxims mit Na u. Amylalkohol + Eg. dargestellt wurde, die Formeln VIa oder VIb zugeordnet werden.



Versuche. *Cyclooctanonisoxim*: Durch BECKMANNsche Umlagerung des Oxims oder aus Cyclooctanon mit N₃H. Kp.₁₄ 164–166°, Kp._{0,7} 119–122°. F. 72

bis 73°. Ausbeute 85—90%. D_4^{25} 0,9981; D_4^{73} 1,0087; $n_D^{73} = 1,4889$; $M_D = 40,37$. — *Cyclooctanonthioisoxim*: Aus dem vorigen mit P_2S_5 in Xylol. Aus Bzn. farblose Nadelchen, F. 89°. — *Cyclooctamethylenimin*: Aus dem vorigen mit Na in essigsaurer Lsg. oder besser elektrolyt. nach TAFEL. $Kp_{17} = 69^\circ$, $D_4^{20} = 0,8905$; $n_D^{20} = 1,4771$; $M_D = 40,36$. *Pikrat*: Aus W. oder wss. Methanol F. 148—149°. *Chlorhydrat*: Aus dem Isoxim mit Na u. A., Versetzen des Wasserdampfdestillats mit HCl. Aus Aceton farblose Nadelchen. F. 153—155°. — *1-Amino-octan-8-ol*: Aus dem Rückstand der Dest. der Red.-Prodd. des Isoxims. $Kp_{14} 140—150^\circ$. F. 45°. *8-Oxyoctylharnstoff*: Aus dem vorigen mit KOCN. Feine Nadelchen aus Essigester. F. 94°. α -(8-Oxyoctyl)- α' -phenylharnstoff: Aus dem Aminooctanol mit Phenylisocyanat. Aus A. Krystall. F. 147—148°. — *Cyclopentadecanonisoxim*: Aus dem Oxim nach BECKMANN, $Kp_{0,2} 170^\circ$. Krystalle aus Aceton. F. 133—134°. Ausbeute 90%. — *Cyclopentadecanonthioisoxim*: Aus dem vorigen mit P_2S_5 in Xylol. Aus Bzn. Krystalle, F. 103—104°. Ausbeute 60%. — *Cyclopentadecamethylenimin*: Aus dem folgenden mit NaOH. $Kp_{0,05} 112—114^\circ$. Aus wss. Aceton Krystalle, F. 48—49°. *Chlorhydrat*: Aus dem Thioisoxim mit Na in alkoh., essigsaurer Lsg. Aus Essigester Krystalle. F. 170—173° (Sintern bei 165°). *Acetat*: F. ca. 60—80°. *Pikronolat*: Aus A. F. 221—222° (Zers.). — *Cyclohexadecanonisoxim*: Aus dem Keton mit N_3H in Bzl. $Kp_{0,1} 171—178^\circ$. Aus Aceton Krystalle. F. 125—126°. — *Cyclohexadecanonthioisoxim*: Aus dem vorigen mit P_2S_5 in Xylol. Aus Bzn. F. 104—105°. 85% Ausbeute. — *Cyclohexadecamethylenimin*: Durch elektrolyt. Red. des vorigen in alkoh.-schwefelsaurer Lsg. $Kp_{12} 126$ bis 130°. Aus dem Tartrat mit NaOH $Kp_{0,2} 126—127^\circ$. Aus wss. Aceton Krystalle. F. 58—59°. *Pikronolat*: Gelbe Nadelchen aus A. F. 208—210°. *Tartrat*: Aus Methanol mit Aceton F. 154°. — *Diisoxim des Cyclotriacontan-1,16-dions*. Aus dem Oxim nach BECKMANN. Aus A. F. 178—179°. 85% Ausbeute. *Dithioisoxim*: Aus dem vorigen nach KINDLER (C. 1924. I. 2633). Aus Aceton F. 177°. Ausbeute 40—60%. — *Cyclo-dipentamethylen-diimin*: Red. des vorigen mit Na in Amylalkohol u. Eg. *Dichlorhydrat*: Aus Methanol mit Aceton. Zers. ohne F. oberhalb 260°. *Diacetat*: Aus Essigester Krystalle, F. ca. 120°. *Freies Diimin*: $Kp_{0,15} 260^\circ$. Aus wss. Aceton Krystalle, F. 62—63°. (Helv. chim. Acta 16. 1323—34. 1/12. 1933. Zürich, Techn. Hochsch.) HEIMHOLD.

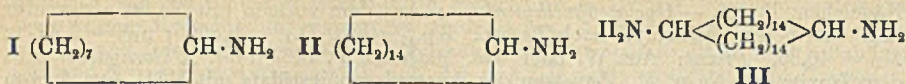
L. Ruzicka, M. W. Goldberg und W. Hürbin, *Vielgliedrige heterocyclische Verbindungen*. II. *4,5-Cyclopolymethylen-tetrazole und 2,3-Cyclopolymethylenchinoline*. (I. vgl. vorst. Ref.) Nach der Methode von SCHMIDT (C. 1924. I. 2603) wurden aus Cycloheptanon, Cyclooctanon u. Cyclopentadecanon mit überschüssiger Stickstoffwasserstoffsäure die entsprechenden 4,5-Polymethylen-tetrazole dargestellt (Formeln I bis III). I u. II waren dem Cardizol (4,5-Cyclopentamethylen-tetrazol) in ihrer physiol. Wrkg. ähnlich, III dagegen war wenig wirksam. — Analog der Methode von BORSCHÉ (Ber. dtsh. chem. Ges. 41 [1908]. 2206) wurden o-Aminobenzaldehyd mit Cyclooctanon u. Cyclopentadecanon zu den Prodd. IV u. V, 2,3-Cyclohexamethylenchinolin u. 2,3-Cyclotridecamethylenchinolin, kondensiert. IV hat deutliche physiol. Wrkg. auf das Herz, V nicht.



Versuche. *4,5-Cyclohexamethylen-tetrazol*: Aus Cycloheptanon u. N_3H in Bzl. mit konz. H_2SO_4 . $Kp_{0,1} 135—140^\circ$. Krystalle aus Bzn. F. 66—68°. — *4,5-Cycloheptamethylen-tetrazol*: Wie der vorige aus Cyclooctanon. $Kp_{0,03} 130—140^\circ$. — *4,5-Cyclotradecamethylen-tetrazol*: Aus Cyclopentadecanon in der üblichen Weise. $Kp_{0,1} 180—185^\circ$. Krystalle aus Bzn. F. 97—98°. — *2,3-Cyclohexamethylenchinolin*: Durch alkal. Kondensation von Cyclooctanon u. o-Aminobenzaldehyd. $Kp_{0,1} 130$ bis 135°. *Chlorhydrat*: Aus Methanol-Essigester, F. 200—202°. *Pikrat*: Aus Methanol F. 212°. — *2,3-Cyclotridecamethylenchinolin*: Darst. aus Cyclopentadecanon auf dem oben angegebenen Wege. $Kp_{0,15} 200—205^\circ$. *Pikrat*: Aus A. F. 169—171°. (Helv. chim. Acta 16. 1335—39. 1/12. 1933. Zürich, Techn. Hochschule.) HEIMHOLD.

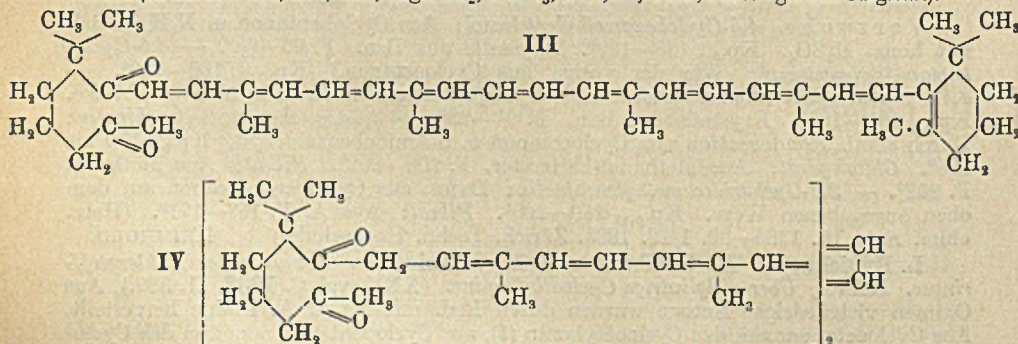
L. Ruzicka, M. W. Goldberg und M. Hürbin, *Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes*. XXVI. Über vielgliedrige Cycloalkylamine. (XXV. vgl. C. 1933. II. 369.) Aus Oximen vielgliedriger Ketone wurden durch Red. mit Na u. A. Amine hergestellt. Aus Cyclooctanonoxim das Cyclooctylamin (I), aus Cyclopentadecanonoxim das Cyclo-

pentadecylamin (II) u. aus dem Dioxim des Cyclotriakontan-1,16-dions das 1,16-Diaminocyclotriakontan (III). II zeigt starke Wrkg. auf das isolierte Froeschherz.



Versuche. *Cyclooctanonoxim*: $K_{p,14}$ 128—129°. F. ca. 33°. D_{20}^{23} 1,0226; D_{20}^{35} 0,9751; $n_D^{21} = 1,5074$; $n_D^{00,5} = 1,4792$. $M_D^{20} = 41,05$; $M_D^{80} = 41,22$; ber. $M_D = 41,42$. — *Cyclooctylamin* (I): Aus dem folgenden. $K_{p,10}$ ca. 80. *Chlorhydrat*: Aus dem Wasserdampfdestillat der Red. des entsprechenden Oxims mit Na u. A. durch HCl. Glänzende Blättchen aus Essigester, F. 244—245°. *Harnstoffverb.*: Aus dem vorigen mit KO-CN. Aus W. + wenig A. Blättchen. F. 179—180° (korr.). — *Cyclopentadecanonoxim* (*Exaltanonoxim*): Aus wss. Methanol F. 75—76°. D_{20}^{80} 0,9273; $n_D^{80} = 1,4830$; $M_D = 73,66$; ber. 73,75. — *Cyclopentadecylamin* (II): Aus dem vorigen. *Chlorhydrat*: Sublimiert teilweise gegen 300°. *Acetat*: Aus dem vorigen mit Na-Acetat in A. Zu Büscheln angeordnete Nadeln aus Essigester, F. 137,5—138° (Sintern bei 135°). *Harnstoffverb.*: Aus wss. A. F. 165°. — *Dioxim des Cyclotriakontan-1,16-dions*: Aus A. Krystalle, F. 141—142°. — *1,16-Diaminocyclotriakontan* (III): Aus dem vorigen mit Na in Amylalkohol. *Dichlorhydrat*: F. ca. 240° (Zers.). *Acetat*: Aus der alkoh. Lsg. des Diamins mit Eg. Aus A. Krystalle, F. 178—179° nach vorherigem Sintern. (Helv. chim. Acta 16. 1339—42. 1/12. 1933. Zürich, Techn. Hochschule.) HEIMHOLD.

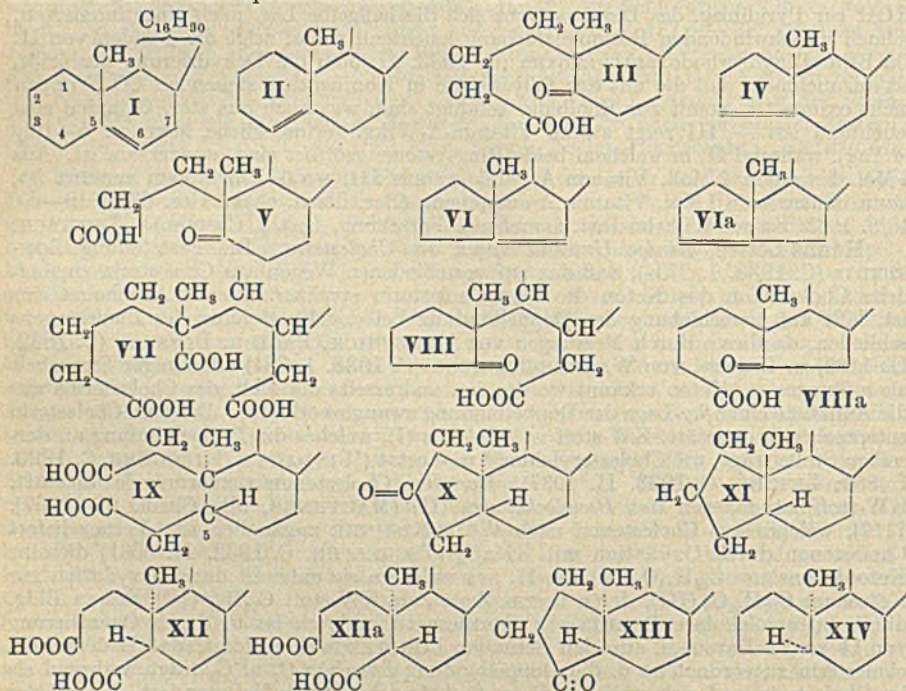
Richard Kuhn und Hans Brockmann, *Semi- β -carotinon*; ein Verfahren zur Ausführung chemischer Reaktionen. Die Einw. von sehr verd. CrO_3 auf β -Carotin (I) führt u. a. zum Tetraketon $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_4$ (β -Carotinon) (II), das offenbar durch oxydative Aufspaltung der beiden endständigen, den Ringsystemen von I angehörenden Doppelbindungen entsteht (C. 1932. II. 71). Um nur den einen C-Ring zu sprengen, muß ein Überschuß von CrO_3 sorgfältig vermieden werden. Das Prinzip (vgl. dazu ZIEGLER, OHLINGER u. EBERLE, C. 1934. I. 372), wonach Vff. dies erreicht u. das Diketone $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_2$ (*Semi- β -carotinon*) (III) erhalten haben, dürfte sich noch bei vielen anderen chem. Umsetzungen bewähren. Es beruht darauf, die Lsgg., die zur Rk. gebracht werden sollen, an einem schnell rotierenden Zylinder (Stabe) vor der Vermischung zu dünnen Filmen auszubreiten. Überdies ist es wichtig, die gesuchten ersten Oxydationsprod. schnell aus der Reaktionszone zu entfernen. (Ausführliche Beschreibung der Apparatur u. des Betriebes im Original.) — *Semi- β -carotinon*, $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_2$ (III). Aus I mit der für 1,5 O-Atome berechneten Menge CrO_3 (Ausbeute 100%). F. 118—119°, glänzende, viereckige, carmoisinrote Blättchen aus h. CH_3OH . Zll. in Bzn. (im Gegensatz zu II), dagegen in A. weniger l. als II. Verteilungskoeff. Bzn. (70—80°)— CH_3OH (90%) für III: 20 : 1, für II: 1 : 200. III wird an Al_2O_3 aus Bzn.-Lsg. oder Bzn.-Bzl. gut adsorbiert, jedoch nicht so stark wie II, von dem es sich dadurch gut abtrennen läßt. An CaCO_3 wird III aus Bzn. kaum adsorbiert. Farbbrk.: mit konz. H_2SO_4 tiefblau, mit SbCl_5 - CHCl_3 blauviolett. Mit freiem NH_2OH in Pyridin- CH_3OH konnte ein Oxim $\text{C}_{40}\text{H}_{57}\text{O}_2\text{N}$, aus h. CH_3OH (90%), F. 134—135° korr., gewonnen werden. Zu Büscheln vereinigte, grobe carmoisinrote, glänzende Nadeln; in A. etwas leichter, in Bzn. etwas schwerer l. als III. An CaCO_3 wird es etwas stärker adsorbiert als III, läßt sich von diesem dadurch trennen. Verteilungsverhältnis Bzn. (70—80°)— CH_3OH (90%): 4 : 1. Absorption wie bei III (in Hexan 500, 469, 443; bzgl. CS_2 , CHCl_3 , Bzl., A., Bzn., PAe. vgl. das Original). —



Durch weitere vorsichtige Oxydation mit der für 2 O-Atome berechneten Menge CrO_3 wird III in II übergeführt. Das so erhaltene Prod. ist mit dem früher direkt aus I dargestellten ident. II liefert bei der Red. mit Zn in Pyridin-Eg. nach KUHN u. WINTERSTEIN (C. 1932. I. 3049) *Dihydro- β -carotinon*, $\text{C}_{40}\text{H}_{58}\text{O}_4$ (IV) in einer Ausbeute von 60–70%, während aus III bei der Red. nur amorphe gelbe bzw. farblose Prodd. erhalten wurden. IV krystallisiert aus Bzl.-Bzn. in großen, glänzenden, goldgelben Nadelchen, F. 130° korr. Wl. in A. u. Bzn., leichter in Bzl. u. CHCl_3 , sll. in Pyridin. Wird sowohl an CaCO_3 wie an Al_2O_3 schwächer adsorbiert als II. Bei der Verteilung zwischen Bzn.- CH_2OH (90%) geht IV fast quantitativ in das CH_2OH . Gibt mit alkoh. KOH unter Luftabschluß ein rotvioletttes Enolsalz (vgl. C. 1932. II. 3896), das bei Zutritt von Sauerstoff unter Farbumschlag nach rot II liefert. Mit NH_2OH wird ein *Dioxim*, $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{O}_4\text{N}_2$, erhalten, F. 151° korr. (alle angegebenen FF. im evakuierten Röhrchen, Beriblock) glänzende, goldgelbe Blättchen, in Bzn. u. Bzl. etwas schwerer, in A. etwas leichter l. als IV u. wird im Gegensatz zu diesem an CaCO_3 adsorbiert. Absorption wie bei IV (CS_2 454,5, 426, Bzn. 429, A. 426). Beim Zusatz von alkoh. KOH zur Pyridinlg. des Dioxims färbt sich die hellgelbe Lsg. nach einer intensiven, schnell verschwindenden Rotviolettfärbung leuchtend rot u. zeigt die Banden von II. Da beim Dihydrorhodoxanthindioxim (C. 1933. II. 553) die Dehydrierung ausbleibt, ist anzunehmen, daß die mit der Polyenketten in Konjugation stehenden CO-Gruppen nicht oximiert u. somit zur Enolbildg. befähigt sind, was auch aus ster. Gründen einleuchtend ist. — III zeigt starke Vitamin-A-Wrkg. (erforderliche Mengen: 5–10 γ je Tag), während II, in welchem beide Ringsysteme geöffnet sind, unwirksam ist. Aus 1 Mol. I werden 2 Moll. Vitamin A gebildet; aus III, wo 1 Ringsystem zerstört ist, kann immer noch 1 Mol. Vitamin A entstehen. (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 1319–26. 13/9. 1933. Kaiser Wilhelm-Inst. f. mediz. Forschung, Inst. f. Chemie.) DEUTSCH.

Hanns Lettré, *Einige Untersuchungen am Cholesterin*. Die Feststellung BONSTEDTS (C. 1933. I. 2704), daß das auf verschiedenen Wegen aus Cholesterin zugängliche Cholestenon das Keton des dem Cholesterin strukturisomeren Allocholesterins ist, läßt auf Verschiebung der Doppelbindung bei der Entstehung des Cholestenons schließen, da dieses durch Messungen von MENSCHICK, PAGE u. BOSSERT (C. 1932. II. 1182) u. Unterss. von WAGNER-JAUREGG (C. 1933. I. 784) mit einiger Sicherheit als α,β -ungesätt. Keton erkannt worden ist, andererseits die Rkk. des Cholesterins nur die Annahme einer β,γ -Lage der Doppelbindung zwanglos erklären. Der dem Cholesterin entsprechende ungesätt. KW-stoff ist *Cholesten* (I), welches die Doppelbindung an derselben Stelle trägt, wie Cholesterylchlorid u. -acetat (WINDAUS u. KIRCHNER, C. 1920. I. 860; LETTRÉ, C. 1933. II. 1037). Der dem Cholestenon zuzuordnende ungesätt. KW-stoff ist dagegen das *Pseudocholesten* (II) (MAUTHNER, Mh. Chem. 28 [1907]. 1117), welches aus Cholestenon nach WOLF-KISHNER zugänglich ist. Ferner liefert Cholestenon durch Oxydation mit KMnO_4 (TSCHESCHE, C. 1932. II. 3561) dieselbe Ketocarbonsäure $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}_3$ (V) wie II, aus welchem sie entsteht durch Oxydation zur Ketosäure $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}_3$ (III), deren therm. Zers. zum KW-stoff $\text{C}_{26}\text{H}_{44}$ (IV), dessen Bldg. durch intramolekulare PERKINSche Synthese zu erklären ist u. durch Ozonisierung von IV zu V. Daraus u. aus den Befunden BONSTEDTS (l. c.) folgt, daß II dem Allocholesterin zugeordnet ist u. die Doppelbindung zwischen C_4 u. C_5 trägt, während sie im Cholesterin u. I sich zwischen C_5 u. C_6 befindet. Durch Vakuumdest. der bei der CrO_3 -Oxydation von II erhaltenen sauren Anteile entsteht neben IV der KW-stoff $\text{C}_{25}\text{H}_{42}$ (VI oder VI a), dessen Bldg. über die Stufen VII, VIII bzw. VIII a wahrscheinlich ist, da III bei Oxydation in VII übergeht, welche bei therm. Zers. über die nicht isolierten Zwischenstufen VIII bzw. VIII a den KW-stoff $\text{C}_{25}\text{H}_{42}$ liefert, dessen Bldg. von stereochem. Interesse ist, da die Spannung eines derartigen Systems zweier Fünfringe sehr groß ist. *Ster. Verknüpfung von Ring A u. B im Cholestan u. Koprostan*. Bei der Hydrierung von III entsteht der gesätt. KW-stoff $\text{C}_{26}\text{H}_{46}$ als Gemisch stereoisomerer Formen. Deshalb wurden die reinen cis- u. trans-Verbb. auf anderem Wege dargestellt. Die bei der CrO_3 -Oxydation von *Cholestanol* erhaltene Dicarbonsäure IX (WINDAUS u. UBRIG, Ber. dtsh. chem. Ges. 47 [1919]. 2384) lieferte bei der Brenzrk. das Keton X (F. 108°), u. dieses bei der CLEMMENSEN-Red. den KW-stoff $\text{C}_{25}\text{H}_{46}$ (XI) vom F. 78°. Da das Carboxyl durch eine CH_2 -Gruppe vom Asymmetriezentrum C_5 getrennt ist, ist eine Umlagerung bei der Ketonbildg. unwahrscheinlich u. daher XI als reine *trans-Form* anzusprechen. Die aus *Koprosterin* gewonnene Dicarbonsäure XII u. die ihr stereoisomere *Dihydrodielsäure* XII a (WINDAUS l. c.) (C_5) liefern dasselbe Brenzketon XIII vom F. 73°. Also muß sich eine Säure bei der Brenzrk. umgelagert haben.

Durch Red. nach WOLF-KISHNER wurde aus XIII ein von XI verschiedener KW-stoff vom F. 46° (XIV) erhalten. Die Dihydrodielssäure XII a hat sich also umgelagert, da sie die dem C₆ benachbarte Carboxylgruppe in der gleichen Stellung enthält wie IX den —CH₂·COOH-Rest. Der Fünfring im Keton XIII hat also dieselbe ster. Verknüpfung mit dem benachbarten Sechsring wie der Ring A im Koprostan. Die beiden Brenzketone X u. XIII sind also struktur- u. stereoisomer. Es ist nach Verss. von WINDAUS, HÜCKEL u. REVEREY (C. 1923. I. 657) sehr wahrscheinlich, daß ein an einem Sechsring angegliederter Fünfring bei der Möglichkeit einer Umlagerung als ster. begünstigste Lage die cis-Form bildet. Demnach ist Brenzketon XIII u. XIV vom F. 46° die cis-Konfiguration, dem Brenzketon X u. XI vom F. 78° die trans-Konfiguration zuzuordnen. Es ist *Cholestan* ein Deriv. des *trans-Dekalins*, *Koprostan* ein Deriv. des *cis-Dekalins* (vgl. auch WINDAUS, C. 1926. II. 228, RUZICKA, C. 1933. I. 3565). Aus dem bei der Hydrierung von IV erhaltenen Isomerengemisch des hydrierten KW-stoffs konnte durch fraktionierte Krystallisation der KW-stoff XIV vom F. 46° isoliert u. durch Mischprobe identifiziert werden.



Versuche. *Pseudocholesten* C₁₇H₁₆ (II) aus *Cholestenon*: *Cholestenon*semicarbazon (DIELS u. ABDERHALDEN, Ber. dtsh. chem. Ges. 37 [1904]. 3092) wurde mit Na in A. 10 Stdn. auf 200° erhitzt, in Ä. aufgenommen, der Ä.-Rückstand in sd. A. mit *Digitonin* gefällt. Das Filtrat wurde im Vakuum eingedampft, mit Ä. digeriert u. der Ä.-Rückstand mit *Methanol* angerieben. Häufiges Umkrystallisieren, F. 78—79°. Mischprobe positiv, $[\alpha]_D^{20} = +60,7^\circ$ in Bzl. *Dibromid*, F. 117—118°, Mischprobe positiv. Die *Digitonin*fällung wurde mit sd. *Xylol* extrahiert. Aus A. Blättchen vom F. 142°, positive *LIEBERMANN-BURCHARDS*che Rk. Mit Br₂ + Eg. *Dibromid* vom F. 123—124°. Mischprobe mit *Cholesterindibromid* positiv. — Säure C₂₇H₄₆O₃ (III), durch CrO₃-Oxydation von II in Eg. bei 80° u. Erhitzen des sauren Anteils mit *Semicarbazidacetat* in *Methanol*. *Semicarbazonsäure*, C₂₈H₄₆O₃N₃, aus A. feine Krystalle, F. 240° unter Zers. Die freie ölige Säure wurde aus der *Semicarbazonsäure* durch Erwärmen mit Eg. + konz. HCl auf dem W.-Bade erhalten. *Oxim*, aus der Säure + 5%_{ig}. KOH + *Hydroxylaminchlorhydrat*. Aus A. feine Nadeln, F. 165—166°. Oder bei der Ozonisierung von II in Eg. — KW-stoff C₂₆H₄₄, IV, durch Vakuumdest. der freien öligen Säure III bei Kp₁₂ 240—260°. Aus Ä.-*Methanol* Nadeln, F. 80°, $[\alpha]_D^{18} =$

+55,8° in Chlf. — *Ketosäure* $C_{26}H_{44}O_3$, V, aus IV in Eg. + Ozon, Zers. mit CrO_3 in verd. Eg., Lösen der sauren Anteile in Bzl., Versetzen mit PAe. Aus Bzl.-PAe. Nadeln, F. 151°, $[\alpha]_D^{18} = +37,0^\circ$ in Chlf. *Oximsäure*, F. 187—188°. Mischprobe positiv. — *Tricarbonsäure* $C_{27}H_{46}O_6$, VII, aus dem K-Salz von III mit $Br_2 + 5\%_{10}g.$ KOH. Nach 24 Stdn. Ansäuern mit H_2SO_4 , Aufnehmen mit Ä., Waschen mit W. u. Krystallisation des Rückstandes aus Ä.-PAe. Prismen vom F. 146°, erstarrt wieder u. schm. dann bei 202—203°. — *KW-stoff* $C_{25}H_{42}$ vom F. 36—39°, VIII bzw. VIII a, aus VII bei der Vakuumdest. Kp.₁₄ 240—260°. In Ä. aufgenommen, mit NaOH u. W. gewaschen, Ä.-Rückstand in wenig Aceton gel. u. auf -10° gekühlt. Zusatz von Methanol scheidet Blättchen ab. Aus Ä.-Methanol umkrystallisiert, F. 38—39°, $[\alpha]_D^{21} = -40,5^\circ$ in Chlf. Mit Benzopersäure 1 Doppelbindung, positive LIEBERMANN-BURCHARDSche Rk. — *KW-stoff* $C_{26}H_{46}$ vom F. 78°, XI, aus X (WINDAUS u. DALMER, Ber. dtsch. chem. Ges. 52 [1919]. 166) durch Kochen mit amalgamiertem Zink in Eg. + konz. HCl. Aus Ä.-Methanol Nadeln, F. 78°. $[\alpha]_D^{20} = +25,1^\circ$ in Chlf. — *KW-stoff* $C_{26}H_{46}$ vom F. 46°, XIV, aus XIII (WINDAUS, l. c.) durch Überführung mit Semicarbazidacetat in Methanol in das Semicarbazon, $C_{27}H_{47}O_2N_3$, vom F. 268—270° (Zers.) u. Erhitzen desselben mit Na + A. auf 200°. Abkühlen der äth. Lsg. auf -10° , Versetzen mit Methanol. Aus Ä.-Methanol Blättchen, F. 46°, $[\alpha]_D^{20} = +33,2^\circ$ in Chlf. — *Hydrierung von IV* mit Pd in Ä. Krystallisation aus A. ergab folgende Fraktionen: 55°; 52°; 49°; 46°. Die Fraktion vom F. 46° ergab Identität mit XIV. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 221. 73—89. 16/10. 1933. Göttingen, Univ.) HILLEMANN.

St. Minovici und M. Vangelovici, *Überlegungen über die Struktur des Ringes II im Cholesterin*. Vff. unterwerfen die zweibas. Säure $C_{27}H_{45}ClO_4$ (vgl. C. 1930. I. 2569) der BLANCschen Rk. u. erhalten ein Anhydrid. Nach der früheren Betrachtungsweise müßte daraus auf 1,5-Stellung der beiden Carboxylgruppen u. damit auf Vorliegen eines 5-Rings als Ring II des Sterinskeletts geschlossen werden. Vff. weisen aber darauf hin, daß nach der WIELAND-ROSENHEIMschen Formulierung die Säure als ein hydriertes Diphenensäurederiv. anzusehen ist. Da Diphenensäure beim Erhitzen aber ein Anhydrid liefert, ist auch hier aus Analogiegründen das Vorliegen der 1,6-Stellung der beiden Carboxyle anzunehmen u. daher Ring II als 6-Ring anzusprechen.

Versuche. Säure $C_{27}H_{45}ClO_4$, aus α -Chlorcholestanon mit rauchender HNO_3 , F. 264°. — *Anhydrid*, durch Erhitzen der Säure $C_{27}H_{45}ClO_4$ mit der 5-fachen Menge Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad u. Vakuumdest. bei 0,02 mm. F. 106°. Liefert mit verd. NaOH die Säure zurück. (Bul. Soc. Chim. Romania 15. 39—44. 1933. Bukarest, Univ.) HILLEMANN.

Th. Achtermann, *Über ein Oxydationsprodukt des α -Ergostenols*. Die Chromsäureoxydation des α -Ergostenols wurde in Anlehnung an eine Arbeit von HEILBRON u. Mitarbeitern (C. 1932. II. 2060) neu untersucht. Die Oxydation in 90%ig. Essigsäure führte zu dem von HEILBRON beschriebenen Rohprod. vom F. 145—155°. Aber erst weitere Oxydation des Gemisches oder des zuerst erhaltenen Ergostenons gab den HEILBRONschen Körper vom F. 183°, $[\alpha]_D^{18} = +106^\circ$. (Daneben wurde eine krystallisierte Verb. vom F. 237° erhalten.) Absorptionsmaximum im Ultraviolett bei 254 $m\mu$. Die Analyse stimmt nicht auf die HEILBRONsche Formel $C_{21}H_{22}O_2$. Da die katalyt. Hydrierung mit Pt u. H_2 in Eg. α -Ergostenol lieferte, muß im Ergostenon eine der Doppelbindung

benachbarte CH_2 -Gruppe zu CO oxydiert worden sein, entweder C_7 oder C_{11} in der nebenst. Formel. Das Oxydationsprod. wäre also als *Oxoergostenon*, $C_{23}H_{34}O_2$, zu bezeichnen. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 222. 70—72. 1933. Göttingen, Univ.) HEIMHOLD.

Ziro Uraki, *Beiträge zur Kenntnis der Cholatriensäure*. II. *Photochemische Veränderung der Cholatriensäure und der Choladiensäure*. (I. vgl. C. 1932. I. 3304.) Vff. erhielt bei der Ultraviolettbestrahlung von α -Cholatriensäure I eine mit α -Cholatriensäure III oder IV isomere Säure VI, welche mit konz. H_2SO_4 u. nach SALKOWSKI eine weinrote Farbbrk. liefert, welche nach LIEBERMANN-BURCHARD rot, dann grün, mit Essigsäureanhydrid + konz. H_2SO_4 weinrot (nicht grün) u. mit $SbCl_3$ braunrot wird.

Die β -Choladiensäure wird durch Ultraviolettbestrahlung nicht angegriffen, was wahrscheinlich macht, daß die Bestrahlung die Doppelbindung des Rings B verschiebt.

Versuche. α -Cholatriensäure VI, $C_{24}H_{34}O_2$, durch 13-std. Bestrahlen der in Chlf. gel. α -Cholatriensäure I (SHIMIZU, C. 1933. I. 1952) vom F. 163—164°, $[\alpha]_D^{20} = -22,63^\circ$. Nach Abdest. des Chlf. bleibt ein gelbliches Harz, nicht krystallisierbar, $[\alpha]_D^{20} = +2,4^\circ$, ll. in Chlf., welches Brom addiert u. $KMnO_4$ entfärbt. — Cholansäure, $C_{24}H_{40}O_2$, durch Hydrierung von Cholatriensäure VI mit PtO_2 in Eg., Lösen des Rückstandes in A., Fällen des Na-Salzes mit $NaOH$, 2-maliges Wiederholen u. Verestern mit A. + HCl . *Athylester* F. 93°, $[\alpha]_D^{20} = +202^\circ$ in Chlf. Verseifung mit alkoh. KOH lieferte Cholansäure vom F. 163°, Mischprobe positiv, $[\alpha]_D^{20} = +20,6^\circ$ in Chlf. *Methylester* mit CH_3N_2 , F. 86°. Oder aus α -Cholatriensäure III durch Verestern mit CH_3N_2 , Hydrieren des öligen Methylesters mit PtO_2 in Eg. unter Aufnahme von 3 Moll. Wasserstoff, Eingießen in W., Krystallisation der Fällung aus Methanol. F. 83°. Verseifen des Methylesters mit alkoh. KOH liefert die Säure vom F. 163°. — α -Cholatriensäure III, durch 2-std. Bestrahlen von α -Cholatriensäure I in Chlf., Lösen des sirupösen Rückstandes, $[\alpha]_D^{20} = -11,3^\circ$ in w. A. u. nochmalige Krystallisation der abgeschiedenen Krystallmasse aus A. F. 176° (170° sintern). Mischprobe. Weiteres 7-std. Bestrahlen liefert das rechtsdrehende Harz der α -Cholatriensäure VI. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 221. 40—44. 16/10. 1933. Okayama, Univ.) HILLEMANN.

Gabriel Bertrand und Georges Brooks, *Untersuchungen über die Konstitution des Laccols*. (Chim. et Ind. 30. 759—66. Okt. 1933. — C. 1933. II. 1531.) LINDENBAUM.

Jacques Lange, *Action de l'acide périodique sur les polyalcools*. (réaction de Malaprado). Généralisation, extension aux corps voisins. Paris: Editions véga 1933. (214 S.) 8°.

E. Biochemie.

E₁. Enzymchemie.

M. Padoa und G. Tedeschi, *Über die Membranpotentiale von Peroxydasen und Oxydasen im Gleichgewicht mit Metallionen*. An Präparaten aus *Medicago sativa* (zu Beginn der Blütezeit gesammelt) wurde das Membranpotential untersucht, das sich im Gleichgewicht mit Mn^{++} -Ionen (welche die Aktivität der Oxydase erhöhen) einstellt. Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß der Komplex Mn^{++} -Oxydase in charakterist. Weise im umgekehrten Sinne wie die isolierten Mn^{++} -Ionen wirkt. (Biochem. Z. 266. 452—57. 12/11. 1933. Bologna, Hochsch. f. industrielle Chemie.) HESSE.

G. Rossi und G. Scandellari, *Der Einfluß einiger Salze auf die Bildung von Invertase durch Aspergillus niger*. II. (Vgl. C. 1932. I. 1388.) $MnSO_4$ wirkt stark begünstigend auf die Invertasebildung in Kulturen von *Aspergillus niger*, $FeSO_4$ dagegen stark schädigend, desgleichen $MgSO_4$. $ZnSO_4$ wirkt in kleinen Dosen günstig, in höheren dagegen schädlich. $CdSO_4$ ist auch in geringen Gaben schädlich. (Biochim. Terap. sperim. 19. 157—61. Bologna.) GRIMME.

L. Velluz und P. Sauleau, *Biochemische Synthese von Fettsäureestern einiger Cyclohexanole*. Während das Ferment des *Ricinussamens* die Veresterung sekundärer Carbinolgruppen in offenkettigen Alkoholen nicht herbeizuführen vermag, gelingt die Veresterung von *Cyclohexanol*, *Cyclohexandiol* u. *Homologen* dieser cycl. sekundären Carbinole. Die Veresterung findet nicht nur mit Ölsäure, sondern auch mit gesätt. Fettsäuren statt. Die Ausbeuten hängen ab von der Zahl u. der Stellung der in das Cyclohexanol eingeführten CH_2 -Gruppen. Die Erreichung des Gleichgewichts dauert mehrere Tage. Geprüft wurden: *Cyclohexanol*, *1,2-Methylcyclohexanol*, *1,3-Methylcyclohexanol*, *1,4-Methylcyclohexanol*, *1,3,4-Dimethylcyclohexanol*, *1,2-Cyclohexandiol*, *1,3-Cyclohexandiol* u. *1,4-Cyclohexandiol*. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 197. 277 bis 279. 1933.) OHLE.

R. Ammon, *Die fermentative Spaltung des Acetylcholins*. Die Einw. der Cholinesterase auf Acetylcholin wurde im WARBURG-App. messend verfolgt. In einem mit Bicarbonat u. Kohlensäure gepufferten System ($p_H = 7,3$ — $7,4$) treibt die durch Spaltung aus dem Acetylchlorid entstehende Essigsäure eine äquivalente Menge CO_2 aus, die bestimmt wird. Die hemmende Einw. verschiedener Substanzen auf die Cholinesterase wurde näher untersucht. Physostigmin (0,001 mg in 2 ccm) übt eine totale Hemmung auf die Fermentwrkg. aus. Ähnlich wie Physostigmin wirken Prostigmin, Gynergen u. Muscarin. Ebenfalls hemmend, aber erst in Milligrammdosen, wirken Adrenalin,

Strychninnitrat, Atropinsulfat u. a. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 233. 486—91. 6/12. 1933. Berlin, Univ., Pathol. Inst. Chem. Abt.) WADEHN.

Emil Abderhalden und Wilhelm Nüssler, *Darstellung von Glycylprolin nach dem Verfahren von Emil Fischer*. Inhaltlich ident. mit der C. 1933. II. 3141 ref. Arbeit. Die dort gemachten Angaben, besonders in Hinsicht auf die Ergebnisse von BERGMANN, ZERVAS, SCHLEICH u. LEINERT, werden hier durch genaue Beschreibung der Verss. ergänzt, die zur Reindarst. von *Glycyl-l-prolin* u. *Alanylprolin* führten.

Versuche. *Chloracetyl-l-prolin*, sechseckige Tafeln, F. 122^o. $[\alpha]_D^{18} = -113^o$. — *Bromacetyl-l-prolin*, C₇H₁₀NO₃Br, F. 123^o, $[\alpha]_D^{18} = -97,69^o$. — *Jodacetyl-l-prolin*, C₇H₁₀O₃NJ, F. 132^o, $[\alpha]_D^{18} = -86,82^o$. Alle 3 Verb. wurden durch Kupplung von l-Prolin mit dem entsprechenden Halogenacetylchlorid in üblicher Weise erhalten. *Glycyl-l-prolin*, C₇H₁₂O₃N₂, erhalten durch Aminierung der genannten Halogenacetylprolinkörper u. Extraktion mit Essigester im Soxhletapp., bis das Anhydrid (Dioxopiperazin) entfernt war. $[\alpha]_D^{18} = -100,16^o$. Die Ausbeuten waren am besten bei Verwendung von Chloracetylprolin. — *Alanyl-l-prolin*, C₈H₁₄O₃N₂, wurde in ähnlicher Weise aus d,l-Brompropionylprolin ($[\alpha]_D^{18} = -57,60^o$) durch Aminierung erhalten. Die Ausbeuten waren jedoch so gering, daß das Verf. zu seiner Gewinnung ungeeignet ist. — Die Einw. von Erepisin auf Glycyl-l-prolin unter bekannten Vers.-Bedingungen zeigte, daß nach 7½ Stdn. 47% des Dipeptids aufgespalten worden waren. Bei Anwendung von Trypsinkinase wurden eindeutige Ergebnisse nicht erhalten. (Biochem. Z. 266. 216—20. 24/10. 1933.) HEYNS.

Tamio Omori, *Über Schwermetallkatalyse von biologischem Interesse*. II. Mitt. *Der Einfluß des Cystins auf die künstliche Peroxydase*, (I. vgl. C. 1932. I. 1794.) Der Stärkeabbau mittels Fe-Salz (oder Cu-Salz) + H₂O₂ wird durch Zusatz von Cystin merklich gefördert. Dies ist bei anderen Schwermetallsalzen, wie Mn-, Ni- u. Co-Salzen nicht der Fall. Von vielen untersuchten Aminosäuren ist außer dem Cystin nur noch das Tyrosin wirksam. Das pH-Optimum für den Stärkeabbau durch Fe-Salz + H₂O₂ + Cystin liegt bei pH = 3,3; bei pH = 1,0 u. über pH = 5,6 wird keine Wrkg. beobachtet. Citrat hindert die Wrkg., indem es die Bldg. von Ferroionen verhindert. Narkotica wie CHCl₃, Urethan, A. Ä. hemmen die Rkk., auch in Ggw. von Cystin. Casein u. Eialbumin können das Cystin nicht ersetzen. Die Wrkg. des Systems Fe-Salz + H₂O₂ wird durch Glutathion u. Thioglykolsäure ebenso wie durch Cystin gefördert; bei Cu-Salz + H₂O₂ wird die Wrkg. nur durch Thioglykolsäure, nicht aber durch Glutathion gefördert. — Der Wirkungsmechanismus des Systems Fe-Salz + H₂O₂-Thioverbindung ist vermutlich durch Peroxydbldg. aus der Thioverbindung zu erklären. (J. Biochemistry 16. 483—97. Fukuoka, Kyushu-Univ.) HESSE.

Otto Warburg und Walter Christian, *Über das gelbe Ferment und seine Wirkungen*. (Vgl. C. 1933. II. 2835.) Das gelbe Ferment besteht aus einem kolloiden Träger u. aus der „Wirkungsgruppe“, einem reversiblen, gelben Farbstoff, der bei tagelanger Einw. von Methanol bei 38^o vom Träger abgelöst wird. — Während bisher das gelbe Ferment aus Bierhefe nur mit Cytochrom verunreinigt erhalten wurde, wird jetzt ein Verf. beschrieben, um das Ferment von Cytochrom abzutrennen u. als beständiges, gelbes Pulver zu gewinnen. Das gereinigte Prod. (43,6% C, 6,45% H, 2,86% N u. 0,51% Rückstand) weist spezif. Drehung $[\alpha]_D = 62^o$ auf. Das Absorptionsspektrum zeigt zwei Banden im langwelligen Blau (bei 450—465 mμ bzw. 490—505 mμ). Nach der Methode der Titration mit Methylenblau (l. c.) u. den lichtelektr. gemessenen Lichtschwächungen wurde für die Wellenlänge 465 mμ (bei der das Maximum im Sichtbaren liegt) der absol. Lichtabsorptionskoeff. β zu $2,9 \cdot 10^7$ qcm/Mole Farbstoff berechnet. Die Gewichtsmengen Farbstoff berechnen sich für die rohen Präparate zu 0,05—0,15 mg Farbstoff je g, für die gereinigten zu höchstens 0,5 mg je g. — Die Abtrennung des Farbstoffes vom kolloiden Träger kann mit salzsaurem Methanol (10 ccm CH₃OH + 2 ccm n.-HCl) in kurzer Zeit bei Zimmertemp. erzielt werden. Das Absorptionsspektrum der freien Farbstoffkomponente ist dem des Fermentes ähnlich, jedoch um etwa 20 mμ nach Blau verschoben. Aus wss. Lsg. läßt sich die Farbstoffkomponente bei keiner Rk. ausschütteln; nach Belichtung u. Ansäuern geht die Farbstoffkomponente dagegen leicht in CHCl₃. Das Absorptionsspektrum dieses „Photoderivates“ stimmt mit dem des unbelichteten Farbstoffes überein u. ist dem des Fermentes ähnlich. Das kristallisierte „Photoderivat“, dessen Gewinnung aus LEBEDEW-Saft aus Trockenhefe (1 mg aus 1 kg Trockenhefe) genau beschrieben wird, gibt Analysenwerte, die gut auf C₁₃H₁₂N₄O₂ stimmen; es sublimiert im Hochvakuum (Badtemp. 230^o); Zers.-Punkt des sublimierten Farbstoffes etwa 330^o (korr.); wl. in W. u.

den meisten organ. Lösungsm. außer CHCl_3 ; opt. inaktiv oder dreht nur sehr schwach. Bei Hydrierung zur Leukoform wird 1 Mol. H_2 pro Mol. Farbstoff absorbiert; Mol.-Gew. 256. Bei Erhitzen mit $\frac{1}{5}$ -n. Barytlauge ($\frac{1}{2}$ Stde., 100°) wird der Farbstoff unter Bldg. von Harnstoff (0,73 Mol. pro Mol. Farbstoff) u. einer in blaßgelben Nadeln erhaltenen Substanz, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ (Zers.-Punkt 213° , wl. in W., l. in verd. NaOH , l. in CH_2Cl_2 , sowie auch in Ä.) zersetzt. Für Photoderivat u. Abbauprod. werden die Absorptionsspektren angegeben. — Nur Saft aus Bierhefe, nicht aber Saft aus Bäckerhefe enthält das gelbe Ferment; es stammt auch die gelbe Farbe des LEBEDEW-Saftes der Bierhefe zum größten Teil von dem gelben Ferment. — Extrahiert man dagegen frische Hefe mit Methanol + W., so erhält man aus beiden Hefen gleichviel Farbstoffkomponente. Daneben gehen noch andere Farbstoffe in Lsg. Bei *Buttersäure-* u. *Milchsäurebakterien* ist dagegen nur die Farbstoffkomponente des gelben Fermentes vorhanden. In allen bisher untersuchten Zellen u. Geweben wurde die Farbstoffkomponente des gelben Fermentes gefunden; bei quantitativer Best. ergaben sich folgende Werte (mg Farbstoff pro kg Trockensubstanz, berechnet als Photoderivat): Essigbakterien 10, Bäckerhefe 24, Bierhefe 20, Milchsäurebakterien 77, Buttersäurebakterien 91. — Überträgt das gelbe Ferment Sauerstoff, so wechselt sein Oxydationszustand zwischen Leukoform u. gefärbter Form. Die Oxydation der Leukoform durch Sauerstoff ist dabei eine direkte Rk. zwischen Leukoform u. Sauerstoff. Die Red. der gefärbten Form durch Substrate, die in Zellen verbrennen, ist keine direkte Rk. zwischen Ferment u. Substrat, sondern ein katalyt. Vorgang, bei dem dialysierbare Co-Fermente u. nichtdialysierbare Fermente mitwirken. Diese nennen die Vff. „Zwischen-Co-Fermente“ u. „Zwischenfermente“ (in früheren Arbeiten als „Fermente des reduzierten Systems“ bezeichnet). Bei der Sauerstoffübertragung durch das gelbe Ferment ist die Gleichung der Oxydation: Leukoferment + Sauerstoff = gelbes Ferment + H_2O_2 (1). Ersetzt man den Sauerstoff durch Methylblau, so hat man statt dessen: Leukoferment + Methylblau = gelbes Ferment + Leukomethylblau (2). Das gelbe Ferment ist also nicht nur ein sauerstoffübertragendes Ferment, sondern auch ein Ferment der „sauerstofflosen Atmung“. Da die Wirkungsgruppe des gelben Fermentes kein Metall enthält, so wird die Sauerstoffübertragung durch das gelbe Ferment weder durch CO, noch durch HCN gehemmt. Als Maß der katalyt. Wirksamkeit benutzen Vff. die „Wechselzahl“, welche angibt, wie oft das Ferment in der Min. seinen Oxydationszustand wechselt; die Wechselzahl b/a wird erhalten aus der Anzahl a der Mole gelbes Ferment u. der Anzahl b der je Min. übertragenen Mole Sauerstoff. — Das gelbe Ferment ist auch das sauerstoffübertragende Ferment anaerob gezüchteter Milchsäurebakterien. (Das sauerstoffübertragende Ferment dieser Bakterien ist keine Hämverbind.! In diesen u. verwandten Bakterien tritt an Stelle der Oxydationsgleichung aerober Zellen (Ferro Eisen + Sauerstoff + W. = Ferrieisen) die Gleichung (1). Damit wird also eine chem. Erklärung der Atmung gegeben; die Theorien von WIELAND bzw. von ENGLER u. BACH erweisen sich als falsch. Mit diesen Verss. ist aber die physiol. Bedeutung des gelben Fermentes noch nicht erkannt. Jedemfalls kann nicht die Sauerstoffübertragung seine physiol. Funktion sein. Vielleicht wird das gelbe Ferment im Leben, wenn es zur Leukoform reduziert worden ist, in aeroben Zellen von Ferrieisen, in anaeroben Zellen von anderen Stoffen reoxydiert. Es wäre dann in jedem Falle nicht ein sauerstoffübertragendes Ferment, sondern ein Ferment der Oxydoreduktion (wie bei der sauerstofflosen Methylblauatmung). — Die Co-Fermente, mit I bzw. II bezeichnet, werden aus rohen Pferdeblutzellen erhalten. Co-Ferment I wird nachgewiesen, wenn man der zu prüfenden Lsg. gelbes Ferment, „Zwischenferment“ u. Hexosemonophosphorsäure u. den Sauerstoffverbrauch mißt. Co-Ferment II wird nachgewiesen, indem man zu der zu prüfenden Lsg. Zwischenferment + hexosemonophosphorsaures Kalium setzt; enthält die zu prüfende Lsg. Co-Ferment II, so wird die Hexosemonophosphorsäure oxydiert. Reinigung u. Eig. der Co-Fermente werden beschrieben. — „Zwischenferment“ aus Rattenblutzellen wird gewonnen, indem man das wl. Hämoglobin auskrystallisieren läßt, wobei das Zwischenferment von den Hämoglobinkristallen adsorbiert wird; bei Elution der Kristalle mit W. geht das Zwischenferment in Lsg. Aus stark verd. LEBEDEW-Saft erhält man das Zwischenferment durch Sättigen mit CO_2 u. Lösen des farblosen Nd. unter Zus. von NaHCO_3 . Beide Zwischenfermente sind in wss. Lsg. bei 0° haltbar. (Biochem. Z. 266. 377—411. 12/11. 1933. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Zellphysiologie.)

HESSE.

R. M. Mc Keown und J. I. Ostergren, *Der Phosphatasegehalt gebrochener Knochen.*

KAY (C. 1931. I. 2216) fand Anwachsen der Plasmaphosphatase nach dem Bruch eines Knochens u. vermutete eine entsprechende Erhöhung der Knochenphosphatase. Vff. konnten jetzt am gebrochenen Wadenbein von Ratten zeigen, daß die Menge der Knochenphosphatase mit der Bldg. des primären Callus ansteigt u. bei Ausldg. von Mark abnimmt. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 29. 54—56. Yale Univ.) HESSE.

S. Blazsó, *Über eine neue Mikrobrenzcatechinmethode und ihre Verwendung zur Phenolasebestimmung.* Die neue Mikromethode zur Best. der Phenolase an ihrer Wrkg. auf Brenzcatechin beruht darauf, daß die entstandene pigmentartige Substanz ausgefällt wird u. im Filtrat das unverändert gebliebene Brenzcatechin durch Oxydation mit Ferricyankalium ermittelt wird. Hierzu wird die Lsg. mit einem Überschuß einer sodahaltigen Lsg. von Ferricyankalium versetzt, das nicht reduzierte Ferricyankalium durch HJ zu Ferrocyanikalium reduziert u. das freigeordnete J in üblicher Weise bestimmt; für die Beziehung zwischen der hierfür verbrauchten Menge Thiosulfat u. dem vorhandenen Brenzcatechin wird eine Tabelle gegeben. Bei der Rk. mit J muß das entstandene Ferrocyanikalium durch Zusatz von ZnSO₄ ausgefällt werden. (Biochem. Z. 266. 281—86. 12/11. 1933. Pázmány Péter Univ.) HESSE.

E₂. Pflanzenchemie.

E. Votoček und J. Zvoníček, *Phytochemische Notizen. II. Über die Glucide einiger Pflanzenflaume.* (I. vgl. C. 1932. II. 1639.) Abgesehen von der Baumwolle, ist über die chem. Natur anderer Pflanzenflaume wenig bekannt. Um diese Lücke auszufüllen, haben Vff. einige pflanzliche Flaume oder Haare näher untersucht, u. zwar nach folgendem allgemeinen Verf.: Faser mit der Pinzette von mechan. Verunreinigungen befreit, durch Ä.-Extraktion entfettet, mehrmals mit W. gekocht, um die l. einfachen Glucide auszuziehen. Rückstand mehrmals je 8 Stdn. mit 3⁰/₁₀g. H₂SO₄ gekocht, um die in W. unl., aber gegen verd. Säuren wenig resistenten Glucide frei zu machen; kurz „Hemicellulose“ genannt. Neuen Rückstand in 80⁰/₁₀g. H₂SO₄ gel., auf 3⁰/₁₀g. H₂SO₄ verd. u. 8 Stdn. gekocht; eigentliche Cellulose. Die verschiedenen Hydrolysate wurden sodann nach den üblichen Verff. untersucht. — *Wollgras (Eriophorum angustifolium)*. Mikrochem. Rk. der Faser: Mit J + H₂SO₄ schön blau. Wss. Extrakt: Gemisch von 28⁰/₁₀ Xylose u. 72⁰/₁₀ Galaktose. Hemicellulose: Polyosen, zusammengesetzt aus Xylose (83⁰/₁₀) u. Galaktose. Cellulose: *Echte Cellulose* (Basis Glykose). Die Rohfaser enthielt nach der Dest. mit HCl 36,5⁰/₁₀ Pentosan. — *Stacheldistel (Carduus acanthoides)*. Mit J + H₂SO₄ grün. Wss. Extrakt: Gemisch von ca. 69,2⁰/₁₀ Fructose u. 30,8⁰/₁₀ Xylose. Hemicellulose: Zusammengesetzt aus ca. 94⁰/₁₀ Xylose u. 6⁰/₁₀ Galaktose. Cellulose: *Echte Cellulose*. Die Rohfaser enthielt 25,8⁰/₁₀ Pentosan (Xylan). — *Gemeiner Löwenzahn (Taraxacum officinale)*. Mit J + H₂SO₄ schön grün; mit Phloroglucin + HCl rosa; mit Anilinsulfat gelb. Wss. Extrakt: Pentosen. Hemicellulose: Zusammengesetzt aus Xylose u. sehr wenig einer nicht ermittelten Hexose. Cellulose: *Echte Cellulose*. Die Rohfaser enthielt 28,8⁰/₁₀ Pentosan. — *Seidenpflanze (Asclepias syriaca)*. Farbbrk. wie vorst. Wss. Extrakt: 47,5⁰/₁₀ Xylose u. 52,5⁰/₁₀ Fructose. Hemicellulose: Zusammengesetzt aus Xylose, also ein Xylan. Cellulose: *Echte Cellulose*. Die Rohfaser enthielt 31⁰/₁₀ Pentosan. — *Schwarzpappel (Populus nigra)*. Farbbrk. wie vorst. Wss. Extrakt: Hauptsächlich Mannose, außerdem Xylose. Hemicellulose: Zusammengesetzt aus 85⁰/₁₀ Xylose u. 15⁰/₁₀ Mannose. Cellulose: *Echte Cellulose*. Die Rohfaser enthielt 28,8⁰/₁₀ Pentosan. (Coll. Trav. chim. Tchecoslovaquie 5. 448—56. 1933. Prag, Tschech. Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

N. Botafogo Gonsalves, *Pinen aus der Lauracee „Nectandra oleophora“ Bar. Rod.* Dieser Baum kommt am Rio Negro (Nebenfluß des Amazonenstroms) vor u. liefert nach Anbohrung des Stammes ein rötlichgelbes, terpeninartig riechendes Öl von D.¹⁵₁₅ 0,8960, n_D^{20,5} = 1,471, [α]_D²³ = +58° 22'. Fraktionierung u. weitere Unters. ergab, daß das Öl hauptsächlich aus α-Pinen, β-Pinen u. vermutlich Camphen besteht. Fraktion 159 bis 164° (760 mm) zeigte D.¹⁵₁₅ 0,8656, n_D^{20,5} = 1,466, [α]_D²³ = +66° 32'. Ein in geringer Menge erhaltenes Nitrosochlorid zeigte F. 105° (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 271. 461—62. Nov. 1933. Rio de Janeiro, Inst. OSWALDO CRUZ.) LB.

Kozo Hayashi, *Farbstoffe der Corolla von Rhododendron obtusum f. hinode.* I. Isolierung von Quercetin. Die frischen scharlachroten Blüten dieses japan. Gartenstrauches wurden mit k. 1⁰/₁₀g. methylalkoh. HCl extrahiert, aus der Lsg. die Hauptmenge der Anthocyanine als Pb-Salze gefällt, bläulichrote Mutterlauge mit konz. HCl schwach angesäuert, PbCl₂ entfernt, Filtrat im Vakuum bei unter 50° stark eingengt, mehrere Wochen stehen gelassen, Nd. mit Ä. extrahiert. Gelber Ä.-Rückstand lieferte aus verd. A. Quercetin, C₁₅H₁₀O₇ + 2 H₂O, hellgelbe Nadelchen, Zers. 316°; in A. mit FeCl₃ dunkel-

grün; mit Mg u. konz. HCl violettrot. Ausbeute nur 0,35 g aus 10,7 kg frischer Blüten. *Pentaacetylderiv.*, $C_{25}H_{20}O_{12}$, aus A. seidige Nadeln, F. 195—196° (vgl. ALLAN u. ROBINSON, C. 1926. II. 2909). — *Pentamethyläther*, $C_{20}H_{20}O_7$. In Gemisch von Quercetin u. $(CH_3)_2SO_4$ (2,5 Moll. für jedes OH) langsam 10%/ig. NaOH eingerührt, bis sich ein fast farbloses Öl abschied, nach längerem Stehen erstarrtes Prod. gründlich mit W. gewaschen. Aus 50%/ig. A. (Kohle) wasserfreie Krystalle, F. 148°, aus sehr verd. A. Nadeln mit 1 H₂O, F. ca. 113°. (J. pharmac. Soc. Japan 53. 232—35. 1933. [Orig.: japan.; Zusatz: engl.] LINDENBAUM.

Th. Solacolu und Ecaterina Welles, *Beiträge zur Verbreitung von Saponinen im Pflanzenreich*. Vff. unterziehen die Verbreitung der Saponine in den zu den Phanerogamen gehörenden Pflanzenarten einer Nachprüfung u. benutzen dazu das sehr empfindliche u. spezif. Blutgelatineverf. von FISCHER (C. 1931. I. 3706). Es ist gelungen, Saponine in verschiedenen neuen Pflanzenarten aufzufinden, welche bisher als saponinfrei gegolten hatten. In den Samen von Gramineen finden sich Saponine nur im Zustand der Reife, dagegen bei den Rhamnaceen (Rhamnus frangula u. Rh. cathartica) nur in der unreifen Frucht; hier verschwinden sie mit der Reife. Die Resultate sind in Tabellen wiedergegeben. Schließlich geben Vff. eine Zusammenstellung aller Pflanzen, in denen sie Saponine aufgefunden haben. Den Saponinen kommt im Leben der Pflanzen möglicherweise dieselbe Rolle zu wie allen anderen Glykosiden. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 271. 470—77. Nov. 1933. Bukarest, Univ.) LINDENBAUM.

B. B. Dey und P. Parameswaren Pillay, *Chemische Untersuchung von Toddalia aculeata (Pers.)*. I. *Zwei neue Alkaloide und ein neutraler kristalliner Stoff aus der Wurzelrinde von Toddalia aculeata*. Die Wurzelrinde dieses ind. Kletterstrauches aus der Familie der Rutaceen soll nach PERKIN u. HUMMEL (1895) Berberin enthalten. Dieses fehlt jedoch völlig, wie der negative Ausfall der sehr empfindlichen GORDINSchen Probe zeigte. Die Rinde enthält 2 Alkaloide, von denen das eine, *Toddalin* genannt, ein dem Berberinhydrochlorid ähnliches Hydrochlorid bildet. Es ist eine tertiäre, einsäurige Base von der Zus. $C_{20}H_{21}O_4N$ u. unterscheidet sich vom Berberin darin, daß es in h. W. ganz unl. ist, aus seinen Salzen schon durch sehr verd. NH₄OH regeneriert wird u. außer 2 OCH₃ auch 1 NCH₃ enthält. Das andere Alkaloid, *Toddalinin* genannt, ist eine sehr starke, einsäurige Base, welche zur Regenerierung aus ihren Salzen starkes NH₄OH oder NaOH benötigt u. dadurch vom Toddalin getrennt werden kann. Die Base lagert sich leicht in eine isomere, nichtbas. Substanz um, wodurch ihre Isolierung u. Reinigung erschwert wird. Sie enthält 1 OCH₃ u. 1 NCH₃. Die beiden Alkaloide sind zueinander u. zu den Alkaloiden der Berberingruppe nahe verwandt. Ihre Drehung konnte wegen ihrer Unlöslichkeit u. der intensiven Färbung ihrer Salze noch nicht festgestellt werden. — Das alkalilösliche Glykosid der Rinde ist schon von OESTERLE u. WANDER (C. 1926. I. 417) als Diosmin erkannt worden u. wurde daher nicht weiter untersucht. Aus dem harzigen Material wurde mit guter Ausbeute eine kristalline Substanz isoliert, welche die Eig. eines Lactons besitzt u. 2 OH enthält. Ungefähre Ausbeuten in % der Rinde: CH₂OH-Extrakt 18—23; Toddalin 0,1—0,12; Toddalinin 0,1; Lacton 0,8; Harz 7,0; Glykosid (roh) 0,8; fettes Öl 3,0; lackähnliche Substanz 0,1.

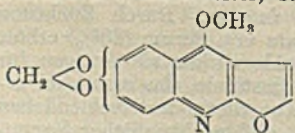
Versuche. Wurzelrindenpulver mit k. CH₂OH perkoliert, Filtrate verdampft, Rückstand mit h. W., dann h. 10%/ig. Essigsäure extrahiert, aus diesen Lsgg. die Alkaloide mit starker KNO₃-Lsg. als Nitrate gefällt, harzige Verunreinigungen mit wenig CH₂OH-Ä. entfernt. — *Lacton* $C_{16}H_{20}O_6$. Filtrat von den Nitraten mit NH₄OH alkalisiert, mit Chlf. ausgezogen, sirupöses Prod. in sd. Bzl. gel. u. filtriert. Aus Bzl., Aceton, W. rhomb. Prismen, F. 132—132,5°, gesätt. gegen Br. *Diacetylderiv.*, F. 111—112°. Das Lacton gibt mit sd. verd. NaOH eine *Säure*, aus W. Platten, F. 177—178°. — Obige Nitrate mit 10%/ig. NaOH verrieben, Nd. mit W. gewaschen, in 10%/ig. Essigsäure gel., Filtrat mit verd. NH₄OH fast neutralisiert, von etwas Harz filtriert, mit mehr NH₄OH das Toddalin, darauf mit 10%/ig. NaOH das Toddalinin gefällt. — *Toddalin*, $C_{20}H_{21}O_4N$. Rohprod. in 1%/ig. Essigsäure gel., mit NH₄OH fast neutralisiert, nach längerem Stehen filtriert, mit HCl das Hydrochlorid gefällt, umkristallisiert u. mit NH₄OH zers. Aus Chlf. durch Verdunsten farblose Nadelchen, nach Waschen mit Essigester F. 269—270°, meist fast unl. Geht durch Verreiben mit absol. A. u. einem Tropfen starken NH₄OH in eine kristalline, unl. Form von F. 204—206° über. Mit konz. H₂SO₄ orangen, dann tief blutrot, beim Erwärmen rötlichbraun. Mit konz. HNO₃ blutrot, dann rötlichbraun. Mit FRÖHDES Reagens rötlichbraun, dann bräunlichschwarz. Mit ERDMANN'S Reagens orangen, dann rot. Mit V₂O₅-H₂SO₄ grünlichbraun. — *Hydrochlorid*, $C_{20}H_{22}O_4NCl$, H₂O, aus verd. Eg., W. oder A. gelbe Nadeln, F. 205—206°. — *Chloroplatinat*, $(C_{20}H_{22}O_4N)_2$

PtCl₆, gelbe Nadeln, F. 254—256°. — *Chloroaurat*, (C₂₀H₂₂O₄N)AuCl₄, orangegelb, amorph, F. 201—202°. — *Nitrat*, C₂₀H₂₂O₇N₂, Aus einer Lsg. des Acetats mit verd. HNO₃. Aus verd. Eg. oder A. gelbe Nadeln, F. 239° (Zers.). — *Pikrat*, C₂₆H₂₄O₁₁N₄, Nadeln, F. 237—238°. — *Sulfat*, aus verd. Eg. gelbe Nadeln, bei 210° dunkel, F. 236 bis 239° (Zers.). — *Toddalinin*, C₁₅H₁₅O₄N, $\frac{1}{2}$ H₂O. Rohprod. in w. 20%/₀ig. Essigsäure gel., Filtrat gekühlt, mit verd. HCl das Hydrochlorid gefällt, dieses mit 10%/₀ig. NaOH verrieben usw. Aus absol. A. weiß, amorph, F. 180—200° (Zers.), meist unl. Mit konz. H₂SO₄ blutrot, dann schmutziggelblichbraun. Mit konz. HNO₃ rötlichbraun. Mit FRÖHDES Reagens schmutziggelblich, dann braun. Mit ERDMANN'S Reagens rosarot, dann blutrot. Mit V₂O₅-H₂SO₄ tief rot. — *Hydrochlorid*, C₁₉H₁₆O₄NCl, 2 H₂O, aus h. 30%/₀ig. Essigsäure + etwas verd. HCl (wobei stets etwas unl., nichtbas. Prod. von Zers. 260—280° gebildet wurde) hellgelbe Nadeln, F. 283—285°, unl. in W. u. A. — *Chloroplatinat*, (C₁₉H₁₆O₄N)₂PtCl₆, Aus vorigem in 30%/₀ig. Essigsäure. Orangegelb, F. 280—285°. — *Chloroaurat*, (C₁₉H₁₆O₄N)AuCl₄, gelb, amorph, F. 231—232° (Zers.). — *Pikrat*, C₂₅H₁₈O₁₁N₄, hellgelbes Pulver, Zers. 230—235°, unl. in W. u. A. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 271. 477—85. Nov. 1933. Madras, Presid. Coll.) LINDENBAUM.

B. B. Dey und S. Lakshminarayanan, *Hedyotin, ein Alkaloid aus der Wurzel von Hedyotis auricularia*. Die Wurzeln dieser ind. Rubiacee lieferten nacheinander mit Lg. 1,06, Ä. 2,60, CH₃OH 8,94, W. 7,07/₀ Extrakt. Die Lg.- u. Ä.-Extrakte bestanden aus einem zähen Öl mit sehr wenig flüchtigem Öl; der CH₃OH-Extrakt enthielt das ganze Alkaloid; der W.-Extrakt enthielt wenig reduzierenden Zucker u. Glykoside, ferner reichlich Tannine, Albumine u. Farbstoffe. Der Alkaloidgeh. schwankte zwischen 0,12 u. 0,28/₀. Das Wurzelpulver wurde mit sd. CH₃OH erschöpft, u. aus diesem Extrakt wurde das Alkaloid, welches *Hedyotin* genannt wird, nach einem ausführlich beschriebenen Verf. teils als Hydrochlorid, teils als Nitrat isoliert. Aus den Analysen dieser u. weiterer Salze ergab sich für das Alkaloid unter der Annahme, daß es einsäurig ist, die Formel C₁₆H₂₂O₃N₂. Es enthält anscheinend kein OCH₃. Es ist nicht gelungen, die Base selbst rein u. kristallin abzuscheiden. Sie fällt aus einer gesätt. wss. Lsg. des Hydrochlorids mit verd. NaOH als goldgelber, amorpher Nd. aus, der in wss. Suspension unverändert bleibt, aber beim Trocknen in eine pastige, rötliche, in verd. Säuren unl. M. übergeht. — *Hedyotinhydrochlorid*, C₁₆H₂₂O₃N₂Cl, aus CH₃OH + Ä. schwefelgelbe, rhomb. Tafeln, bei 227° sinternd, F. 245° (Zers.), swl. in W., l. in Alkoholen, unl. in Ä., Chlf., Bzl., PAc. Sehr verd. Lsgg. fluorescieren lebhaft blau. — *Nitrat*, C₁₆H₂₃O₆N₃, aus sehr viel W. winzige Würfel, bei 238° sinternd, F. 252° (Zers.). — *Pikrat*, C₂₂H₂₅O₁₀N₅, aus Pyridin oder Nitrobenzol tief gelbe Prismen, F. 265° (Zers.), meist unl. — *Chloroaurat*, (C₁₆H₂₃O₃N₂)₂AuCl₄, hellgelb, amorph, Zers. 305—310°. — *Chloroplatinat*, (C₁₆H₂₃O₃N₂)₂PtCl₆, gelbes Krystallpulver. — *Tetrachlorjodid*, C₁₆H₂₃O₃N₂Cl₄J, Hydrochlorid in wenig h. W. gel., konz. HCl u. dann überschüssige JCl₃-Lsg. (bereitet durch Einleiten von Cl in Suspension von J in konz. HCl bis zur Lsg.) zugefügt, Nd. mit JCl₃-haltigem W. gewaschen u. im Exsiccator getrocknet. Blaßgelb, kristallin, F. 167 bis 170° (Zers.). — *Perbromid* (?). Aus dem Hydrochlorid in W. mit Bromwasser. Gelber Nd., ab 240° sinternd. — Verbb. mit HgCl₂, HgJ₂, Phosphormolybdänsäure u. Kieselschwefelsäure sind blaßgelb, amorph, in W. unl. Das *Dichromat* bildet orangefarbene u. W. wl. Prismen. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 271. 485—90. Nov. 1933. Madras, Presid. Coll.)

LINDENBAUM.

M. Terasaka, *Untersuchung der Alkaloide der Wurzelrinde von Oriza japonica, Thunb.* III. (I. u. II. vgl. C. 1932. I. 243.) Wie I. c. gezeigt, wird *Kokusagin* durch Erhitzen mit CH₃J in ein Isomeres übergeführt, wobei das CH₃ der OCH₃-Gruppe an den N wandert, u. ferner durch KMnO₄ zu einer Phenolcarbonsäure oxydiert. In diesen Eig. gleicht es anderen Rutaceenalkaloiden, besonders dem Dictamnin u. Skimmianin (vgl. ASAHINA u. Mitarbeiter, C. 1930. II. 2654. 2655). Ferner stimmen die Absorptions-



kurven dieser 3 Alkaloide fast überein; nur ist *Kokusagin* etwas bathochromer. Vf. erteilt dem *Kokusagin* vorläufig nebenst. Konst.-Formel. — Die Wurzelrinde enthält 2 weitere Basen, welche sich aus der dicken Fl. nach Abscheidung des Orizins u. *Kokusagins* durch Erwärmen mit HCl isolieren lassen. Die eine wird *Kokusaginin* genannt. Zus. C₁₄H₁₃O₄N oder C₁₄H₁₅O₄N, aus A. farb- u. geschmacklose Prismen, F. 171°, unl. in W. u. PAc., sonst l. mit violetter Fluoreszenz, unl. in h. Laugen. Enthält 3 OCH₃; das 4. O-Atom u. das N-Atom sind indifferent. Gibt mit verd. HCl ein *Hydrochlorid*, C₁₄H₁₄(OH)₄O₄NCl + $\frac{1}{2}$ H₂O, wasserfrei Zers. 225°. *Chloroaurat*,

(C₁₄H₁₄₍₁₆₎O₄N)AuCl₃, Zers. 162—163°. *Chloroplatinat*, F. 290°. *Pikrat*, F. 218°. Bzgl. seines Absorptionsspektrums nähert sich Kokusagin der Skimmianreihe; vielleicht ist es mit Skimmianin isomer. — Die andere Base, *Kokusaginolin* genannt, wurde durch wiederholte Fällung mit HCl gereinigt. Zus. C₁₇H₁₃O₆N + 1½ H₂O, aus A. fast farb- u. geschmacklose Prismen, F. 283°, unl. in W. u. PAc., wl. in A. mit blauvioletter Fluoreszenz, l. in Laugen u. Alkalicarbonaten. Ist nach der Titrierung eine Phenolbase, obwohl es keine FeCl₃-Färbung gibt. Mit konz. H₂SO₄ grün, mit konz. HNO₃ schwach orangerot. Reduziert weder FEHLINGSche noch k. KMnO₄-Lsg. Enthält 2 OCH₃ u. 1 OH; andere Gruppen nicht nachweisbar. Nitrosork. negativ, also tertiäre Base. Mit Acetanhydrid ein *Acetylderiv.*, C₁₉H₁₆O₆N, F. 172,5°. Spektrograph. schließt sich Kokusaginolin den übrigen Basen an; es ist der Phenolbase aus Orixin recht ähnlich. — Ferner wurde aus der Rinde eine in Chlf. l. Verb. C₁₆H₁₈O₆ isoliert, vermutlich ein Lacton, Tafeln, F. 252,5°, wl. in A., Eg., unl. in k. Alkali. OCH₃ u. CO nicht vorhanden, aber GÄBELSche Rk. positiv. Mit Acetanhydrid ein *Acetylderiv.*, F. 122°. (J. pharmac. Soc. Japan 53. 219—21. 1933. Tokushima, Techn. Hochsch. [Orig.: japan.; Auszug: dtsh.]) LINDENBAUM.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

V. Subrahmanyan und G. S. Siddappa, *Die Wirkung des Hefeextraktes auf das Wachstum der Pflanzen*. Ähnliche Befunde, wie sie VIRTANEN u. HAUSER (vgl. C. 1933. II. 2997) berichten, sind von den Vff. bereits früher veröffentlicht worden. Die Extrakte wurden den Pflanzen (*Helianthus annuus*), um Veränderungen im Boden zu vermeiden, direkt injiziert. In der mit Hefeextrakt behandelten Pflanzengruppe kam eine größere Prozentzahl der Pflanzen in Blüte als bei der Kontrollgruppe; die Zahl der Blüten an der einzelnen Pflanze u. das Blütentrockengewicht war bei den behandelten Pflanzen erheblich höher als n. Injektion von Extrakten aus Blut steigerte das Gesamtgewicht der Pflanzen, ohne Einfluß auf Blüte u. Samenldg. zu haben. Es ist möglich, daß diesen Beobachtungen prakt. Bedeutung zukommt. (Nature, London 132. 713. 4/11. 1933. Bangalore, Indian Inst. of Science, Dep. of Biochem.) WADEHN.

Ferruccio Ara, *Über die Wirkung einiger Salze des Wismuts, Bleis, Kupfers und Quecksilbers auf die Entwicklung von Typhusbazillen und Colibakterien*. In Mischkulturen von Typhusbazillen u. Colibakterien läßt sich die Entw. der letzteren durch Zusatz von Bi-, Cu-, Hg- u. Pb-Salzen zum Nährboden stark zurückdrängen. (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 6. 406—09. Modena.) GRIMME.

L. Reiner, *Vergleich der bindenden, antigenen und toxischen Eigenschaften chemisch veränderten Diphtherietoxins und -toxoids*. Diphtherietoxin bzw. -toxoid in gereinigtem u. rohem Zustande wurden an diazotierte *Arsanilsäure* gekuppelt. Die so erhaltenen Farbstoffe zeigten bei der As- u. N-Best. relativ hohe Quotienten As/N, die sich zwischen 1:5,7—1:21,2 bewegten. Die Toxicität änderte sich nicht, ebenso zeigten sich die bindenden Fähigkeiten bei der RAMONSehen Flockungrk. erhalten, jedoch war die immunisierende Fähigkeit verlorengegangen. (J. Immunology 24. 213—20. 1933. New York, Univ.) SCHNITZER.

L. Reiner, *Adsorption von Diphtherietoxoid an Cellulosederivate und Eisenhydroxyd-gel*. Diphtherietoxoid wird von Cellulosenitrat, Celluloseacetat u. Fe(OH)₃ adsorbiert, wobei das Nitrat besser wirksam ist als das Acetat. Bei leicht saurer Rk. u. niedriger Temp. wird die Adsorption begünstigt. Durch leicht alkal. Lsg. von pH = 7,6—7,8 wird das Toxoid in gereinigter Form wieder cluiert. Eine Verunreinigung, die unspezif. Rkk. beim Menschen hervorruft, verhielt sich physikal. wie das Toxoid. (J. Immunology 24. 221—27. 1933. New York, Univ.) SCHNITZER.

E. W. Todd, *Hämolsinbildung durch Streptokokken in Serumnährböden, seine antigene Eigenschaft und Wirkung auf Antistreptolysin in vitro*. Durch Züchtung hämolyt. Streptokokken in fl. Nährböden mit u. ohne Zusatz von Serum (20%) erhält man durch Filtration 2 verschiedene hämolyt. Gifte. Beide wirken als Antigen für das Kaninchen, aber der so gebildete Antikörper ist nur imstande, das serumfrei gewonnene Hämolsin in vitro zu neutralisieren. Die Natur dieses unterschiedlichen Verh. war nicht aufzuklären; es ließ sich aber feststellen, daß nachträglicher Serumzusatz zu serumfreiem Gift das Antihämolsin nicht störte. Züchtung von Streptokokken in Ggw. von antihämolyt. Serum führt zur Bldg. eines akt. Hämolsins, das nicht mit dem Antikörper reagiert. (J. Pathol. Bacteriology 36. 435—46. 1933. Sutton, Belmont Laboratories.) SCHNITZER.

José Zozaya und Janet Clark, *Aktive Immunisierung von Mäusen mit den Polysacchariden der Pneumokokken Typ I, II und III*. Die spezif. Kohlehydrate der Pneumokokken Typ I, II u. III, adsorbiert an Kolloidiumteilchen oder Kohle, wirken noch als Antigene bei der Immunisierung von Mäusen. Die entstehende Immunität ist bei Typ I u. Typ II spezif., bei Typ III greift die Immunität auf Typ I über. Bei Verwendung freien Polysaccharids zur Immunisierung sind schwächere Konz. wirksamer als stärkere. (J. exp. Medicine 57. 21—40. 1933. Glenolden, Mulford Lab.) SCHNITZER.

Harald Ward Dudley und Wilson Smith, *Einfache Methode für die Darstellung der spezifischen löslichen Substanz des Pneumococcus Typ I*. Züchtung der Keime in Bouillon mit 5% Serum u. 0,6% Glucose. In den ersten Tagen der Bebrütung wird die eintretende Säuerung durch Zusatz von NaOH mehrfach ausgeglichen. Nach Abschluß der Bebrütung wird durch Kochen unter Zusatz von Eisessig entweift u. nach Abfiltrieren vom Nd. im Vakuum eingeengt bis zur Sirupkonsistenz. Durch wiederholte Fällung mit A. bei alkal. Rk., wobei die in W. unl. Bestandteile immer entfernt werden, wird schließlich ein gallertiges, bei leicht alkal. Rk. in W. l. Präzipitat erhalten, das bei saurer Rk. mit A. völlig gefällt werden konnte u. nach Trocknung ein völlig in W. l. braunes Pulver mit 8,44% N ergab. Ausbeute: 9,1 g aus 42 l Kultur. Dieses Rohprod. entspricht in seinem Präzipitintiter der Originalkultur u. kann weiter gereinigt werden. Eine geeignete Methode dafür scheint die Verdauung mit Trypsin zu sein. (J. Path. Bacteriology 37. 341—44. Nov. 1933. Hampstead, Nat. Inst. med. Res.) SCHNITZER.

Arthur Geoffrey Norman, William Harold Peterson und Ray Clyde Houtz, *Die Chemie der Gewebe von Schimmelpilzen. I. Lösliche Kohlehydratbestandteile*. Vers. einer Analyse der Kohlehydrate von Aspergillus Fischeri bei Wachstum auf Glucose-NH₄NO₃-Medium. Die in W. l. Kohlehydrate konnten mit saurem A. niedergeschlagen werden. Keine Farbrk. mit J, leicht hydrolysierbar mit 3% H₂SO₄, Cellophan-dialysierfähig. $[\alpha]_D^{22} = +86,2^\circ$. Hydrolyseprod.: nur Glucose. Durch Alkaliextraktion u. Säurefällung wurde eine alkalilösliche eiweißreiche Fraktion erhalten, die sich aber weder durch Cu-Fällung, noch durch enzymat. Verdauung oder fraktionierte Säurefällung reinigen ließ. Durch A.-Fällung der Alkalilsg. wurde ein Kohlehydrat mit niedrigem N-Geh. gewonnen, das mit J intensive Blaufärbung gab u. spezif. Drehung $+85,1^\circ$ besaß. N lag in Eiweißbindung vor, war aber kein Hexosamin. Durch Takadiastase, Malzdiastase u. Luizym entstand ein reduzierender Zucker. Bei Unterbrechung der Hydrolyse ergaben sich Anzeichen von 2 verschiedenen, einer leicht u. einer schwer hydrolysierbaren Zuckerverb. (Biochemical J. 26. 1934—45. Madison, Univ. of Wisconsin, Dep. of agricult. Chem.) OPPENHEIMER.

Arthur Geoffrey Norman und William Harold Peterson, *Die Chemie der Gewebe von Schimmelpilzen. II. Das widerstandsfähige Zellwandmaterial*. (Vgl. vorst. Ref.) Nach energ. Alkalibehandlung (Kochen mit 2—60% NaOH 1, 2, 3 bzw. 48 Stdn.) der Aspergilluskulturen wird ein Material mit ca. 3% N erhalten. Nach Hydrolyse mit HCl konnte Hexosamin festgestellt u. 35% des ursprünglichen Materials als Anhydrohexosamin errechnet werden. In Celluloselösungsmm. war das Material unl., jedoch wurde ein Xanthat gewonnen. Nach Acetylierung wurden nur Spuren eines acetylierten Körpers erkannt. (10,7% Acetyl enthielt das unl. Acetylierungsprod.) Mit Eisessig u. H₂SO₄ gelang in der Kälte ebenfalls keine Isolierung eines Körpers, in der Wärme trat Zers. auf. Nach Hydrolyse in konz. H₂SO₄ wurden 72% Glucose wiedergefunden. Weniger energ. Hydrolyse führte je nach Druckanwendung rascher oder langsamer zu bald mehr Glucose, bald mehr Hexosamin. Essigsäure gab es bei der sauren Hydrolyse etwa so viel, daß eine CH₃CO-Gruppe auf ein Hexosamin käme. Die Einw. von Cellulose zerstörenden Organismen war sehr gering. Die Annahme liegt nahe, daß das Zellwandmaterial von Aspergillus mit den Cellulosesubstanzen der Pflanzen wenig zu tun hat. Die 2 Komponenten, die vorzuliegen scheinen, bestehen einmal aus Hexosamin, Glucose u. CH₃CO u. zum andern aus Körpern, die leichter nur zu Glucose allein hydrolysieren. (Biochemical J. 26. 1946—53.) OPPENHEIMER.

M. J. Johnson, W. H. Peterson und E. B. Fred, *Zwischenprodukte bei der Aceton-Butylalkoholgärung*. (Vgl. C. 1931. II. 3352.) Zur Unters. des bei der Aceton-Butylalkoholgärung erfolgenden Abbaues wurden verschiedene Substanzen, welche als Zwischenprod. in Frage kommen, auf ihre Vergärbarkeit geprüft. Acelessigsäure wird bei Zusatz zu einer lebhaft gärenden Kultur von Clostridium acetobutylicum rasch zu Aceton decarboxyliert. Das gleiche kann mit zentrifugierten u. gewaschenen Zellen von Clostridium erreicht werden. Das decarboxylierende Agens findet sich nicht im

BERKEFELD-Filtrat der Kultur u. scheint daher intracellulär zu sein. — *Brenztraubensäure* wird leicht vergoren unter Bldg. von Essigsäure, Aceton u. Acetylmethylcarbinol. Es wird eine neue Methode zur Best. der Brenztraubensäure beschrieben. — *β-Oxybuttersäure* wird bei Zusatz zu einer lebhaft gärenden Glucoselsg. anscheinend nicht zerstört. Verss., diese Säure aus einem n. Gäransatz zu isolieren, führten nicht zum Ziel. — Methylglyoxal u. Aldol erwiesen sich auch in kleinen Mengen als tox. für Clostridium. (J. biol. Chemistry 101. 145—57. Juni 1933. Madison, Univ. of Wisconsin.)

HESSE.

William Hallock Park and Anna Wessels Williams, Pathogenic micro-organisms 10 th ed., enl. and rev. London: Bailliere 1933. (867 S.) 8°. 35 s. net.

E₆. Tierphysiologie.

Dietrich Bodenstern, *Zur Frage der Bedeutung hormoneller Beziehungen bei der Insektenmetamorphose*. Es werden die Gründe zusammenfassend dargelegt, aus denen hervorgeht, daß bei der Metamorphose der Insekten, speziell der Lepidopteren, hormonale Einflüsse mitwirken dürften. Es scheinen mehrere Metamorphosenhormone (larvale, puppale u. imaginale) nacheinander die Entw. zu beeinflussen. (Naturwiss. 21. 861—63. 8/12. 1933. Rovigno d'Istria.)

WADEHN.

S. Shimasaki, *Über die histologischen Veränderungen der endokrinen Organe der mit Gelatine und Tyrosin gefütterten weißen Ratten*. Ratten wurden eiweißfrei oder eiweißfrei, aber mit Zusatz von Gelatine oder Gelatine + Tyrosin ernährt. Es kam zu Gewichtsabfall u. degenerativen Erscheinungen in allen endokrinen Organen, die bei den mit Gelatine + Tyrosin gefütterten Tieren in Schilddrüse u. Hoden am wenigsten ausgesprochen waren. (Folia endocrinol. japon. 8. 101—02. 1933. Kioto, Univ., I. Med. Klin. [nach dtsh. Auszug referiert].)

WADEHN.

Mitsuo Takahashi, *Über den Einfluß der Milz und verschiedener Hormonpräparate auf den Grundumsatz*. Der Grundumsatz von milzlosen männlichen Mäusen wurde vor u. nach Verabfolgung von Hormonpräparaten bestimmt. Adrenalin, Insulin in großen Dosen, Hypophorin waren synergist. zur Milzfunktion; Insulin in kleinen Dosen, Thyroxin, Pituitrin, Pituglandol erwiesen sich als antagonist. zur Milzfunktion. Kochsalz-auszüge der Milz enthalten den den Grundumsatz beeinflussenden Wirkstoff der Milz. (Sei-i-kwai med. J. 52. 7—8. März 1933. Tokio, Jikeikwai Med. Fak., Pharmakol. Inst. [Orig.: japan.; Auszug: dtsh.].)

WADEHN.

A. Mandelstamm, W. Tschakowsky und G. Bondarenko, *Experimentelle Untersuchungen zur Frage des Menotoxins*. Frauenblut aus verschiedenen Stadien des Cyclus wurde zu 10% der Nährlsg. keimender Lupinen zugesetzt. Es fand sich kein Anhaltspunkt, daß bei gesunden Frauen im Menstrualblut oder im zirkulierenden Blut ein Menotoxin vorhanden ist. (Arch. Gynäkol. 154. 636—43. 17/11. 1933. Charkow, Med. Inst. Geburtshilf.-gynäkol. Klin., Inst. f. Mutterschaftsfürsorge u. Inst. f. Veterinaria.)

WADEHN.

C. Kaufmann, *Diagnostische Fortschritte auf dem Gebiet hormonaler Ovarialstörungen*. Die Ovarialinsuffizienz ist häufig nur ein Symptom einer Allgemeinschädigung, die festzustellen wichtigste Aufgabe ist. (Dtsch. med. Wschr. 59. 1732—34. 17/11. 1933. Berlin, Charité Univ. Frauenklin.)

WADEHN.

Ludwig Brings, *Zur Bekämpfung der klimakterischen Beschwerden durch Hormonklimasan*. Hormonklimasan (CHEMOSAN A.-G.), das ein Kombinationspräparat unter Zusatz von Ovarialhormon darstellt, ist ein Mittel, mit dem bei künstlichem u. physiolog. Klimakterium ausgezeichnete Erfolge zu erzielen sind. (Med. Klinik 29. 1590—91. 17/11. 1933. Wien, Gynäkol. Abt. d. Krankenhauses Wilden.)

WADEHN.

M. A. Magath und R. M. Rosenfeld, *Zur Frage der Wirkung des Follikelhormons auf das Ovarium und der Wechselbeziehungen zwischen den Sexualhormonen des Ovariums und des Hypophysenvorderlappens*. (Vgl. C. 1933. II. 1694.) Die langdauernde Zufuhr kleiner Dosen Follikelhormon hat bei infantilen Mäusen keine hemmende Wrkg. auf die Follikelreifung. Werden größere Dosen Follikulin (12 M.-E. täglich) gemeinsam mit Prolan injiziert, so ist eine ausgesprochene Förderung der luteinisierenden Wrkg. des Prolans zu beobachten. Das Follikulin war ein nichtkrystallisiertes Präparat aus Stutenharn. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 233. 311—28. 7/11. 1933. Kiew, Biolog. Abt. d. Staatsinst. f. Endokrinologie u. Organotherapie.)

WADEHN.

Rudolf Spiegel, *Über intravenöse Follikulintherapie*. Bei Genitalblutungen, die auf entzündlichen Veränderungen an den Adnexen beruhen, hatte intravenöse Follikulin-

zufuhr recht häufig guten Erfolg. Bei Genitalblutungen auf anderer Grundlage kann die Verwendung von Prolan Vorteile bringen. (Dtsch. med. Wschr. 59. 1726—29. 17/11. 1933. Frankfurt a. M., Univ.-Frauenklin.) WADEHN.

Otfried O. Fellner, *Hormonale Behandlung der Arteriosklerose (Hypertonie)*. Einige Fälle von Hypertonie konnten durch hohe Dosen von *Feminin*, dem weiblichen Sexualhormon, günstig beeinflusst werden. (Med. Klinik 29. 1713—14. 15/12. 1933. Wien.) FK.

William M. Moffat, *Die Wirkung von Pituitrininjektionen auf den Blutdruck beim Menschen*. Intramuskuläre Injektionen von Pituitrin (PARKE DAVIS CO. „für Geburtshilfe“) haben keine konstante Wrkg. auf den Blutdruck beim Menschen. Blutdrucksenkungen sind sogar häufiger als Blutdrucksteigerungen. (Amer. J. med. Sci. 186. 854—60. Dez. 1933. Santa Barbara, Cottage Hosp., Dep. of Med.) WADEHN.

J. A. Collazo, J. Puyal und Isabel Torres, *Hypophyse und anaerober Kohlehydratumsatz: Die Milchsäure im Blute*. (Vgl. C. 1933. II. 2156.) Mittelgroße Dosen der verschiedenen Präparate aus der Neurohypophyse bewirken bei Kaninchen eine Senkung des Milchsäuregeh. im Blut, die vielleicht auf einer Resynthese zu Zucker beruht. Große, schwer tox. Dosen dieser Präparate steigern den Milchsäuregeh. des Blutes. Es gilt dies sowohl für Pitressin als auch Pituitrin, Pitocin u. Orasthin. Der Blutzucker wird nur wenig beeinflusst. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 233. 503—13. 6/12. 1933. Santander, Inst. f. ärztliche Fortbildg. Fundacion Valdecilla.) WAD.

B. P. Wiesner und N. M. Sheard, *Sexuelles Benehmen hypophysektomierter männlicher Ratten*. Nach Entfernung der Hypophyse wird das Rattenmännchen sexuell interessellos. Dieser Verlust der sexuellen Reizbarkeit ist bereits 24 Stdn. nach der Operation bemerkbar u. hält für die Dauer an. Die Entfernung der Hoden wird erst nach erheblich längerer Zeit wirksam. Die teilweise Entfernung des Vorderlappens führt beim Rattenmännchen zu einer verminderten Energie in der Ausübung der Kopulation. Es scheint ein Hypophyseninkret zu existieren, das den Geschlechtstrieb bedingt. Dieses Inkret wirkt nicht über die Gonaden. (Nature, London 132. 641. 21/10. 1933. Edinburgh, Univ., Inst. of Animal Genet., Macaulay Labor.) WADEHN.

H. Eitel, G. Löhr und A. Loeser, *Untersuchungen über die Stoffwechselwirkungen der thyreotropen Substanz des Hypophysenvorderlappens*. (Vgl. C. 1933. II. 1200.) Die Injektion von 400 Meerschweincheinheiten thyreotropen Hormons SCHERING bewirkt bei Ratten ein Ansteigen der Acetonkörperwerte (Aceton, Acetessigsäure u. β -Oxybuttersäure) im Blute von 10,52 auf 25,25 mg-% innerhalb 2 Stdn. Gleichzeitig mit dem Anstieg der Acetonkörper geht ein Absinken des Leberglykogens um etwa 63,7% einher. Nach 24 Stdn. sind die Werte zur Norm zurückgekehrt. Diese Verschiebung im Blutketonkörpergeh. u. im Leberglykogen nach der Injektion von thyreotropem Hormon erfolgt nur bei intakter Schilddrüse; die Wrkg. ist also abhängig von der Anwesenheit dieses Organs. (Klin. Wschr. 12. 1776—77. 11/11. 1933. Freiburg i. Br., Univ., Chirurg. Klin., Med. Klin. u. Pharmakol. Inst.) WADEHN.

Hans-Peter Müller, *Erfahrungen mit dem thyreotropen Hormon des Hypophysenvorderlappens in der Schwangerschaft, insbesondere bei Schwangerschaftsnierenschädigung*. Das thyreotrope Hormon löst bei gesunden Schwangeren u. solchen Schwangeren, die an Schwangerschaftsnierenschädigung litten, keinen nachweisbaren Effekt aus. (Klin. Wschr. 12. 1899—1901. 9/12. 1933. Königsberg, Univ., Frauenklin.) WADEHN.

M. Mitani, *Über die durch Einverleibung von Darm-Eiweißäulnisprodukten erzeugte Lipämie und den Einfluß verschiedener Hormone darauf*. III. Mitt. *Über den Einfluß der Nebennierenexstirpation*. (II. vgl. C. 1933. I. 1150.) Bei Kaninchen erhöht sich nach Entfernung der Nebennieren der Fett-, Lipoid- u. besonders der Cholesteringeh. des Blutes. Bei epinephrektomierten Kaninchen ist die nach Einverleibung von im Darm entstehenden Eiweißäulnisprodd. eintretende Lipämie gegenüber der Norm verstärkt. (Folia endocrinol. japon. 8. 94. 1933. Kioto, Univ. I. med. Klin. [Nach dtseh. Auszug ref.]) WADEHN.

M. Mitani, *Über die durch Einverleibung von Darm-Eiweißäulnisprodukten erzeugte Lipämie und den Einfluß verschiedener Hormone darauf*. IV. Mitt. *Über den Einfluß von Insulin und Insulin plus Traubenzucker*. (III. vgl. vorst. Ref.) Die nach Verfütterung von Eiweißäulnisprodd. auftretende Lipämie wird durch Insulin u. noch mehr durch Insulin + Glucose gehemmt. (Folia endocrinol. japon. 8. 102—03. 1933. Kioto, Univ., I. med. Klin. [Nach dtseh. Auszug ref.]) WADEHN.

M. Mitani, *Der Einfluß von einverleibtem Schwefel auf das Gewicht und den Adrenalingehalt der Nebenniere sowie auf die gefäßkontrahierende Wirkung des Bluteserums*. Kurzdauernde Behandlung mit intramuskulären Injektionen größerer Dosen Schwefel

führt zur Abnahme von Gewicht u. Adrenalingeh. der Nebennieren; die gefäßkontrahierende Kraft des Serums nimmt zu. Langdauernde Fütterung mit kleinen Dosen Schwefel wirkt ebenso, das Gewicht der Nebenniere nimmt aber zu. Kurzdauernde Verfütterung von Schwefel führt zur Verringerung der gefäßkontrahierenden Kraft des Serums. (*Folia endocrinol. japon.* 8. 104. 1933 Kioto, Univ., I. med. Klin. [Nach dtsh. Auszug ref.] WADEHN.

Theodor Grüneberg, *Die Beeinflussung der Psoriasis durch Nebennierenrindenextrakt.* (Vorl. Mitt.) Nebennierenrindenextrakt nicht näher geschilderter Herstellungsart hatte eine günstige Wrkg. bei psoriatic. Exanthem. (*Klin. Wschr.* 12. 1908—09. 9/12. 1933. Halle, Univ. Hautklin.) WADEHN.

A. W. Spence, *Die Wirkung der Zuführung von Cyaniden auf die Schilddrüse des Huhnes.* Hühner sind gegen Acetonitril sehr widerstandsfähig; es bedurfte außerordentlich hoher Dosen (0,5—1 g täglich über 30 Tage) um auch nur bei einigen der Versuchstiere deutliche Hyperplasie der Schilddrüse hervorzurufen. — Die Thiocyanat-Ausscheidung betrug beim Huhn nur 0,07—0,1% des CN als Thiocyanat gegen 20% beim Säugetier. Es ist anzunehmen, daß beim Huhn die Abspaltung des CN aus dem Acetonitril nur sehr schwer erfolgt. (*J. Pharmacol. exp. Therapeutics* 48. 327—31. Juli 1933. New York, Montefiore Hosp. Labor. Div., Baltimore, Johns Hopkins Hosp., Cardiograph. Dep.) WADEHN.

Walter Neuweiler, *Über den Schilddrüsenhormongehalt des Blutes in der Schwangerschaft.* Es läßt sich im Schwangerenblut kein erhöhter Schilddrüsenhormongeh. feststellen. Injektionen von Schwangerenblut haben auf das Leberglykogen u. den Acetonkörpergeh. des Blutes bei Ratten oder auf die Acetonitrilfestigkeit bei Mäusen keinen von der Injektion von Normalblut abweichenden Effekt. (*Arch. Gynäkol.* 154. 326—53. 17/11. 1933. Bern, Univ., Frauenklin.) WADEHN.

Emil Szász, *Über Jodausscheidung gesunder und hyperthyreoter Menschen im Höhenklima.* Im Höhenklima scheint die J-Ausscheidung durch die Haut gegenüber den Verhältnissen im Flachland vermindert zu sein. Dagegen dürfte im Höhenklima die J-Ausscheidung durch die Lunge — entsprechend der gesteigerten Atmungstätigkeit — verstärkt sein. (*Med. Klinik* 29. 1584—87. 17/11. 1933. Hohe Tatra, Tatra-sanatorium Altschmeck.) WADEHN.

Harold Levine und Roe E. Remington, *Wird Kropf durch den Jodmangel an sich erzeugt?* Es werden die Gründe zusammengestellt, aus denen ersichtlich ist, welche Rolle Ernährung, Licht, Temp., Vitamine u. s. f. bei der Kropfentstehung spielen. Kropf tritt nicht nur bei absolutem Mangel an J auf, sondern auch dann, wenn äußere Einflüsse einen Jodbedarf erzeugen, den die für die n. Verhältnisse ausreichende Jodzufuhr nicht zu decken vermag. (*J. chem. Educat.* 10. 649—59. Nov. 1933. Charleston, Medic. Coll. of the State of South Carolina, Dep. of Nutrition.) WADEHN.

J. F. Mc Clendon, *Jod und Kropf in besonderer Berücksichtigung des fernen Ostens.* (Vgl. C. 1933. II. 1538.) Es werden die Resultate der J-Analysen einer großen Reihe japan. Pflanzen (Seegrasarten) mitgeteilt. Der J-Reichtum dieser von den Japanern regelmäßig genossenen Pflanzen ist außerordentlich hoch. Japan ist das einzige kropffreie Land der Erde. (*J. biol. Chemistry* 102. 91—99. Sept. 1933.) WADEHN.

E. Sehr, *Neuere Feststellungen bei der Basedowschen Krankheit und den klimakterischen Beschwerden des Weibes sowie über die Behandlung beider Zustände mit Dijodtyrosin.* (Vorl. Mitt.) Manche Beschwerden des Klimakteriums (z. B. Wallungen) sind die Folgen einer vermehrten Ausschüttung des Schilddrüsenhormons in die Blutbahn. Verabfolgung von Dijodtyrosin hat daher in diesen Fällen einen günstigen Erfolg. (*Med. Klinik* 29. 1614—15. 24/11. 1933. Freiburg i. Br.) WADEHN.

H. G. van der Weij, *Über das Vorkommen des Wuchshormons in Meeresalgen.* Es gelang, in jungen Exemplaren von *Valonia macrophysa* das Wuchshormon nachzuweisen. In 1 l des Zellsaftes waren 0,12—0,21 γ Auxin enthalten. Das Zellwandmaterial derselben Ausgangsmengen enthält die gleiche Menge des Hormons, aber in 20-fach höherer Konz. (*Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc.* 36. 759—60. 1933.) WADEHN.

H. G. van der Weij, *Über Wuchsstoff bei *Elaeagnus angustifolius*.* Junge, auf Agar gehaltene Blätter von *Elaeagnus angustifolius* gaben nachweisbare Mengen von Wuchshormon ab, die Vegetationsspitzen dagegen nicht. Der im Blatt gebildete Wuchsstoff wird im Stengel nur in basaler Richtung transportiert. (*Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc.* 36. 760—61. 1933.) WADEHN.

F. A. Mc Junkin und C. D. Hartman, *Konzentrierung und Reinigung einer wachstumshemmenden Substanz der Nieren*. Vorläufiger Bericht. Zur Auswertung der Extrakte dienen junge Ratten. Es werden die Nieren der Versuchstiere u. die der Geschwistertiere histolog. untersucht. Im positiven Fall bleibt die Zahl der Mitosen in den Nieren der Versuchstiere stark hinter der bei den Kontrollen zurück. — Zur Herst. wirksamer Extrakte werden die fein zermahlenden Nieren ausgewaschener Rinder mit 60%ig. A., der 0,2% HCl enthält, gut verrührt u. 24 Stdn. stehen gelassen; es werden 500 ccm des A. auf 100 g Gewebe verwandt. Das Kolat auf $\frac{1}{30}$ seines Vol. vorsichtig einengen, den wss. pH-Stand auf das alte Vol. bringen, die Fl. mit NaOH auf $pH = 4,4-4,7$ einstellen, pH muß unter 5 bleiben. Das gleiche Vol. Aceton zur Lsg. geben, 24 Stdn. in den Eisschrank stellen. Nd. abfiltrieren u. pH der Lsg. erneut einstellen, auf $\frac{1}{30}$ des Vol. zur Entfernung des Acetons einengen u. dann mit W. u. Trichloressigsäure auf das ursprüngliche Vol. bringen, so daß die Konz. an Trichloressigsäure 2,5% wird. Nach 24-std. Stehen in der Kälte Nd. abzentrifugieren, vorsichtig trocknen, pulvern u. im Soxhlet mit $CHCl_3$ die Lipoide entfernen. Das Pulver in dem sauren A. lösen u. die mehrfache Menge A. zur Lsg. geben. Es fällt ein Nd., der nach Waschen mit A. u. Ä. u. Trocknen l. in H_2O ist. Ausbeute 1—2 g aus einer großen Rinderniere. (Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A. 19. 823—24. Sept. 1933. Chicago, Loyola Univ. School of Med., Dep. of Pathol.) WADEHN.

Jac. J. de Jong, *Ist Histamin der stärkste Reiz für die Magendrüsen?* Es konnte einwandfrei festgestellt werden, daß die Probemahlzeit einen stärkeren Reiz auf die Sekretion von freier HCl durch die Magendrüsen ausübt als die subcutane *Histamininjektion*. Es ist falsch, von einer absol. Achylie zu sprechen, wenn nach subcutaner Histamininjektion keine HCl im Magensaft nachweisbar ist. Erst wenn einige Stdn. nach einer Probemahlzeit der Magensaft keine freie HCl enthält, handelt es sich um ein völliges Darniederliegen der HCl-Sekretion. (Klin. Wschr. 12. 814—15. 1933. Leiden, Holland, Univ.) FRANK.

Allan Henry Hector Fraser, *Die gegenseitigen Beziehungen von Calcium und anorganischem Phosphor im Schafsblut*. (Biochemical J. 26. 2166—68. 1932. Aberdeen, Rowett Res. Inst.) OPPENHEIMER.

John Haldi, *Milchsäure im Blut und in den Geweben nach intravenöser Injektion von Natriumbicarbonat*. Bei Hunden war der Milchsäuregeh. nach intravenöser Zufuhr von $NaHCO_3$ in den Organen u. im Blut vermehrt u. zwar nach wenigen Minuten im Blut um etwa 130%. Die Steigerung war im Blut viel erheblicher als in der Gehirnsubstanz. In dem Nierengewebe blieb die Zunahme nicht so stark hinter der im Blute zurück. — Die Milchsäureausscheidung im Harn nahm nach $NaHCO_3$ zu. (Amer. J. Physiol. 106. 134—44. 1/10. 1933. Ann Arbor, Michigan Univ., Physiol. Dept.) F. MÜLLER.

Gino Bergami, *Untersuchungen über die Wirkung zusammengesetzter Polypeptide auf die Blutbildung*. Die mit dem von GANARRINI „*Eparama*“ genannten zusammengesetzten Polypeptid am Kaninchen gemachten Verss, ergaben eine gewaltige Steigerung der roten Blutkörperchen. (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 6. 716—17. Mailand.) GRI.

E. F. Adolph und M. J. Gerbasi, *Die Konzentration des Blutes unter dem Einfluß von Amytal und Urethan*. Beim Hunde findet man nach intraperitonealer Zufuhr von *Na-Amytal* (50 mg pro kg) starke Verd., von *Äthylurethan* (2 g pro kg) starke Eindickung des Blutes. Diese Veränderungen der Konz. des Blutes sind sehr gering, wenn diese Narkotica in den Magen gegeben wurden. — Die Konz. des Plasmas ändert sich, wenn auch weniger stark, in der gleichen Weise. Nach *Urethan* verliert das Plasma auch Eiweiß. (Amer. J. Physiol. 106. 35—45. 1/10. 1933. Rochester, Univ. School of Med. and Dent.) F. MÜLLER.

J. T. Irving, *Einfluß der Jodessigsäure auf das Blutzuckerniveau*. In Durchströmungsverss. am Kaninchenbein ergab sich bei n. Durchströmung ein Zuckerverbrauch von 96 mg/kg pro Stunde, bei Jodessigsäurezusatz 19, bei Insulinzusatz 164, bei Insulin + Jodessigsäure 84. (Nature, London 132. 315. 26/8. 1933. Bristol, Univ., Dep. of Physiol.) OPPENHEIMER.

Ali Hassan und Mohammed Abdel Salam El Ayyadi, *Der Effekt der Hydrolyse auf die Zucker des normalen Harns*. Von 3 Fällen abgesehen trat in dem mit Tierkohle behandelten Harn von 150 gesunden Personen nach Hydrolyse mit 10% HCl eine Verminderung des Red.-Vermögens auf. Prüfung mit Hilfe der Osazone ergab, daß mindestens teilweise die Verminderung durch die Zerstörung von *Isomaltose* bedingt ist. In den erwähnten Ausnahmefällen konnte *Sukrose* nachgewiesen werden. (Biochemical J. 26. 1851—56. 1932. Cairo, med. Fak., Biochem. Labor.) OPPENHEIMER.

Leo Pollak und Alfred Selinger, *Über das besondere Verhalten des Diabetikers bei der Galaktoseassimilation*. Während des Belastungsvers. bei Diabetikern mit Galaktose nimmt die Dextrosekonz. im Blute sehr erheblich zu, worin ein sehr charakterist. gradueller Unterschied zwischen Diabetikern u. Nichtdiabetikern zu erblicken ist. Die Ursache ist besonderen, zuckermobilisierenden, durch die Galaktose ausgel. Reizen auf die Leber zuzuschreiben, die beim Nichtdiabetiker infolge der dämpfenden Wrkg. des Insulins nur schwach oder gar nicht zur Wrkg. kommen. (Z. klin. Med. **124**. 321 bis 342. 1933. Wien, Krankenh. Wieden.) FRANK.

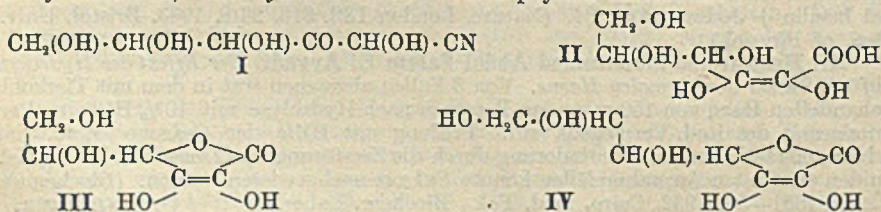
M. Sakauchi, *Experimentelle Untersuchungen über den Mechanismus der Glykosurie beim Hunger und bei der Unterernährung*. Umfangreiche Unterss. an Kaninchen, bei denen im n. Zustand der Blutzucker, die Red.-Kraft u. Osazonblgd. des Harns, das Verh. der Daten im Belastungsvers., der O₂-Verbrauch u. der Leberglykogengeh. festgestellt wurde, woran sich entsprechende Prüfungen im akuten Hungerzustand u. bei chron. Unterernährung sich anschlossen, haben ergeben, daß die Glykosurie abgesehen von einer verminderten Assimilationskraft für den Zucker auf einer Erniedrigung der Ausscheidungsschwelle der Nieren für Zucker beruht. In späteren Hungerstadien verschwindet die Glykosurie durch herabgesetzte Resorptionsfähigkeit der Darmschleimhaut. (J. Biochemistry **16**. 259—316. Tokio, Univ., Biochem. Inst.) OPPENHEIMER.

A. L. Bacharach, *Über den Vitamingehalt von Naturprodukten*. Es wird berichtend festgestellt, daß die Angabe des Vf. (C. 1933. I. 2573) einer Verwendung von ganzem Weizen bei der Best. von B₂ als Quelle für B₁ durch MUNSSELL (C. 1932. I. 412) nicht zutrifft, sondern daß von diesem Mais verwendet wurde. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **52**. 507. 16/5. 1933. London.) SCHWAIBOLD.

A. Nitschke und H. Doering, *Untersuchungen über die Blutjodwerte bei der menschlichen Rachitis und Tetanie*. Kinder mit florider Rachitis haben einen erheblich niedrigeren Jodspiegel im Blut (2,9 γ-% J) als n. Kinder (9,3 γ-% J). Dieser niedrige J-Spiegel findet sich auch bei Kindern mit latenter u. manifester Tetanie. Rachitis u. Tetanie sind also Krankheitsbilder, denen verminderter Grundumsatz u. erniedrigter J-Spiegel eigen ist. Nach Vigantolgaben steigt bei rachit. Kindern bei fortschreitender klin. Heilung das Blutjod zur Norm an. Bei der Entstehung der Rachitis dürfte also eine Unterfunktion der Schilddrüse wesentlich beteiligt sein. (Klin. Wschr. **12**. 1910. 9/12. 1933. Freiburg i. Br., Univ. Kinderklin.) WADEHN.

Stacy R. Mettier und William B. Chew, *Über die Wirkung von vitamin-C-haltiger Nahrung auf die Blutbildung bei experimentellem Skorbut von Meerschweinchen*. Die Verss. ergaben, daß C-Mangel eine tiefgehende Anämie verursacht, die mit schweren cytolog. Veränderungen im Knochenmark einhergeht, die auf eine verzögerte Bldg. von roten Blutkörperchen hinweisen. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **29**. 11—12. San Francisco, Univ., Med. School.) SCHWAIBOLD.

R. G. Ault, D. K. Baird, H. C. Carrington, W. N. Haworth, R. Herbert, E. L. Hirst, E. G. Percival, F. Smith und M. Stacey, *Synthese von d- und l-Ascorbinsäure und analogen Substanzen*. Als Ausgangsmaterial diente Xyloson, das mit KCN u. CaCl₂ in das Ketonitril I übergeführt wurde. Diese Addition vollzieht sich in wenigen Minuten unter fast gleichzeitiger Hydrolyse zur β-Ketosäure II u. sofortiger Eliminierung von NH₃. II kann in vielen Formen, Enol-, Keto-, Lacton-, auftreten. II reduziert saure Jodlg., besitzt aber sonst nicht die Eigg. der Ascorbinsäure. Auch zeigt diese Pseudoascorbinsäure ein anderes Absorptionsspektrum als Ascorbinsäure, u. liefert ein anderes Osazon. II wird durch 80/100 g. wss. HCl bei 40—50° quantitativ in Ascorbinsäure umgelagert. Diese Synthese zeigt, daß der natürlichen Ascorbinsäure Formel III zukommt, u. daß sie der l-Reihe angehört. Auf analogem Wege wurde aus Glucoson eine kristallisierte Verb. dargestellt, deren Eigg. fast mit denen der Ascorbinsäure ident. sind. Dieser Verb. kommt in Analogie zu III Formel IV zu (3-Ketoglucohepton-säurefuranolacton). Alle synthet. Prodd. werden physiol. untersucht.



Versuche. *d*- u. *l*-Xylosen, fein gepulvertes, trockenes *d*- oder *l*-Xylosazon wurde mit konz. HCl bei 15° vermisch, rasch auf 40° unter heftigem Schütteln erwärmt bis zur dunkelroten Lsg., sofort auf 25° abgekühlt, 10 Min. bei dieser Temp. stehen gelassen, dann in Kältemischung gestellt (15 Min.), das Phenylhydrazinhydrochlorid abgesaugt u. mit wenig verd. HCl gewaschen. Das Filtrat wurde mit W. verd., mit PbCO₃ neutralisiert u. filtriert. Das hellgelbe Filtrat wurde auf 0° abgekühlt u. mit Ba(OH)₂ alkal. gemacht, wobei der Pb(OH)₂-Komplex des Xylosens als hellgelbe Verb. ausfällt. Diese Pb-Verb. wurde mit verd. H₂SO₄ zerlegt. Ausbeute 3,5%. — *d*- u. *l*-Pseudoascorbinsäure, aus Xylosen, CaCl₂ u. KCN in wss. Lsg. unter Durchleiten eines N₂-Stromes, Sirup. Zeigt in wss. Lsg. bei 275 m μ eine Absorptionsbande, die sich im Gegensatz zur Ascorbinsäure beim Ansäuern nicht ändert. Oxydation mit J₂ in saurer Lsg. u. anschließende Behandlung mit Phenylhydrazin bei 100° gab ein gelbes, kristallisiertes Osazon, F. 210°, das nach röntgenograph. Unters. von Cox nicht mit dem entsprechenden Osazon aus Ascorbinsäure ident. ist. — *d*- u. *l*-Ascorbinsäure, C₆H₈O₆, aus vorigem durch Behandlung mit 8%/g. HCl bei 45–50° (26 Stdn.) unter CO₂. *d*-Säure, F. 190°, $[\alpha]_{D}^{18} = -48^{\circ}$, $[\alpha]_{5780}^{18} = -50^{\circ}$ (CH₃OH; c = 0,75), $[\alpha]_{5780}^{18} = -24^{\circ}$ (W.; c = 1). *l*-Säure, F. 190°, ist in jeder Hinsicht mit der natürlichen Verb. ident. — *l*-Ascorbinsäure (natürlich), F. 190°, $[\alpha]_{D}^{18} = +49^{\circ}$, $[\alpha]_{5780}^{18} = +50^{\circ}$ (CH₃OH; c = 1); $[\alpha]_{5780}^{18} = +24^{\circ}$ (W.; c = 1). — 3-Keto-*d*-glucoheptonsäurefuranolacton, C₇H₁₀O₇, analog der Ascorbinsäure aus Glucoson; aus Aceton (+ wenig A.) u. Leichtpetroleum Stäbchen mit spitzen Enden, F. 191°, $[\alpha]_{5780}^{18} = +14^{\circ}$ (W.; c = 1), +22° (CH₃OH; c = 1). Das intermediär gebildete Pseudolacton gab nach Oxydation mit J₂ in saurer Lsg. ein gelbes Osazon, F. 215°. — *l*-Xylosephenylosazon wurde aus *d*-Galacturonsäure über *l*-Galactonsäure, deren Lacton u. Amid u. *l*-Lyxose dargestellt. — *l*-Galaktonsäure, aus dem K-Salz der *d*-Galakturonsäure durch Red. mit Na-Amalgam in wss. Lsg. — *l*-Galaktamid, durch Sättigen der methylalkoh. Lsg. des Lactons mit trockenem NH₃ bei 0°, feine Stäbchen mit spitzen Enden aus wss. A., F. 170°, $[\alpha]_{5780}^{18} = -28^{\circ}$ (W.; c = 1). — *l*-Lyxose, aus vorigem nach WEERMANN (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 36 [1917]. 16). Die Lyxose wurde nicht isoliert, sondern sofort in das *l*-Xylosephenylosazon, F. 158–160°, übergeführt. (J. chem. Soc. London 1933. 1419–23. Okt. Edgbaston, Univ. of Birmingham.)

CORTE.

Esben Kirk, Über das Vorkommen einer Harnstoffvorstufe im Nierengewebe. Die NH₃-Bldg. aus dem Gemisch von Bohnenextrakt u. Froschniere u. Substanzen, die kein Harnstoff sind, stammt nicht, wie REHBERG u. BLEM (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 230 [1932]. 689. 697) angenommen haben, aus der Einw. von Bohnenurease auf Harnstoffvorstufen, sondern aus dem Bohnenextrakt, auf das ein im Nierengewebe anwesendes Enzym (Arginase oder ähnliches Ferment) einwirkt. Ratten- oder Hundeniere enthalten das Enzym nicht. (J. biol. Chemistry 102. 683–90. Okt. 1933. New York, Hosp. of the Rockefeller Inst. f. Med. Res.)

OPPENHEIMER.

H. L. White und Betty Monaghan, Ein Vergleich der Ausscheidung von Kreatinin und von verschiedenen Zuckern. Beim Hund ist ohne Narkose u. ohne Phlorrhizin die Ausscheidung von Xylose geringer als von Rohrzucker. Die Kreatininausscheidung ist noch niedriger als diese. — Unter Phlorrhizin ist die Ausscheidung von Xylose u. Rohrzucker fast gleich groß u. niedriger als die von Kreatinin oder Traubenzucker. Diese beiden zeigen in über der Hälfte der Verss. die gleiche Ausscheidungsgröße. — Zur Beurteilung der Filtration durch die Glomeruli eignet sich Traubenzucker u. Kreatinin besser als Xylose u. Rohrzucker. Diese zeigen unter Phlorrhizinwrkg. oft bis 45% zu niedrige Werte, wahrscheinlich infolge Rückabsorption von Xylose in den Tubulus. (Amer. J. Physiol. 106. 16–27. 1/10. 1933. St. Louis, Washington School of Med. Physiol. Dept.)

F. MÜLLER.

C. Jelleff Carr, Ruth Musser, Jacob E. Schmidt und John C. Krantz jr., Das Schicksal des Mannits und Mannitans im Tierkörper. Während Mannit zur Glykogenspeicherung in der Leber verwendet werden kann, ist das beim Mannitan nicht der Fall. Der respirator. Quotient wird durch Verfütterung von Mannit nicht merklich verändert, während die Verfütterung von Mannitan einen geringen Anstieg des respirator. Quotienten bewirkt, der aber wahrscheinlich durch eine gesteigerte Glucoseverbrennung bedingt ist. Mannitan ist beim Insulinschock unwirksam u. hat keinen Einfluß auf den Blutzuckerspiegel nüchterner Kaninchen. Mannit bewirkt dagegen einen geringen Anstieg des Blutzuckerspiegels. (J. biol. Chemistry 102. 721–32. Okt. 1933. Baltimore, Univ.)

OHLE.

Gitaro Kuwabara, *Über den Stoffwechsel des Knorpel- und Kallusgewebes. Oxydasen* sind im Knorpel- u. Kallusgewebe nicht gefunden worden. Die Dehydrogenaseaktivität war mittels der THUNBERG-Methode meßbar; beim Knorpel — u. hier beim Epiphysenknorpel stärker als z. B. beim rachit. erkrankten Knorpel — ist sie stärker als beim Knochen. „Biozucker“ (= Hexosemonophosphat) aus den Herzen von Sahlachtieren extrahiert, hat als Donator im Rk.-Gemisch: 0,5 g Gewebe (Röhrenknochen, Rippenknorpel, Fischknorpel) + 0,3 ccm m/5000 Methylenblaulsg. + 0,3 ccm Phosphatpuffer ($p_H = 7,2$) + 0,3 ccm Donator viel stärkeren Einfluß als Traubenzucker, bernsteinsaures Na, Fruchtzucker, milchsaures Na. In den verschiedenen Stadien der Kallusbldg. nimmt die Dehydrogenaseaktivität über das bindegewebliche, knorpelige zum Vaskularisationsstadium zu, während der Knochenbalkenbldg. wieder ab. Auch die Glykolyse ist in den Stadien der stärksten Kallusverkalkung am höchsten. Da die Oxydasen fehlen, ist anzunehmen, daß die Energielieferung für Knorpel u. Kallusgewebe den Weg über die anaerobe Glykolyse nimmt. (J. Biochemistry 16. 389—402. Fukuoka, Univ., Med. Fak., med.-chem. Inst.) OPPENHEIMER.

Theodor Kunzmann, *Physiologische und bakteriologische Untersuchungen mit Ozon*. Ein Ozonluftgemisch wird durch Berührung mit der Hautoberfläche zu molekularem O_2 zers., der durch Perspiration in das Innere der Gewebe gelangt. Diese werden mit O_2 übersätt. u. O_2 diffundiert in die Venen, in denen eine O_2 -Zunahme bis zu 25% gemessen werden konnte. Hierdurch vollständige Oxydation der organ. Säuren, weitgehende Entsäuerung durch Vertreibung der CO_2 u. damit selbsttätige Verminderung der Atemfrequenz. Hinweis auf klin. Erfolge bei an bronchial-asthmat. u. hyperton. Zuständen leidenden Kranken im Ozontrockenbad. Bei Einw. des Ozons auf Bact. coli u. Staphyloc. pyog. aur., die in verschiedenen Medien aufgeschwemmt waren, zeigte sich, daß Medien, die Eiweiß oder Kohlenhydrate enthalten, die keimtötende Wrkg. des Ozons vermindern. (Zbl. inn. Med. 54. 1057—64. 16/12. 1933. Berlin, Inst. ROBERT KOCH.) FRANK.

Norman Wingate Pirie, *Untersuchungen über den Schwefelstoffwechsel des Hundes*. XI. Der Stoffwechsel von Methionin und verwandten Sulfiden. (Vgl. C. 1931. II. 3627.) Methionin wird vom Hund genau wie Cystin oxydiert. S-Äthylcystein u. S-Benzylcystein werden nicht, S-Methylcystein, so weit die Toxizität eine Unters. zuläßt, bis zu einem gewissen Grad oxydiert. Das Verh. von Homomethionin u. S-Äthylhomocystein wird noch geprüft. Anhang: Angaben über die S-Best. im Hundeharn. (Biochemical J. 26. 2041—45. Cambridge, Biochem. Labor.) OPPENHEIMER.

Harold John Channon und Mohamed Kamel El Saby, *Fettstoffwechsel des Herings*. I. Vorläufiger Überblick. Bestst. der Fettsäuren u. des Cholesterins in verschiedenen Geweben des Herings. (Biochemical J. 26. 2021—34. Port Erin, Isle of Man, Marine Biol. Stat.) OPPENHEIMER.

F. A. Hoppe-Seyler, *Trimethylaminoxid und andere Stickstoffbasen in Krebsmuskeln*. Im Muskel des Hummers (Homarus vulg.) findet sich regelmäßig Trimethylaminoxid (I) (als Pikrat identifiziert), im Schwanzmuskel zu etwa 0,3%, im Scherenmuskel zu 0,1%. I wurde indirekt in geringen Mengen (0,05%) auch in Flußkrebsmuskulatur nachgewiesen, aber noch nicht identifiziert; der Befund ist auffallend, da I bisher nur in Meerestieren nachgewiesen wurde. Im Hummermuskel kommt in geringer Menge auch Trimethylamin (aus I) vor, ferner Arginin (in der d-Form) u. Betain, vielleicht auch Cholin. Außerdem eine Base von der wahrscheinlichen Zus. $C_7H_7NO_2$, die aber nicht Trigonellin ist; sie wurde jetzt auch aus Arca noae u. Arbatia pustulosa, die früher von HOLTZ, KUTSCHER u. THIELMANN (C. 1924. II. 686) als Trigonellin angesprochen wurde, erhalten.

Versuche. Trimethylaminoxidpikrat, $C_3H_9NO \cdot C_6H_2N_2O_7$, F. 198—200°. — Trimethylaminchloraurat, $C_3H_9N \cdot HAuCl_4$. — Arginin-Kupfernitrat (über das Flavianat u. das Carbonat hergestellt, das stark rechts drehte): $(C_6H_{11}N_3O_2)_2 \cdot Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$, F. 115°; Argininnitrat, $C_6H_{11}N_3O_2 \cdot HNO_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$, F. 133—134°. — Verb. $C_7H_7NO_2$, als irreguläres Au-Salz $(C_7H_7NO_2)_2 \cdot 3 HAuCl_4$, F. 139—143°, aus verd. HCl, als reguläres Salz $C_7H_7NO_2 \cdot HAuCl_4$, F. 189—190° (Zers. 191°) in Ggw. starker HCl u. überschüssiger $HAuCl_4$. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 221. 45—50. 16/10. 1933. Würzburg, Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) LOHMANN.

Shishiro Namiki, *Über den Cholesteringehalt der Muskulatur von Fischen*. Der Geh. an Cholesterin liegt im hellen (gewöhnlichen) Fischfleisch zwischen 0,035 u. 0,077%, im rohen zwischen 0,103 u. 0,146%. Der Geh. an Gesamt-P zeigt nur geringe Unterschiede. Der Trockensubstanzgeh. ist in rotem Fleisch höher als im hellen. — Die

Verseifung der Cholesterinester in Fischfleisch muß, nach Zerkochen des Fleisches mit wss. Lauge, mit alkoh. Lauge erfolgen. (J. Biochemistry 18. 163—71. Juli 1933. Nagoya, Biochem. Inst. d. medicin. Fakultät.) LOHMANN.

Joseph Victor, *Der Einfluß von Zucker- und Elektrolytlösungen auf den Stoffwechsel und die Erregbarkeit des Herzmuskels*. Einfluß isoton. KCl -, $CaCl_2$ -, Zucker-, Ringerlsgg. auf den O_2 -Verbrauch erregbarer u. nichterregbarer Herzen, ferner Einfluß von 10^{-2} -n. HCl in $NaCl$ -Lsg. u. Methylenblau. (Amer. J. Physiol. 103. 620—30. 1/3.1933. New York, City, Dep. of Pathol., Columbia Univ., u. Rochester, Dep. of Physiol., School of Med. and Dent., Univ. of Rochester.) LOHMANN.

Francis O. Schmitt und Paul A. Nicoll, *Einwirkung von Cyanid, Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd auf das Verhalten glatter Muskulatur gegenüber Drogen*. $NaCN$ (bis zu $5 \cdot 10^{-6}$ -mol. herab) u. H_2S ($5 \cdot 10^{-4}$ -mol.) vermögen die Wrkg. von $2 \cdot 10^{-6}$ -mol. *Acetylcholin* auf den isolierten Darm aufzuheben. Auch CO wirkt spezif. u. nicht durch O_2 -Mangel bei der Hemmung der *Adrenalin* wrkg. auf den Uterus u. den Darm. Diese hemmende Wrkg. des CO erfolgt nur im Dunkeln, nicht bei Beleuchtung. Es wird hieraus geschlossen, daß das Verh. der glatten Muskulatur gegenüber *Adrenalin* usw. u. möglicherweise auch gegenüber den autonomen Nervimpulsen auf einem Mechanismus beruht, der einer Schwermetallkatalyse entspricht. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 30. 562—63. 1933. Washington, Univ., Dep. of Zoology.) LOHMANN.

Francis O. Schmitt und Paul A. Nicoll, *Schwermetallkatalyse bei der Kontraktur des glatten Muskels*. Ausführliche Mitt. zu vorst. Ref. (Amer. J. Physiol. 106. 225—37. 1/10. 1933. Saint Louis, Washington Univ., Dep. of Zool.) LOHMANN.

H. Rolshoven, *Untersuchungen über den Milchsäurestoffwechsel des isolierten Hundeherzens*. Nach MC GINTY (C. 1932. I. 2064) wird durch das Herz dauernd Milchsäure aus dem arteriellen Blut absorbiert u. resynthetisiert. Vf. findet, daß auch das nach STARLING isolierte Herz hierzu fähig ist, u. zwar auch noch das künstlich geschädigte u. insuffiziente Herz. Es besteht zwischen dem Stoffwechsel des isolierten Herzens u. des Herzens in situ kein prinzipieller Unterschied. Bei Vergiftung der Atmung des Herzmuskels mit Cyanid wird Milchsäure an das durchströmende Blut abgegeben; analog wirkt Durchblutungssperre mit Pitressin. (Z. ges. exp. Med. 90. 225—36. Köln, Medizin. Klinik Lindenburg, Univ.) LOHMANN.

Emilio Martini, *Milchsäure und Herzmetabolismus*. Im Herzen bildet sich unter aerobiot. Bedingungen Milchsäure, jedoch in geringeren Mengen als unter anaerobiot. Im mit Monojodessigsäure vergifteten Herzen findet nur geringe Milchsäureldg. statt, sie wird jedoch durch Arbeit erhöht. Im vergifteten Herzen tritt bei Anärobiose leicht ein systol. Stillstand ein, wenn die Herzfl. nicht erneuert wird, hierbei bildet sich ein bisher noch unbekannter zusammenziehend wirkender Körper, welcher sich auswaschen läßt. (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 6. 395—98. Genua.) GRIMME.

Emilio Martini, *Verlauf der Ruhe und Trennung in mit Monojodessigsäure vergifteten Muskeln*. Die Muskeln von mit CH_2JCOOH vergifteten Fröschen zeigen noch einen Rhythmus zwischen Ruhe u. Trennung, nur in bedeutend verkürztem Verlauf. Einw. von Wärme wirkt ebenfalls abkürzend, desgleichen Kaffein u. *Acetylcholin*. (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 6. 693—95. Genua.) GRIMME.

E. Karrer, *Kinetische Theorie des Mechanismus der Muskelkontraktion*. Sammelreferat. Betrachtung des Muskels als ein hochelast. Gel. (Protoplasma 18. 475—89. April 1933.) LOHMANN.

Friedrich David, *Über die Coffeinkontraktur des quergestreiften Muskels bei aufgehobener Milchsäurebildung*. Mit Monojodessigsäure vergiftete Muskeln zeigen mit *Coffein* ohne jede Milchsäureldg. die Coffeinkontraktur, die gegenüber unvergifteten Muskeln schneller verläuft u. mit größerer Verkürzung u. Spannungsentw. einhergeht. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 233. 222—28. 19/10. 1933.) LOHMANN.

Carl Bachem, *Sammelreferat aus dem Gebiete der Pharmakologie. Oktober bis Dezember 1932*. (Vgl. C. 1933. II. 2023.) (Zbl. inn. Med. 54. 1009—18. 1025—35. 2/12. 1933. Bonn.) PFLÜCKE.

S. L. Cowan, *Die Wirkung von quaternären Ammoniumsalzen auf den Nerv*. (Vgl. C. 1933. II. 1709.) Reine quaternäre Ammoniumsalze haben auf markhaltige Nerven eine Wrkg. ähnlich wie Curare, sie verhindern die Übertragung einer Erregung vom Nerv zum Muskel, greifen jedoch den Nerv oder den Muskel selbst in den zur Lähmung erforderlichen Konz. nicht an. Ein Froschnerv aus einem Nerv-Muskelpreparat, das mit einer Ringerlsg. behandelt worden war, die im 1 2 Millimol $(CH_3)_4NJ$ oder 1 Millimol $(C_8H_{17})(CH_3)_3NJ$ enthielt, wurde „erstickt“, bis die Erregbarkeit verschwunden war,

u. noch 1 Stde. länger. Nach dem Wiederzulassen des O₂ zeigte der Nerv nur eine vorübergehende Erholung des Aktionsstromes, die nach 1/2 Stde. wieder verschwand. Bei Verwendung größerer Mengen der genannten Salze oder ähnlicher Verbb. mit höherem Mol.-Gew. blieb diese vorübergehende Erholung vollkommen aus. — Wenn marklose Nerven von *Maia squinado* ca. 1 Min. in Seewasser lagen, das weniger als 1 Millimol/l eines quaternären Ammonsalzes enthielt, so war der Aktionsstrom völlig beseitigt. (Nature, London 131. 658. 6/5. 1933. London, Univ. College, Department of Pharmacology.)

ERBE.

Giorgio Ravasini, *Pharmakologische Untersuchungen über Uroselectan*. VI. Die *Einwirkung von Uroselectan auf die Gefäße*. (V. vgl. C. 1933. II. 246.) Uroselectanlsgg. erzeugen im peripher. Kreislauf des Frosches eine Gefäßerweiterung mit nachfolgender Kontraktion. Des weiteren macht sich ein Reiz des ganzen Muskelapp. bemerkbar, welcher klon. u. ton. Kontraktion der Schlagader auslöst. (Biochim. Therap. sperim. 19. 81—88. Padua.)

GRIMME.

Teisaku Nakamura, *Experimentelle Untersuchung über die pharmakologische Wirkung des Santonins und seiner Derivate*. Beim Einbringen von Ascariden in die Ringerlsg. der Santonine erwies sich Tetrahydroxantonin als am giftigsten. Bei der Maus treten nach Injektion der Santonine ton. Krämpfe u. Herabsetzung der Körpertemp. auf. Nach Dioxysantonin treten die Krämpfe nicht auf. Der Tod erfolgte durch Atemlähmung. Auf den überlebenden Kaninchendarm wirken die Santonine außer Dioxysantonin tonusherabsetzend. Ganglienfreie Muskelstreifen von Regenwürmern erfahren in Santoninlsgg. eine außerordentliche Verstärkung der rhythm. Bewegungen u. des Muskeltonus. Auf den Blutdruck u. die Atmung von Kaninchen sind Santonin-Na, 4-Hydroxantonin, 2-Hydroxantonin, 2-Oxysantonin fast unwirksam; Desmotropsantoninsäure, Hydrodesmotropsantoninsäure u. Santonsäure haben in ihren Na-Salzen beim Kaninchen blutdrucksteigernde u. atmungsverlangsamende Wrkg. Die Na-Salze der Hydrodesmotropsantonins u. der Santonsäure wirken verengernd auf die Hinterextremitäten der Kröte, die anderen Verbb. wirken dilatierend. (Sci-i-kwai med. J. 52. 6—7. März 1933. Tokio Yikeikwai Med. Fak., Pharmakol. Inst. [Orig.: jap.; Ausz.: dtsh.])

WADEHN.

G. Giemsa und M. Oesterlin, *Chemotherapeutische Studien auf dem Gebiete der Chinaalkaloide*. Kurzer Bericht über die Prüfung von 70 Chininabkömmlingen bei *Vogelmalaria*. Die Wirkungsbreite des Chinins von 1:4,3 wurde vom Hydrochinin etwas übertroffen (1:5,3). Änderungen des Chininmoleküls am Brücken-C-atom, ferner Chinaketone, durch Hydrierung erhaltene Prodd. u. zahlreiche Azoverbb. wirkten meist gar nicht oder nur schwach, u. Substitutionen in Stellung 5 oder 8 verbesserten die Wrkg. gleichfalls nicht. Dagegen fanden sich unter den *Azoverbb. des Hydrocupreins*, nämlich beim *6-Methoxychinolin-8-azohydrocuprein* u. beim *6-Äthoxychinolin-8-azohydrocuprein* Wirkungsbreiten von 1/8—1/15. Bestimmte Vorstellungen über Konst. u. Wrkg. konnten nicht entwickelt werden, die entsprechende 6-Amylverb. war z. B. schlechter wirksam. Im experimentellen Teil wird die Darst. der Azofarbstoffe eingehend geschildert; das Hydrocuprein wird als Dihydrobromid durch Verseifung mit HBr erhalten, die Kondensation der diazotierten Aminbasen wurde am besten bei alkal. Rk. durchgeführt. Die Hydrierung von Chinaalkaloiden wurde in HCl vorgenommen u. Sn zugegeben, die hydrierten Alkaloide dann mit Ä. ausgeschüttelt. (Arch. Schiffs- u. Tropen-Hyg., Pathol. Therap. exot. Krankh. 37. Beih. 4. 27 S. 1933. Hamburg, Tropeninst.)

SCHNITZER.

A. Lahille, *Das Opiumrauchen*. Übersicht über die Arbeiten einiger Spezialisten, aus denen geschlossen wird, daß die Schädlichkeit des Opiumrauchens (zum Unterschied vom -essen) allgemein überschätzt wird u. jedenfalls nicht größer ist als die des A.- u. Tabakgenusses. (Bull. Sci. pharmacol. 40 (35). 478—91. Aug./Sept. 1933.)

DEGNER.

M. H. Seevers, *Morphin-Pentobarbitursäureanästhesie bei Chirurgie beim Hunde*. Die Kombination Morphin-Pentobarbitursäure Na erwies sich bei chirurg. Maßnahmen beim Hunde als sehr günstig. (J. Lab. clin. Med. 19. 202. Nov. 1933. Madison, Univ. of Wisconsin, Dep. of Pharmacol.)

WADEHN.

Max Mitzely, *Erfahrungen mit Opolen als Analgetikum*. Das Phenylchinolin-carbonsäure enthaltende *Opolen* (HELFENBERG) erwies sich als gut schmerzstillendes Mittel nach Operationen, bei Polyarthrit u. Migräne. (Med. Klinik 29. 1719. 15/12. 1933. Witkowitz, Werkspital.)

FRANK.

Paul Götte, *Erfahrungen mit dem Antineuralgikum Pleon in der Grippe-therapie*. Bei Behandlung unkomplizierter Grippefälle u. bei rheumat. Erkrankungen wurde Pleon (Herst. Dr. GEORG HENNING), ein Dimethylaminophenazon, Chinin, Coffein u. ein Salicylat enthaltendes Präparat, mit gutem Erfolge angewandt. (Dtsch. med. Wschr. 59. 1843—44. 3/12. 1933. Berlin-Schöneberg, St. Norbert-Krankenhaus.) FK.

Börngen, *Gonocin als internes Harndesinfiziens*. Gonocin (Herst. TEMMLERWERKE, Berlin-Johannisthal) ist ein Kombinationspräparat aus Kava-Kava, Pichi-Pichi, Lupulin, Salol u. Fol. uvae ursi. In Form von Tabletten zugeführt, konnte mit dem Präparat bei den verschiedensten Entzündungsformen der ableitenden Nierenwege ein desinfizierender u. analget. Effekt beobachtet werden. (Med. Klinik 29. 1718—19. 15/12. 1933. Halle a. S., Diakonissenhaus.) FRANK.

L. K. Smorodinzewa, *Die Pufferungseigenschaften des Neosalvarsans*. Unterss. an russ. Neosalvarsanpräparaten. pH der verschiedenen Proben schwankte zwischen 6,1—8,2. Best. der Pufferungskapazität einer 4⁰/₁₀ig. Lsg. wurde an Phosphatpufferlsg. u. Zitrat-Phosphatpufferlsg. mit colorimetr. Messung der pH durchgeführt; es zeigte sich, daß die Pufferungskapazität niedriger ist als diejenige von Na₂HAsO₃ u. Na₂HAsO₄. Dagegen gelingt die Verschiebung des pH mit Neosalvarsan leichter als mit Na₂HAsO₄ u. fast so gut wie mit Na₂HAsO₃. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 78. 239—245. 1933. Moskau, Tropeninstit.) SCHNITZER.

E. M. Lewin, *Neues zur Lehre von der toxischen Wirkung von Arsenobenzolpräparaten auf die Leber*. XIII. (XII. vgl. C. 1933. I. 456.) Schilderung klin. Fälle von Leberschädigungen im Verlauf antisypilit. Kuren mit dem russ. Präparat *Novosalvarsan*. Die der manifesten Erkrankung mehrere Tage vorhergehende *Cholaurie* zeigt rechtzeitig die Dysfunktion der Leber durch die Verminderung der Oberflächenspannung des Harns an. (Arch. Dermatologie Syphilis 167. 481—86. 1933. Kiew, Dermatol. Inst.) SCHNITZER.

E. M. Lewin, *Neues zur Lehre von der toxischen Wirkung von Arsenobenzolpräparaten auf die Leber*. XIV. (XIII. siehe vorst. Ref.) Während der antisypilit. Kur kann das Auftreten von Grippekrankung eine Leberschädigung begünstigen. Sie wird durch die der manifesten Schädigung vorausgehende *Cholaurie* u. *Cholacidurie* erkannt, die sich in Verminderung der Oberflächenspannung des Harns äußert. (Arch. Dermatologie Syphilis 167. 487—90. 1933. Kiew, Dermatol. Inst.) SCHNITZER.

Upendranath Brahmachari, Akhil Ranjan Majunder und Rash Behari De, *Die intensive Antimonbehandlung der Kala-azar mit Urea-Stibamin*. Empfehlung der wirksamen, ungefährlichen u. wirtschaftlichen Behandlungsmethode. (J. tropical Med. Hyg. 36. 1—5. 1933. Calcutta.) H. WOLFF.

Rao Saheb R. D. Parulkar, *Behandlung von acht Pestfällen mit „Bayer 205“*. Kasuistik. Erfolg unbefriedigend, nur ein günstiger Krankheitsausgang. (Indian med. Gaz. 68. 632. Nov. 1933. Bijapur, Municipal Borough.) OPPENHEIMER.

Karl Thiel, *Experimentelle Untersuchungen über die akute Kohlenoxydvergiftung und ihre Behandlung*. I. *Die akute CO-Vergiftung*. Inhalationsverss. an Hunden mit CO-, Leuchtgas- u. Leuchtgas-CO-Gemischen. Die chem. Analyse des Blutes ergab als Kennzeichen der Vergiftung *Hypokapnie* mit *Hyperhydrie* des Blutes. Der CO₂-Geh. des arteriellen Blutes sinkt entsprechend dem Verlust der O₂-Bindungsfähigkeit des Hämoglobins auf ein Minimum ab, der Milchsäuregeh. nimmt zu, aber nicht entsprechend dem CO₂-Verlust. Die Acidose beruht wohl auf anderen sauren Prodd. Dagegen steigt der Blutzuckerspiegel parallel dem CO₂-Verlust. (Z. ges. exp. Med. 88. 207—31. 1933. Königsberg i. Pr., Med. Poliklinik.) SCHNITZER.

Karl Thiel, *Experimentelle Untersuchungen über die akute Kohlenoxydvergiftung und ihre Behandlung*. II. *Die Inhalationstherapie mit Sauerstoff und Sauerstoff-Kohlensäuregemischen*. (I. vgl. vorst. Ref.) Bei der experimentellen CO-Vergiftung des Hundes durch Inhalation führt die O₂-Inhalation zu einer beschleunigten Ausscheidung des CO. Noch besser wirkt die Inhalation von O₂-CO₂-Gemischen, doch beruht diese günstige Wrkg. nicht auf einer Vergrößerung des Atemvol., sondern auf der Anregung des Blutkreislaufs u. einer erhöhten Dissoziationsgeschwindigkeit des CO-Hämoglobins. Der Milchsäuregeh. des Blutes sinkt erst mit zunehmendem O₂-Geh., während die Rk. des Blutes bei O₂-CO₂-Gemischen eine weitere Erhöhung der sauren Rk. zeigen kann. Nach Inhalation von CO₂-freier Luft oder O₂ nimmt die Säuerung schneller ab. Der Blutzuckerspiegel bleibt auch bei völliger Entfernung des CO über n. hoch. Die maschinelle künstliche Atmung mit dem *Pulmotor* befördert die Entgiftung. (Z. ges. exp. Med. 88. 233—53. 1933. Königsberg i. Pr., Med. Poliklinik.) SCHNITZER.

Karl Thiel, *Experimentelle Untersuchungen über die akute Kohlenoxydvergiftung und ihre Behandlung*. III. Die medikamentöse Therapie der akuten CO-Vergiftung. (II. vgl. vorst. Ref.) Die optimale Behandlung der experimentellen CO-Inhalationsvergiftung des Hundes bestand in intravenöser Hexeloninjektion + Inhalation mit O₂-CO₂-Gemischen. Lobelin zeigte eine zu flüchtige Wrkg. (Z. ges. exp. Med. 88. 255—63. 1933. Königsberg i. Pr., Med. Poliklinik.) SCHNITZER.

Luciano Battistoni, *Pharmakologische Versuche über die Dosis letalis minima des Semicarbazids. Die Giftigkeit beim Kaninchen*. (Vgl. C. 1933. I. 964.) Beim Kaninchen wurde als Dosis letalis minima für Semicarbazidchlorhydrat der Wert von 0,001 25 g je 1 kg Gewicht festgestellt. Absol. Tödlichkeitsgrenze 0,001 25—0,002 50 g je 1 kg Gewicht. (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 6. 863—66. Padua.) GRIMME.

Luciano Battistoni, *Über die Dosis letalis minima von Sublimat*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei Verwendung einer $\frac{1}{100}$ -n. Lsg. betrug die Dosis letalis minima von HgCl₂ beim Kaninchen 0,000 037 5 g je 1 kg Lebendgewicht. Der Krankheitsverlauf erfolgt in der Weise: Verweigerung der Nahrung, Gewichtsabnahme, Atonie, Tod durch Stillstand von Herz u. Atmung. (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 6. 866—68. Padua.) GRI.

Emilio Trabucchi, *Beitrag zur Therapie der Vergiftung mit HgCl₂. Darreichung von wässerigen H₂S-Lösungen per rectum*. Bei mit HgCl₂ vergifteten Kaninchen gelang deren Heilung durch Klystiere mit H₂S-W. Diese Wrkg. wird unterstützt durch CaCO₃-Gaben, wodurch übermäßige H₂S-Gaben kompensiert werden. (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 6. 893—98. Padua.) GRIMME.

John R. Williams und Frank E. Challis, *Methylenblau als Gegengift bei Anilinder Vergiftung*. Ein Vergiftungsfall, der durch Resorption von Parabromanilin durch die Haut entstand, wurde durch intravenöse Methylenblauinjektion gerettet. (J. Lab. clin. Med. 19. 166—71. Nov. 1933. Rochester, N. Y., Highland Hosp.) WADEHN.

Victor A. Reko, *Gelsemiumvergiftungen*. Bericht über Vergiftungsfälle durch den Wurzelstock von *Gelsemium sempervirens*, bzw. durch daraus hergestellte Tinkturen. Als giftige Substanz ist das in dem Wurzelstock enthaltene Gelsemin anzusehen. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 21. 9—14. 1933. Mexiko.) FRANK.

John G. Kidd und Orthello R. Langworthy, *„Jake“-Lähmung. Lähmung nach Genuß von durch Triorthokresylphosphat verfälschtem Jamaicaingwerextrakt*. Übersicht über die in den Vereinigten Staaten gesammelten Erfahrungen bei den gehäuft aufgetretenen Lähmungen nach Genuß von „Jake“ (Jamaicaingwerextrakt), der mit Triorthokresylphosphat verfälscht war. Im Tiervers. an der Katze konnte durch Injektion von reinem Triorthokresylphosphat das Symptomenbild der Ingwerlähmung erzeugt u. die patholog. Anatomie der Vergiftung studiert werden. (Bull. Johns Hopkins Hosp. 52. 39—60. 1933.) H. WOLFF.

W. Stoeltzner, *Akute und chronische Haffkrankheit*. Die Disposition der Katzen gegen mit Harzsäuren vergiftete Fische ist individuell ganz verschieden. Bei gleicher Giftzufuhr kann die eine Katze binnen 24 Stdn. haffkrank werden, während eine andere trotz dauernder Giftzufuhr monatelang scheinbar gesund bleibt u. erst später an Haffkrankheit stirbt. Vf. unterscheidet zwischen einer akuten u. einer chron. Form von Harzsäurevergiftung. Erstere ist gekennzeichnet durch Hämoglobinurie u. typ. Bewegungstörung, bei der chron. Form treten aber noch kurz vor dem Tode schwere nervöse Krankheitserscheinungen auf. Die chron. Haffkrankheit des Menschen ist bis jetzt wenig bekannt, die Disposition zur Haffkrankheit ist offenbar verhältnismäßig gering. (Dtsch. med. Wschr. 59. 728—29. 1933. Königsberg i. Pr.) FRANK.

J. Fortner, K. Otto und B. F. v. Bülow, *Versuche zur Ätiologie der Haffkrankheit*. (Dtsch. med. Wschr. 59. 766—67. 1933. — C. 1933. II. 1548.) FRANK.

Hubert Habs, *Zur Epidemiologie der Haffkrankheit*. Epidemiolog. Beobachtungen bestätigen die herrschende Annahme, daß die Haffkrankheit zurückzuführen ist auf die Verunreinigung des Haffs durch Abwässer von Cellulosefabriken u. der Königsberger Kanalisation. Als sicherstehend für die Entstehung der Haffkrankheit wird auf Grund der Beobachtung von Landfällen der Genuß von Fischen aus dem von der Haffkrankheit befallenen Bezirk angenommen. (Z. klin. Med. 125. 431—52. 23/10. 1933. Königsberg, Medizin. Univ.-Klinik.) FRANK.

A. Benedicenti, *Riassunto dei lavori di laboratorio farmacologico 1893—1933*. Genova: La poligrafica ligure 1933. (76 S.) 8°.

B. Lorenzo Velazquez, *Terapeutica clinica*. Formulario. Madrid: Senén Martin Diaz 1933. (532 S.) 8°. 25.—.

Medizinal-Index und Therapeutisches Vademecum. Hrg. von Moritz T. Schnirer. Ausg. 36. 1934. Wien: Douticke 1934. (663 S.) kl. 8°. Lw. M. 4.60.

F. Pharmazie. Desinfektion.

M. Mascré und **H. Génot**, *Neue Versuche über den Anbau der Lobelie (Lobelia inflata L.)*. (Vgl. C. 1932. II. 1653.) Die früheren Ergebnisse wurden durchweg bestätigt, indem mit verschiedenen aus K_2O , N u. P_2O_5 gemischten Düngern auch diesmal zwar der relative Alkaloidgeh. sank, die Ernte aber in höherem Maße (auf bis 329%) stieg, so daß die Alkaloidausbeute je Flächeneinheit ebenfalls (bis auf 265%) stieg. Beim Fehlen eines der Düngerbestandteile sank der Ertrag; dieser Einfluß nimmt in der Reihe $N > P > K$ ab. Die Wirksamkeit der N-Formen bildet die Reihe $NH_4^+ > organ. N = NH_4^+ + NO_3^- > NO_3^-$. Die Wrkgg. der P-Formen sind nicht vergleichbar verschieden. K' wirkt günstig, besonders auf den Alkaloidgeh., Mg'' ungünstig. (Bull. Sci. pharmacol. 40 (35). 453—59. Aug./Sept. 1933.)

DEGNER.

E. Möhlau, *Warum trübt sich essigsäure Tonerde D. A.-B. VI?* Die in reinem Liquor aluminii acetici D. A.-B. VI auftretenden Ausscheidungen sind durchaus n. u. für echte Ware geradezu charakterist. Artfremde Zusätze zu deren Verhinderung, wie z. B. von Borsäure, sind als dem D. A.-B. VI widersprechend u. obendrein zwecklos abzulehnen. (Standesztg. dtsh. Apotheker, Apotheker-Ztg. 48. 1337. 18/11. 1933. Dresden.)

DEGNER.

C. Morton, *Die Zersetzung von Acetylsalicylsäure in wässriger Lösung*. Lsgg. von Acetylsalicylsäure (Aspirin), 0,01 Mol. in 0,1-molarer K-Citratlsg., ca. 0,1 Mol. in 0,2-molarer K-Citratlsg., ca. 34 g in einer Mischung aus 100 ccm starker NH_4 -Acetatlsg. u. W. ad 1 l u. 0,1 Mol. in 0,2-molarer Na-Acetatlsg. zeigten hydrolyt. Zers. der Acetylsalicylsäure zu 10% während des 1. Tages u. zu ca. 50% während der 1. Woche. Die Zers.-Geschwindigkeit steigt mit der Temp., beim Kp. findet fast augenblicklich völlige Zers. statt. Die Verwendung vorrätiger oder h. bereiteter Lsgg. der Acetylsalicylsäure ist daher zu verwerfen. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 6. 492—95. Juli/Sept. 1933. Chelsea School of Pharmacy.)

DEGNER.

C. A. Rojahn und **E. Wirth**, *Dragees Neunzehn*. Die genannten, als Mittel zur Regelung der Verdauung angepriesenen Dragees (Hersteller Dr. R. BALLOWITZ & Co., Chem.-pharmazeut. Fabrik, G. m. b. H., Berlin-Pankow) wurden untersucht. Zus.: Neben Schweinegalle Bestandteile von Aloe, Rhabarber u. vielleicht auch Jalapen, ferner Scammoniumharz u. Aromatica. (Standesztg. dtsh. Apotheker, Apotheker-Ztg. 48. 1318—19. 15/11. 1933. Halle-Wittenberg, Univ.)

DEGNER.

P. Uhlenhuth und **E. Remy**, *Neuere Untersuchungen über die keimtödlende Wirkung der drei isomeren Kresole sowie von Di- und Trikresolgemischen in Form alkalischer Seifenlösungen bei tuberkulösem Sputum*. Vff. prüften im Meerschweinchenvers. Meta-, Ortho- u. Parakresol, Di- u. Trikresolgemische, Rohkresol u. techn. Trikresolgemisch in Form alkal. Kresolseifenlsgg. (Alkalysol) auf ihre desinfizierende Wrkg. bei tuberkulösem Sputum. Das reine Orthokresolalkalysol wirkte am besten keimabtödlend, selbst bei dickballigen u. zähem Sputum. Von den 3 Handelspräparaten Alkalysol, Ponconid u. T. B. Bazillol erwies sich Alkalysol bei der Sputumdesinfektion als das zuverlässigste Mittel. (Arch. Hyg. Bakteriolog. 111. 127—35. Dez. 1933. Freiburg i. B., Univ., Hygien. Inst.)

FRANK.

Richard Wrenshall, Honolulu, Hawaii, *Sulfonsäuren von mit höhermolekularen Fettsäuren acylierten aromatischen Aminverbindungen*. Aromat. Amine werden mit höhermolekularen, aliph. Säurechloriden, z. B. Stearylchlorid, Laurylchlorid oder Dihydrochaulmoogrylchlorid zu den entsprechenden Säureamiden umgesetzt, die dann vermittels Sulfonierung wasserl. gemacht werden. Als arom. Amine können z. B. Anilin u. seine Homologen, sowie Aminophenole u. ihre Äther verwendet werden. Die Salze der erhaltenen Sulfonsäuren sollen zu therapeut. Zwecken Verwendung finden, z. B. zur Leprabekämpfung. — Z. B. wird in einer äth. Lsg. von 100 Teilen frisch dest. p-Phenetidin durch Versetzen mit einer äth. Lsg. von aus Dihydrochaulmoograsäure u. PCl_5 bereitetem Dihydrochaulmoogrylchlorid ein Nd. erzeugt, der durch Umkrystallisieren aus A. gereinigt wird. Das entstandene Dihydrochaulmoogryl-p-phenetidin bildet farblose Nadeln vom F. 117°. 100 Teile desselben werden unter Rühren zu 700—800 Teilen konz. H_2SO_4 unter Eiskühlung langsam zugegeben. Nach einer Nacht Stehen bei gewöhnlicher Temp. wird die Lsg. unter Eiskühlung

in 500—600 Teile A. eingerührt, worauf man die Mischung unter weiterem Kühlen u. Rühren in 1550 Teile W. einlaufen läßt. Die hierbei sich abscheidende Sulfonsäure wird durch Dialysieren gereinigt u. mit Alkali neutralisiert. (A. P. 1 926 506 vom 6/8. 1932, ausg. 12/9. 1933.) EBEN.

E. R. Squibb & Sons, New York, übert. von: **Walter G. Christiansen**, Glen Ridge und **William A. Lott**, Newark, V. St. A., *Herstellung von Amylkresol*. Man gibt bei 15° zu 400 ccm H₂SO₄ 200 g o-Kresol in 400 ccm Ä., kühlt auf —5° ab, trägt eine Lsg. von 200 g Amylen in 200 ccm Ä. innerhalb 1/2 Stde. ein, rührt 2 Stdn. bei —5 bis —15° u. gießt auf Eis. Man zieht den Ä. ab, wäscht mit verd. Na₂CO₃, extrahiert mit NaOH, fällt mit Säure, nimmt mit Ä. auf u. dest. nach Entfernung des Ä. im Vakuum. Man erhält 65 g Amyl-o-kresol vom Kp._{10–11} 125—128°, das als baktericides Mittel verwendet wird. (A. P. 1 922 153 vom 15/1. 1932, ausg. 15/8. 1933.) NOUVEL.

Y. Seyoshi, Osaka, *Herstellung eines Antipyretikums*. Man läßt salzsaures Chinin auf das Na-Salz der Phenyl-dimethylpyrazolonmethylamidmethansulfosäure einwirken. (Japan. P. 101 823 vom 1/3. 1932, ausg. 24/2. 1933.) BUCHERT.

Harry Fraiberg, übert. von: **Meyer L. Axelrod**, Cleveland, V. St. A., *Anästhetikum*. Das Mittel besteht aus einer Mischung von Mineral- oder Olivenöl, Äther u. einer Barbitursäure oder einem barbitursäuren Salz. Beispielsweise verwendet man eine Mischung von Öl, Ä. u. Äthyl-(1-methylbutyl)-barbitursäure (Nembutal), n-Butyläthylbarbitursäure (Neonal) oder Mineralöl, Ä., sek. Butylbromallylbarbitursäure (Pernocton) u. Allylisopropylbarbitursäure + Amidoantipyrin (Akonal). (A. P. 1 928 346 vom 5/12. 1930, ausg. 26/9. 1933.) SCHÜTZ.

M. Hashiguchi, Tokyo (Erfinder: **R. Koizumi** und **Y. Ohara**, Tokyo), *Herstellung von Hexamethylen-tetramin*. In eine wss. Hexamethylen-tetraminlg. wird unter Kühlung auf —10 bis —15° NH₃-Gas bis zur Sättigung eingeleitet. Dabei krystallisiert reines Hexamethylen-tetramin aus. (Japan. P. 102 452 vom 26/11. 1932, ausg. 11/10. 1933.) BUCHERT.

K. Akaboshi, Kumamoto, *Herstellung einer proteinartigen Substanz*. Nährböden von Tuberkelbazillen werden mit Glycerin extrahiert. Aus dem Extrakt wird durch Alkalien, z. B. Ammoniakwasser, ein Nd. ausgefällt. Das Filtrat davon wird mit A. gefällt. (Japan. P. 102 607 vom 9/9. 1929, ausg. 23/10. 1933.) BUCHERT.

Josef Minsaas, Trondheim, *Mittel gegen Eingeweidewürmer bei Hunden oder ähnlichen Tieren*. Tetrachloräthylen oder Chenopodiumöl werden mit geeigneten Stoffen, wie Ricinusöl, fl. Paraffin o. dgl. verd. u. durch ein in die Speiseröhre gelegtes halbsteißes Rohr mit Hilfe einer geeigneten Pumpe eingeführt. (N. P. 51 962 vom 27/6. 1931, ausg. 9/1. 1933.) DREWS.

Carl Hornung, Einfeld, *Massen für die Herrichtung medizinischer Bäder und Packungen*, dad. gek., daß saugfähige, lufttrockene u. von pathogenen Keimen freie organ. oder anorgan. Stoffe, wie Fuchs- oder Weißtorf, in an sich bekannter Weise mit nichtpathogenen Thermophilbakterien beimpft werden u. die M. alsdann in üblicher Weise einer Nachtrocknung bis auf einen Geh. an 8—14% W. unterzogen u. gegebenenfalls in beliebige Formen gepreßt wird. Beispiel: 6 kg gleichmäßig abgiesiebter, trockener Torf werden mit 600 g Calciumcarbonat, 100 g Soda, 320 g pulverisiertem Superphosphat u. 66 g Ammoniumchlorid in einer Mischtrommel sorgfältig gemischt u. hierauf unter fortwährendem Mischen mit 1,5 l unverd. Melasse, die zur Verminderung der Viscosität auf etwa 60° angewärmt sein kann, vereinigt. Es ist zweckmäßig, die Melasse möglichst fein zu verteilen. Der Zusatz von entsprechenden Bakterienkulturen kann vor oder während der Mischung erfolgen. Die erhaltene M. stellt ein grobkörniges, trockenes Pulver dar, das sich in eine handliche Form pressen läßt u. haltbar ist. (D. R. P. 565 510 Kl. 30h vom 27/6. 1931, ausg. 16/10. 1933.) SCHÜTZ.

Carl Hornung, Einfeld, *Massen für die Herstellung medizinischer Bäder und Packungen* nach D. R. P. 565 510, dad. gek., daß zur Herst. der mit Thermophilbakterien zu beimpfenden Gemische aus saugfähigen Stoffen u. Bakteriennährböden Melasse als Nährboden verwendet wird, die durch Erhitzen unter Druck auf etwa 140 bis 160° oder durch Erhitzen bei At.-Druck auf etwa 70—100°, Abkühlung u. nachfolgendes Sieden (bei etwa 120°) von pathogenen Keimen befreit worden ist. (D. R. P. 569 974 Kl. 30h vom 15/5. 1932, ausg. 16/10. 1933. Zus. zu D. R. P. 565 510; vgl. vorst. Ref.) SCHÜTZ.

Winthrop Chemical Co. Inc., New York, V. St. A., übert. von: **Rudolf Lehmann**, Uerdingen a. Rh., **Franz Heckmanns** und **Karl Dobmaier**, Leverkusen a. Rh., und **Jakob Willems**, Krefeld, *Desinfektionsmittel*. Hierzu vgl. F. P. 709 788; C. 1932.

I. 1804. Nachzutragen ist, daß auch *Dichlorphenol* oder *Trichlorkresol* verwendbar sind. Die Prodd. lassen sich zum Konservieren von Getreide, Holz, Stärke, Leim, Gelatine, Gummi arabicum, Dextrin, kosmet. Präparaten, Blut usw. verwenden. (A. P. 1 919 298 vom 13/5. 1930, ausg. 25/7. 1933. D. Prior. 15/5. 1929.) ALTPETER.

L. Lorber, Budapest, *Desinfektionsmittel enthaltende Salbe*, bestehend aus die Schlüpfrigkeit der Haut erhöhenden Stoffen (Seife, Vaseline, Emulsionen von Fetten u. Ölen mit Seifen, Stärkelsgg., Traganth u. dgl.) u. Desinfektionsmitteln. (Ung. P. 105 406 vom 4/12. 1930, ausg. 1/3. 1933.) G. KÖNIG.

Florencio Bustinza Lachiondo, *Industrias de la quimica organica, cuyas materias primas son de origen vegetal e industrias biologicas*. Madrid: J. Sanchez de Ocana 1933. (115 S.) 8°.

G. Analyse. Laboratorium.

A. Schulze, *Thermoelemente in hohen Temperaturen*. Bericht über neuere Arbeiten, vgl. besonders GOEDECKE (C. 1932. I. 841). (Z. Ver. dtsch. Ing. 77. 1241—42. 18/11. 1933. Berlin.) R. K. MÜLLER.

André Chevalier und Pierre Dubouloz, *Über eine neue spektrophotometrische Technik im Ultraviolett*. (Vgl. C. 1932. I. 3323.) Die von den Vff. benutzte Methode zur Messung der Absorption im Gebiet 4000—1900 Å besteht in der Verwendung als Strahlungsdetektor einer Photozelle mit einem Quarzfenster, das mit einer dünnen Schicht fluoreszierender Substanz bedeckt ist. Die Vorzüge u. Nachteile dieser Methode gegenüber der photograph. werden diskutiert. (Bull. Soc. Chim. biol. 14. 1076—87. 1932. Marseille, Univ., Lab. de Phys. de la Faculté de Médecine.) BORIS ROSEN.

J. H. Saylor und J. M. A. Debruyne, *Einfache Vakuumoscillationsröhre für Leitfähigkeitsversuche*. An Stelle des Mikrophonsummers verwenden Vff. eine Vakuumröhre mit einer Verstärkungsstufe; diese werden mit dem Brückenstromkreis schemat. dargestellt. Als Brückenarme werden zwei 1000 Ω-Widerstände verwendet. (J. chem. Educat. 10. 703—04. November 1933. Durham, N.-Carol., Duke Univ.) R. K. MÜLLER.

H. B. Brooks, *Komparator für Normalelemente, ein spezialisiertes Potentiometer*. Es wird ein Potentiometer beschrieben, das zur exakten Messung von Normalelementen dienen soll. Es wird dabei die Differenz der EK. zwischen dem bekannten u. dem unbekanntem Element gemessen. Die Konstruktion ist derart, daß diese kleine Differenz automat. zu der EK. des Bezugs-elementes algebraisch addiert wird u. der Wert der zu messenden EK. direkt abzulesen ist. (Bur. Standards J. Res. 11. 211—31. Aug. 1933. Washington.) GAEDE.

Edmund Erbacher, *Schaltungsmöglichkeiten von Ostwaldschen Dekadenrheostaten für Zwecke der potentiometrischen Maßanalyse*. Ausführliche Beschreibung der möglichen Kombinationen von Dekadenrheostaten miteinander oder mit einem Gefällsdraht, die die Messung von ganz kleinen Potentialsprüngen gestatten. Am zweckmäßigsten ist die Verwendung eines einreihigen Dekadenrheostaten von 9×10 Ohm mit einem ausgespannten Draht von 10 Ohm Widerstand, der in 0,01 Ohm kalibriert ist. Durch die Möglichkeit der Einstellung des Schleifkontaktes auf prakt. vollständige Kompensation erübrigt sich die beim zweireihigen Dekadenwiderstand erforderliche Interpolationsrechnung. Die beschriebenen Anordnungen bewähren sich auch beim Titrieren sehr verdünnter Lsgg. (Chemiker-Ztg. 57. 904—05. 15/11. 1933. Kempten [Allgäu], Milchwirtschaftl. Untersuchungsanst.) ECKSTEIN.

Kosaku Masaki und Okiro Hirabayashi, *Einige Anwendungen von Elektronenröhren in der potentiometrischen Titration*. Vff. untersuchen die von KASSNER, HUNZE u. CHATFIELD (vgl. C. 1932. II. 2488) angegebene Anordnung zur potentiometr. Titration, bei der die eine von zwei Pt-Elektroden durch den Gitterstrom einer Elektronenröhre mit positiver Gittervorspannung polarisiert wird. Der Äquivalenzpunkt macht sich in einer starken Änderung des Anodenstromes bemerkbar. Die positive Gitterspannung muß kontrolliert werden. Beleganalysen für jodometr. u. oxydimetr. Titrations werden mitgeteilt. (Bull. chem. Soc. Japan 8. 245—54. Aug. 1933. Yokohama, T. H. [Orig.: japan.; Ausz.: engl.]) LORENZ.

Werner Hiltner, *Über das Verhalten von Silberelektroden „zweiter Art“ als Vergleichs- und Indicatorelektrode*. Die Ag-Halogenidelektroden können als definierte Vergleichselektroden in der Potentiometrie verwandt werden. Zur Stabilisierung ihres Potentials fügt man zu der zu untersuchenden Lsg. einige Tropfen gesätt. NaCl- oder verd. AgNO₃- oder Ag₂SO₄-Lsg. hinzu. Bei der potentiometr. Best. des Ag sind sie

als Indicatorelektroden auch in Ggw. von Oxydationsmitteln zu verwenden. Sie ersetzen die J-, Br- oder Cl-Elektrode, wenn sie als Indicatorelektrode für die Halogenionen verwandt werden. Für Fällungsreakt. mit Phosphat, Chlorat u. Oxalat sind die Ag-Halogenidelektroden nicht geeignet, da die Löslichkeit der entsprechenden Ag-Salze zu groß ist. Die Ag_2S -Elektrode ist Indicatorelektrode für Sulfidfällungen u. cyanometr. Bestst. (vgl. C. 1933. II. 2562 u. 1933. I. 2435). (Z. analyt. Chem. 95. 37—43. Nov. 1933. Breslau, Univ.)

ECKSTEIN.

Reinaldo Vanossi und Raoul Ferramola, Cerimetrie. (Vgl. C. 1933. I. 89.) Als besonders brauchbarer Indicator wird jetzt *Diphenylamin* vorgeschlagen, das noch eine Best. von Fe^{++} in 0,0005-n. Lsg. zuläßt. (Ann. Chim. analyt. Chim. appl. [2] 15. 481—95. 15/11. 1933.)

ECKSTEIN.

Alexandre Sanielevici, Über ein adiabatisches, nicht isothermes Mikrocalorimeter zur Untersuchung der thermischen Wirkungen radioaktiver Stoffe. Das Calorimeter ähnelt den von SWIETOSLAWSKI u. Mitarbeitern benutzten. Ein kleines Ag-Calorimeter, das die Ampulle mit 2,2 mg Ra(-Ba)-Salz enthält, hängt an Seidenfäden in einer evakuierten Glaskugel mit Schliffstopfen; die Kugel steht in einem großen Wasserbad mit Rührer, Heizwiderstand u. Ultra-BECKMANN. Ein Thermoelement zeigt die Temp.-Differenz zwischen Ag-Calorimeter u. Bad; das empfindliche Galvanometer steht in einer Kammer im Bade. Das Bad wird elektr. so beheizt, daß der Ausschlag Null ist (eventuell durch Eingabeln zu interpolieren). An dem Wasserwert des Ag-Calorimeters werden kleine Korrekturen für Luftinhalt, Strahlung etc. angebracht. Der stündliche Temp.-Anstieg kann auf etwa 1% sicher gemessen werden. Pro g Ra u. Stunde findet Vf. 133,0 cal (Gleichgewicht bis RaC' + etwas Polonium). Werden alle β - u. γ -Strahlen absorbiert, was hier nicht der Fall ist, so berechnen sich (incl. Po) nach den neuesten Angaben 140 cal \pm 1%; die β - u. γ -Strahlen werden etwa zur Hälfte absorbiert worden sein. (J. Chim. physique 30. 513—27. 25/10. 1933. Paris, Radium-Inst., Curie-Lab.)

W. A. ROTH.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Adolf Bolliger, Die titrimetrische Bestimmung von Perchloraten. Ein Beitrag zur Mikroanalyse des Kaliums. Die wss. Perchloratlsg. wird mit einem gemessenen Überschuß von Methylenblaulsg. (3,74 g gel. in 1 l W.) umgesetzt. Man entfernt das gebildete Methylenblauerchlorat u. titriert den Überschuß des Methylenblaus mit Pikrinsäurelsg. zurück. Die Tatsache, daß Methylenblauerchlorat u. Methylenblau-pikrat mit Chlf. ausgeschüttelt werden können, während Methylenblau u. Pikrinsäure darin unl. sind, ermöglicht eine scharfe Best. des Endpunktes. Der Titer der Methylenblaulsg. wird nach Entfernung des Farbstoffs durch Perchlorat mit n. $AgNO_3$ -Lsg. verglichen. Als Puffersubstanz dient eine etwa 20%ig. Na-Hydrophosphatlsg. SO_4^{--} u. PO_4^{---} stören nicht. Anwendung des Verf. zur mikroanalyt. Best. des K nach SMITH (C. 1925. I. 2456). (Z. analyt. Chem. 94. 403—08. Okt. 1933. Zürich, Mediz. Univ.-Poliklinik.)

ECKSTEIN.

P. Robin, Nachweis des Caesiums, Rubidiums und Thalliums. K, Cs, Rb u. Tl werden zusammen als Kobaltinitrite gefällt, nach 24 Stdn. abfiltriert, der Nd. auf 350° erhitzt, der Rückstand mit W. aufgenommen, das CoO abfiltriert, das Filtrat mit HCl angesäuert u. zur Trockne verdampft. Das Chloridgemisch wird in W. gel., NaCl u. KCl mit alkoh. HCl mehrfach abgeschieden (FRESENIUS u. FROMMES, C. 1932. I. 268), das Filtrat mit HNO_3 eingedampft u. die wss. Lsg. der Nitrate mit Silberwismutnitrit versetzt. Der Nachweis von Cs, Rb oder Tl wird mikroskop. oder spektral-analyt. geführt. (J. Pharm. Chim. [8] 18 (125). 384—87. 1/11. 1933.)

ECKSTEIN.

Panta S. Tutundžić, Elektroanalytische Chrombestimmung an der rotierenden Quecksilberelektrode. An der rotierenden Hg-Elektrode kann das Cr aus violetten oder grünen (komplexen) Cr(3)-Sulfatlsgg. genau u. wesentlich schneller als bisher bestimmt werden. Analysendauer für 0,1—0,2 g Cr 110—120 Minuten. Die Elektrolyse erfolgt mit 0,5—1,5 Amp. u. 8—16 V., die Temp. erhöht sich von selbst auf 85—95°. Die Fehler betragen höchstens 0,1—0,2 mg Cr. (Z. anorgan. allg. Chem. 215. 19—22. 10/11. 1933. Belgrad, Univ.)

ECKSTEIN.

Karl Swoboda, Beitrag zur Phosphorbestimmung in unlegierten Stählen, legierten Stählen und Roheisen. Ausführliche Angabe der Menge der Lösungsm., des Arbeitsganges u. der anzuwendenden Vorsichtsmaßregeln bei der P-Best. in unlegierten, sowie Ni, Cr, Si, Mo, Co, Cu, V, W, Ti, Ta oder mehrere dieser Begleitmetalle enthaltenden Stählen. Außerdem wird das Verf. für graphit- u. Si-haltige Roheisen beschrieben.

Die Bestst. werden nach dem bekannten gewichtsanalyt. oder volumetr. Methoden ausgeführt. (Chemiker-Ztg. 57. 938—41. 29/11. 1933. Kapfenberg, Böhlerwerke A.-G.)
ECKSTEIN.

A. Cotti, *Die betriebsmäßige Bestimmung des Mangans nach R. Lang und F. Kurtz, im Anschluß an die Siliciumbestimmung im Gußeisen.* Die Best. läßt sich direkt im Filtrat der Si-Best. nach der in C. 1929. II. 1718 beschriebenen Methode ausführen. Sie bietet bei der Analyse von Gußeisen, Schlacke, Ferromangan, Mn-Cu u. a. bedeutende Abkürzung u. Vereinfachung. — 4 g werden in 50 cem HNO_3 ($d = 1,2$) gel., nach Zusatz von 8—9 cem konz. H_2SO_4 trocken gedampft u. abgeraucht, bis die Entw. der SO_2 -Dämpfe nachläßt. Mit W. aufnehmen, filtrieren, auswaschen, bis das Washwasser farblos ist, das Filtrat nach Zugabe von 10 cem 15%ig. H_2O_2 (hoch C-haltige Legierungen mehr) zur Sirupdicke eindampfen u. nach Zusatz von gesätt. Na_2CO_3 -Lsg. weiter behandeln, wie von LANG u. KURTZ (s. o.) beschrieben. (Chemiker-Ztg. 57. 934. 25/11. 1933. Uzwil, Lab. Gebr. BÜHLER.)
ECKSTEIN.

Günther Rienäcker und Werner Schiff, *Qualitative Analyse kleiner Mineralmengen.* 2. Mitt. *Über den Nachweis kleiner Zinkmengen mit Dithizon.* (I. vgl. C. 1932. I. 3089.) Von den Farbbrkk. auf Zn in Mikromineralanalysen versagten die mit $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ u. Diphenylamin (CONE u. CADY, C. 1927. II. 2213) sowie die mit Resorcin. Dagegen kann man mit *Dithizon* (FISCHER, C. 1930. I. 106) noch 0,025 γ Zn nachweisen. Um diese Überempfindlichkeit zu vermeiden u. außerdem die Eindeutigkeit der Rk. zu erhöhen, empfehlen Vf., die *alkal.* Lsg. mit dem Reagens zu versetzen. Dabei färbt sich nicht nur die CCl_4 -Schicht, sondern auch die überstehende Lsg. rot. Erfassungsgrenze 5 γ Zn. Einige Tropfen der Lsg. werden mit 0,5 cem 2-n. NaOH u. Dithizonlsg. (10 mg Dithizon auf 100 cem CCl_4) stark geschüttelt. Rotfärbung der wss. Phase zeigt eindeutig Zn an. Von Metallen stören nur Cd, Cu u. Hg, die mit H_2S abgetrennt werden müssen. Bei der Tüpfelmethode stört Cd nicht. (Z. analyt. Chem. 94. 409—15. Okt. 1933. Freiburg i. Br., Univ.)
ECKSTEIN.

Günther Rienäcker und Werner Schiff, *Qualitative Analyse kleiner Mineralmengen.* 3. Mitt. *Nachweis von Tantal und Niob in Mineralien.* (II. vgl. vorst. Ref.) Ta u. Nb lassen sich aus h., schwach saurer Lsg. als Ta_2O_6 - bzw. Nb_2O_5 -Hydrogel ausflocken. Diese Rk. läßt sich unter näher beschriebenen Bedingungen zum eindeutigen Nachweis der Erdsäuren, besonders des Ta, anwenden. Die Empfindlichkeit erlaubt die Ausführung als Halbmikroverf. Ein spezif. Nachweis des Nb beruht auf der Bldg. einer schwerl. roten Adsorptionsverb. des Nb (3) u. Alizarin. Der Nb-Alizarinlack stellt eine nicht stöchiometr. zusammengesetzte Verb. dar. (Z. analyt. Chem. 94. 415—22. Okt. 1933. Freiburg i. Br., Univ.)
ECKSTEIN.

J. N. Frers, *Über die Fällungsbedingungen von Zinksulfid und Aluminiumoxydhydrat und über ein Verfahren zur gravimetrischen Trennung des Zinks vom Aluminium.* Nach ausführlicher krit. Besprechung der bisher bekannten Trennungsmethoden des Zn von Al klärt Vf. auf theoret. Wege die Fällungsbedingungen des ZnS auf. Er findet, daß die günstigsten Bedingungen für eine quantitative Fällung des ZnS durch Verminderung der H^+ -Konz. u. durch Erhöhung des H_2S -Druckes zu erreichen sind. Die Vorschrift zur Zn-Best., das Vf. „*Ammonsulfatverf.*“ nennt, lautet folgendermaßen: Die Lsg., die höchstens 0,5 g Zn, möglichst als Sulfat, enthält, wird nach Zusatz von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (4 g/100 cem der Zn-Lsg.) auf 400 cem verd., mit verd. NH_3 bzw. H_2SO_4 gegen Methylorange auf schwach saure Rk. eingestellt, mit etwas Filterschleim versetzt u. aufgekocht. Während des Abkühlens wird 40 Min. lang ein lebhafter reiner H_2S -Strom eingeleitet, abfiltriert u. mit 4%ig., mit H_2S gesätt., schwach schwefelsaurer $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. ausgewaschen. Filter u. Nd. trocknen, 1 Stde. versachen u. den Rückstand bis zur Gewichtskonstanz im H_2S -Strom schwach glühen u. als ZnS wägen. Eine Überführung in ZnO ist nur zu empfehlen, wenn eine Glühtemp. zwischen 935 u. 1000° eingehalten werden kann. Besprechung der Abhängigkeit der Fällung von der Einleitungsdauer des H_2S , von der Konz. der Endsäure (bei Fällung aus neutraler Lsg.) bei konstanter Einleitungsdauer, von der Konz. der Anfangssäure (bei Fällung aus saurer Lsg.); der Wrkg. des Filterschleims u. der Ammonsalze auf die Fällung aus saurer Lsg. — Potentiometr. Messungen ergeben, daß das Zn in viel Ammonsalze enthaltenden Lsgg. Komplexe bildet. Die Messungen wurden mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4CNS u. NH_4Cl angeführt, wobei sich ergab, daß diese 3 Salze in ganz verschiedenem Maße komplexbildend wirken. (Z. analyt. Chem. 95. 1—36. Nov. 1933. Hamburg, Univ.)
ECKSTEIN.

N. S. Ssingalowski und P. M. Porchunow, *Bestimmung von Wolfram in Wolframiten durch Chlorierung*. Die Einwaage von 0,5 g Wolframit wird auf einem Porzellanschiffchen in ein in einem elektr. Ofen befindliches Rohr aus schwer schmelzbarem Glas eingeführt, u. bei 450° eine Stunde lang Cl_2 durchgeleitet. Der größte Teil des sich bildenden Chlorids verbleibt im Rohr u. nur ein kleiner Teil tritt in das Auffanggefäß, in das auch das Chlorid aus dem Rohr nach dem Ausspülen mit schwacher HCl eingeführt wird. Die Lsg. wird darauf mit 10 ccm HNO_3 (D. 1,2) ca. 20—25 Minuten gekocht, der Nd. abfiltriert u. mit schwacher h. HCl solange gewaschen, bis sich im Filtrat kein Fe nachweisen läßt. Das Filter mit Nd. wird darauf verascht u. gewogen. Diese Methode eignet sich besonders zur schnellen quantitativen WO_3 -Best. in Wolframiten, wobei eine Genauigkeit von $\pm 0,5\%$ erzielt werden kann. — Die Verss. zur W-Best. in Scheeliten ergaben weniger befriedigende Resultate. — Die Methode eignet sich auch zur Best. des WO_3 in W-Abfällen, jedoch muß in diesem Falle die Probe vorher mit HCl zur Entfernung von Fe, Bi u. Ca behandelt werden. (Seltene Metalle [vorr.: Redkie Metally] 2. Nr. 2. 35—37. März/April 1933.) KLEVER.

H. Brintzinger und E. Jahn, *Die Anwendung des potentialbildenden Systems Metall/Metall-Anion für die potentiometrische Maßanalyse*. I. Mitt. *Die fällungsanalytische potentiometrische Titration von Chromat-, Molybdat- und Wolframationen, sowie einer Reihe von Metallionen unter Anwendung von Chrom, Molybdän und Wolfram als Indicatorelektroden*. Vff. zeigen, daß außer dem bekannten System Metall/Metall-Kation auch das ebenfalls potentialbildende System Metall/Metall-Anion auf die Konz. seiner Anionen richtig anspricht, wenn man das Metall als Indicatorelektrode verwendet. Außerdem können umgekehrt diese Anionen mit Hilfe der ihnen entsprechenden Metallelektrode unter Verwendung eines geeigneten Kations als Fällungsmittel der potentiometr. Best. zugänglich gemacht werden. Vff. bringen Arbeitsvorschriften zur potentiometr. Titration von CrO_4^{2-} , (Indicatorelektrode verchromter V 2 A-Stahl, Temp. 95°) MoO_4^{2-} , (Ind.-El. Mo-Draht, Temp. 95°) u. WO_4^{2-} (Ind.-El. W-Draht, Temp. 95°) mittels BaCl_2 -Lsg. Die Potentialsprünge sind sehr scharf. Außerdem werden Beispiele für die Verwendung von Na-Molybdatlsg. als Maßfl. für die Best. von Ba, Sr, Pb, Cu, Cd u. Mn angeführt, sowie Na_2CrO_4 u. Na_2WO_4 als Maßfl. für die Best. des Ba. (Z. analyt. Chem. 94. 396—403. Okt. 1933. Jena, Univ.) ECKSTEIN.

Organische Substanzen.

Mircea V. Ionescu und Horia Slusanschi, *Neues Verfahren zur Unterscheidung und quantitativen Bestimmung von Form- und Acetaldehyd in ihrem Gemisch*. Form- u. Acetaldehyd geben bekanntlich mit Dimethyldihydroresorcin (Dimedon) kristalline Ndd. von Methylen- bzw. Äthylidenbisdimedon. Auf Grund einer vergleichenden Unters. der Geschwindigkeiten der beiden Rkk. — Formaldehyd reagiert viel schneller als Acetaldehyd — haben Vff. ein Verf. ausgearbeitet, welches die beiden Aldehyde zu unterscheiden u. sowohl für sich als auch im Gemisch schnell u. genau quantitativ zu bestimmen gestattet. Unter bestimmten experimentellen Bedingungen, welche ausführlich beschrieben werden, wird die Zeit gemessen, welche für das Erscheinen des Bisdimedon-Nd. erforderlich ist. Tabellen u. Kurven im Original. Das Verf. gestattet: 1. die Best. des Formaldehyds, wenn 100 ccm Fl. wenigstens 0,0018 g desselben enthalten; 2. die Best. des Acetaldehyds, wenn 100 ccm Fl. wenigstens 0,05—0,07 g desselben enthalten; 3. die Unterscheidung u. Best. beider Aldehyde, wenn 100 ccm Fl. wenigstens 0,0018 g Formaldehyd enthalten u. dieser wenigstens 2% der Gesamtaldehydmenge ausmacht. (Bull. Soc. chim. France [4] 53. 909—18. 1933. Cluj [Rum.], Agronom. Inst.) LINDENBAUM.

Hans J. Fuchs, *Apparat zur Milchsäurebestimmung*. Verbesserung der Apparatur von LIEB u. ZACHERL (C. 1932. II. 3446). Die wesentlichen Abänderungen bestehen darin, daß der Luftstrom (Überdruck) zusammen mit der oxydierenden KMnO_4 -Lsg. durch die Rk.-Fl. geleitet wird u. in der Verwendung einer wirksameren Kühl- u. Absorptionsvorr. Milchsäure wird zu 100% als Acetaldehyd wiedergefunden. Abb u. Beschreibung der App. s. Original. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 221. 271—77. 9/11. 1933. Berlin, Physiol. Inst. d. Tierärztl. Hochsch.) LOHMANN.

R. Brdička, *Polarographische Untersuchungen mit der Quecksilbertropfkathode*. Teil XXXIII. *Die Mikrobestimmung von Cystein in Hydrolysaten von Proteinen und der Verlauf der Protein-Zersetzung*. (32. vgl. C. 1933. II. 679.) Vf. hatte festgestellt, daß Cystin u. Cystein in gepufferten CoCl_2 -Lsgg. katalyt. auf die H_2 -Abscheidung an der Hg-Tropfkathode wirkt (vgl. l. c.) u. zwar viel stärker als andere Aminosäuren

(vgl. C. 1933. II. 96). Es ergibt sich so die Möglichkeit, Cystin u. Cystein in Proteinhydrolysaten zu bestimmen. Die Verss. des Vf. zeigen, daß dies bei Mengen von $\sim 0,1$ mg Cystein in 10 cem Lsg. mit einer Fehlergrenze von $\pm 5\%$ für die einzelne Best. möglich ist. Analysen werden durchgeführt bei Wolle, Haar verschiedener Art, Ei- u. Blutalbumin, Serum, Serumalbumin u. -globulin. Eine Cystinbest. in 0,5 mg Haar ist mit ähnlicher Genauigkeit durchführbar. Ergebnisse: % Cystin

Wolle	Menschenhaar	braun	blond	weich	weiß	blond	grob	rot	sehr grob
9,6			17,6	17,8	17,0	16,6		14,1	
	Albumin	Serum	Serum-Proteine		-Albumin	-Globulin			
	2,0	0,23	2,9		3,4	1,6			

Wie Vf. l. c. feststellte, bleibt bei Ggw. von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ der katalyt. Effekt von Cystin aus; es wirken dann auf das Polarogramm nur Protein u. dessen Spaltprodd. ein. Durch polarograph. Best. der Zwischenprodd. ist es daher möglich, den Verlauf der Proteinhydrolyse zu verfolgen. Bei Wolle u. Haar gelingt die polarograph. Best. der Hydrolysegeschwindigkeit mit guter Genauigkeit. Die Menge der Zwischenprodd. geht durch ein Maximum u. nimmt mit fortschreitender Hydrolysendauer wieder ab. Eine annähernde Berechnung ergibt, daß sich die Zwischenprodd. etwa 12-mal rascher bilden als zersetzen, u. daß die Geschwindigkeitskonstanten annähernd dem Quadrat der Säurekonz. proportional sind. (Coll. Trav. chim. Tchecoslovaquie 5. 238—52. Juni 1933. Prag, KARLS-UNIV., Physikal.-chem. Inst.) LORENZ.

Andre Berner, *Zur Frage des kryoskopischen Verhaltens von Alkohol in wässriger Lösung*. Die Ausführungen von BEISER u. PRINGSHEIM (C. 1933. II. 2710) über die Anomalieerscheinungen bei Mol.-Gew.-Bestst. von A. in wss. Lsgg. sind teils auf irrtümliche Auslegung von Literaturzitataten, teils auf fehlerhafte Versuchsergebnisse zurückzuführen. Eigene Messungen des Vf. unter Beachtung größter Exaktheit zeigen, daß die VAN'T HOFFsche Theorie ebenso wie das Additivitätsprinzip bei der Kryoskopie von Nichtelektrolyten mit aller Strenge auch für verd. Lsgg. gelten. — Reines Methylglucosid u. reine Saccharose zeigen entgegen den Angaben von BEISER u. PRINGSHEIM bei ebullioskop. Mol.-Gew.-Bestst. n. Werte innerhalb der Fehlergrenzen. (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 1917—21. 6/12. 1933. Trondheim, Techn. Hochsch.) ERLBACH.

Max Ullmann und Kurt Hess, *Bemerkungen zur Molekulargewichtsbestimmung bei Kohlenhydraten*. Rohrzucker liefert bei ebullioskop. Mol.-Gew.-Bestst. durchaus richtige Werte (vgl. BEISER u. PRINGSHEIM, C. 1933. II. 2710), wenn 1. der Rohrzucker bei nicht zu hoher Temp. getrocknet wird u. 2. das W. während der Auflösung nicht siedet. Bei zu hoher Trockentemp. (sd. Xylol) findet eine teilweise Sinterung des Zuckers statt, die aber keine chem. Veränderung mit sich führt, denn $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ ist $+65,25^\circ$ u. die abgekühlte Lsg. zeigt bei erneutem Sieden n. Werte für Δ . — Die Kritik von BEISER u. PRINGSHEIM an den Verss. von ULMANN (C. 1932. II. 3220) über das α -Dextrin von SCHARDINGER ist ebenfalls hinfällig, da ein Mißverständnis der Arbeitsweise des Vf. vorliegt. (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 1975—77. 6/12. 1933. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilh.-Inst. f. Chemie.) ERLBACH.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

H. R. Kanitz, *Nachtrag zur Halbmikromethode der Kohlenstoffbestimmung in biologischen Flüssigkeiten von T. Osuka*. (Vgl. C. 1932. I. 1933.) (Biochem. Z. 257. 361—62. 1933. Berlin, Univ., Seminarist. Übn. f. patholog. Physiologie.) SIMON.

Fr. Rappaport und R. Klapholz, *Eine titrimetrische Cholesterinbestimmungsmethode*. I. Mitt. In reinen Lösungen. Cholesterin wird mit Digitoninlsg. ausgefällt u. filtriert, die aus dem übersättigten Digitonin durch verd. H_2SO_4 in Freiheit gesetzten Hexosen werden nach FUJITA u. IWATAKE (C. 1932. I. 979) titrimetr. ermittelt. (Biochem. Z. 258. 467—70. 1933. Wien, Univ., Inst. f. allgem. u. exp. Pathol. u. S. Canning Childs-Spital u. Forschungsinst.) SIMON.

Alexander Slive, *Untersuchungen über Antipepsin mit einer neuen quantitativen Bestimmungsmethode*. Das auf Antipepsin geh. zu untersuchende Substrat (Serum, Organewebe, Glycerinextrakt von Organen) wird einem System, bestehend aus Ovalbuminlsg., Pepsin u. HCl, zugesetzt, nach 1 Stde. Aufenthalt im Brutschrank bei 37° wird das unverdaute Eiweiß mit Trichloressigsäure gefällt u. die entstehende Trübung nephelometr. bestimmt oder der Rest-N nach FOLIN-FARMER ermittelt. Nach Sensibilisierung von Kaninchen mit Pepsininjektionen steigt der Antipepsintiter des Serums an. Die Leber enthält die größten Antipepsinmengen von allen untersuchten Organen. (J. Lab. clin. Med. 18. 801—05. 1933. Chicago, Northwest. Univers.) H. WOLFF.

L. Arnold, *Die colorimetrische Blutzuckerbestimmung nach Crecelius-Seifert*. Die colorimetr. Methode zur Blutzuckerbest. nach CRECELIUS-SEIFERT wurde in den Verss. der Vf. als unzuverlässig erkannt, die Blutzuckerwerte lagen erheblich höher als die nach der anerkannten Methode HAGEDORN-JENSEN gefundenen. (Med. Welt 7. 260. 1933. Danzig, Städt. Krankenh.) FRANK.

Gerhard F. Materna, *Zur Bestimmung des Harnzuckergehaltes*. Die Infektion eines Harnes mit *Bakterium coli* vermag bei schwachem Zuckergeh., von 0,1 bis etwa 0,5%, diesen um 0,1—0,2% herabzusetzen. Unter Umständen kann also Zuckerfreiheit vorgetäuscht werden. (Med. Klinik 29. 259—60. 1933. Troppan, Landeskrankenhaus.) FRANK.

Roger Korbsch, *Zur quantitativen Harnzuckerbestimmung*. Zur Selbstbest. des Zuckers im Urin durch die Patienten empfiehlt Vf. die Benutzung des aus CuSO_4 , Glycerin u. wss. KOH-Lsg. bestehenden HAINESchen Reagens. Der in einem Reagensglase aufgekochten Lsg. wird tropfenweise der zu untersuchende Urin zugegeben, bis zum gelblich-roten Umschlag. Aus der hierzu erforderlichen Anzahl Tropfen Urin kann aus einer Tabelle der annähernd genaue Zuckergeh. abgelesen werden. (Med. Klinik 29. 1713. 15/12. 1933. Oberhausen, St. Elisabeth-Krankenh.) FRANK.

Dyrenfurth, *Über die Anwendbarkeit des NO zur Feststellung der Luftembolie und zum Atmungsnachweis beim Neugeborenen*. II. (Vgl. C. 1928. II. 1701; 1932. II. 2496.) Das Prinzip der Methode besteht darin, daß das aus dem Herzbeutel gewonnene Herzgas in einem geeigneten Zylinder aufgefangen u. mit NO-Gas in Verb. gebracht wird. Enthält das aus dem Herzbeutel einer Leiche stammende Gas O_2 , so wird das NO zu NO_2 oxydiert, welches in einer in dem App. enthaltenen KJ-Lsg. J ausscheidet. Das J wird in üblicher Weise mit Thiosulfat titriert u. auf O_2 umgerechnet. Das notwendige NO-Gas stellt Vf. aus Cu u. 20%ig. HNO_3 dar. Bzgl. Einzelheiten vgl. Original. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 20. 391—95. 1933. Berlin, Techn. Hochschule.) FRANK.

J. Maingaro, *Beitrag zur Festlegung einer Methode zum toxikologischen Quecksilbernachweis*. Zweck der Unters. ist der Vergleich einer von KOHN-ABREST (Traité de Chimie toxicologique, Doin, 1924) angegebenen Methode des Quecksilbernachweises in Organen mit einer von SETIER u. VIGLIETTI ausgearbeiteten, noch nicht veröffentlichten Vereinfachung dieses Verf. — Nach Zerstörung der organ. Substanz durch Säureveraschung wird die entstehende Fl. einem H_2S -Strom ausgesetzt, der entstehende Nd. von HgS wird, bei dem ersten Verf., auf einem Filter mit Königswasser behandelt, der Überschuß an Säure in der Kälte im Vakuum abgedampft; der Rückstand wird mit lauwarmem W. aufgenommen, auf 20 ccm aufgefüllt, in einem Reagensglas mit HCl versetzt; in die Fl. wird eine Messingspirale gelegt, die sich bei Ggw. von Hg mit einem grauen Überzug bedeckt; der getrocknete Messingdraht wird in einem Reagensglas stark erhitzt, wobei sich das Hg an der Gefäßwand kondensiert; der Nd. wird mit Joddämpfen behandelt u. ergibt dabei einen Ring von kristallin. Beschaffenheit, der beim Erkalten oder durch Reiben seine Farbe von Gelb in Rot verändert. Zur quantitativen Best. kann das Quecksilberjodid in KJ-Lsg. gel., mit H_2S versetzt werden u. die braune Farbe der Fl. colorimetr. ausgewertet werden. — Bei dem vereinfachten Verf. wird die nach Zerstörung der organ. Substanz erhaltene Fl. mit H_2S versetzt, der Nd. auf dem Filter mit 10%ig. KCl-Lsg. gewaschen, mit Bromwasser aufgelöst. Nach Zusatz einiger Tropfen einer Kaliumbisulfatlsg. wird in die Fl. eine Messingspirale getaucht u. weiter wie oben verfahren. Beide Verff. ergaben gute Übereinstimmung. (Arch. Med. legal 12. 14—18. 1933.) H. WOLFF.

Johann Straub und Eugen Mihalovits, *Mikrovolumetrische Bestimmung des Wismuts in pharmazeutischen Präparaten*. Ausführliche Beschreibung der Arbeitsvorschrift zur mikrojodometr. Best. des Bi nach STRAUB (C. 1929. II. 460). In Öl suspendierte Bi-Präparate müssen durch Ausäthern vom Öl befreit werden. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 74. 685—89. 9/11. 1933. Debreczin, Univ.) ECKSTEIN.

A. M. Kleschnja, *Quantitative Bestimmung des Phenols in 1 vom Hundert starker Ampullenlösung von Natriumarsenat*. 5 g Ampullenlsg. werden in 250 ccm-Schliffkolben mit 9 ccm 0,1-n. Bromid-Bromatlsg. u. 5 ccm H_2SO_4 (1:2) versetzt, u. bis zur Klärung der über dem Nd. stehenden Fl. gut geschüttelt. Dann setzt man zur Bindung des Br-Überschusses 5 ccm 0,1-n. As_2O_3 -Lsg. hinzu, mischt weitere 5 Min., fügt 1—2 ccm Chlf., 2—3 Tropfen Methylorange u. 5 ccm konz. H_2SO_4 hinzu u. titriert unter starkem Schütteln den As_2O_3 -Überschuß mit 0,1-n. Bromid-Bromatlsg. bis zur Entfärbung des Indicators zurück. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 74. 689—91. 9/11. 1933. Kiew, Chem.-pharm. Fabrik SWERDLOW.) ECKSTEIN.

C. Strzyzowski und L. Déverin, *Die mikroskopische Bestimmung von Barbital und Dial mit ammoniakalischem Silbernitrat durch kristallographische Untersuchung*. Barbital (Veronal) gibt mit ammoniakal. AgNO₃ in der Wärme oktaedr., in der Kälte prismat. Krystalle von Veronalsilber. — Dial gibt einen mikrokrystallinen Nd. von Nadeln, zumeist zu Kreuzen oder Garben vereinigt. Die beiden Silberverb. sind deutlich verschieden u. erlauben, wenn die im Original angegebenen Fällungsbedingungen genau eingehalten werden, eine eindeutige Unterscheidung der beiden Schlafmittel, was für toxiolog. Unterss. von Bedeutung ist. Für die kristallograph. Beschreibungen u. die Abbildungen vgl. Original. (Helv. chim. Acta 16. 1288—91. 1/12. 1933. Lausanne, Univ., Mineralog. u. toxiolog. Labor.) HEIMHOLD.

R. Fischer, *Zum Nachweis der Lokalanästhetica*. (Vgl. C. 1933. II. 1559.) Das Verf. besteht darin, daß man wss. Lsgg. der zu untersuchenden Substanzen mit Fällungsmitteln, u. zwar Trinitroresorcin, Trinitrobenzoesäure, H₂PtCl₆ u. Pikrinsäure, im Probetropfen auf dem Objektträger zur Rk. bringt. Die erhaltenen Krystalle werden gewaschen, getrocknet u. der Mikroschmelzpunktbest. unterworfen. Die Arbeitsweise wird ausführlich beschrieben. Versuchsdauer ca. 20 Min. Es ist so gelungen, *Cocain* u. folgende synthet. Lokalanästhetica zu identifizieren: *Alypin*, *Eucain*, *Holocain*, *Larocain*, *Novocain*, *Panthesin*, *Pantocain*, *Percain*, *Psicain*, *Psicain neu*, *Stovain* u. *Tuto-cain*. Die FF. der Rk.-Prodd. sind in einer Tabelle zusammengestellt. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 271. 466—70. Nov. 1933. Innsbruck, Univ.) LINDENBAUM.

H. Zörnig und E. Braun, *Zur Pharmakognosie der Ericaceen und Primulaceen*. *Anatomie des Laubblattes*. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 271. 401—17. Okt. 1933. Basel, Univ., Pharmaz. Inst.) HALLSTEIN.

R. G. Austin, *Aids to qualitative inorganic analysis*. London: Bailliere 1933. (214 S.) 8°. 3 s. 6 d. net.

Colin Campbell and J. B. M. Herbert, *Laboratory tables for qualitative analysis drawn up by the demonstrators in chemistry, University of Manchester*. 4th ed., rev. and rewritten. London: Manchester U. P. 1933. 4°. 3 s. 6 d. net.

C. Gallo, *Prontuario di analisi d'urina, in tavole sinottiche con preparati microscopici per medici pratici*. Napoli: P. Pelosi 1933. 8°.

Anselmo Lombardi, *L'analisi chimica delle urine*. Guida teorico-pratica con breve cenno sull'analisi dei calcoli urinari. Catanzaro: Moderno 1932. (102 S.) 8°.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

H. G. Littler, *Herstellung und Verwendung fester Kohlensäure*. (Vgl. C. 1933. I. 2729.) (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 52. 533—37. 30/6. 1933.) R. K. MÜLLER.

Otto Krebs, *Betrachtungen über den Wärmeschutz einer Vakuumdestillieranlage*. Auf Grund einer graph. Darst. der Wärmeverluste von ungeschützten u. von isolierten App. untersucht Vf. den Wärmeschutz eines aufrechtstehenden Wärmeaustauschers, der Dest.-Pfanne, der Rektifizierkolonne, der Dämpferrohrleitung, der Ölrücklaufleitung in der Washölvorlaufleitung u. hebt die Bedeutung der Verwendung besten Wärmeschutzmaterials hervor. (Chemiker-Ztg. 57. 861—63. 1/11. 1933. Essen.) R. K. MÜLLER.

B. F. Goodrich Co., New York, übert. von: Walter T. Haines, Stow, *Säurebehälter*. Die Wandungen des Behälters sind mit einer Schicht weichen Gummis überzogen. Hierüber befindet sich eine Hartgummischicht u. sodann noch eine weitere Weichgummischicht. (A. P. 1 919 366 vom 21/2. 1931, ausg. 25/7. 1933.) DREWS.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestofaktieselskab, Oslo (Erfinder: Nicolai Stephansen), *Überführung von flüssigen oder breiigen Substanzen in Tropfenform*. Das Verf. eignet sich zum Zerstäuben von *Milch*, Eindampfen von Salzlsgg., z. B. von *Kalksalpeter* o. dgl. Man arbeitet mit einer rotierenden Scheibe. In passendem Abstand vom Scheibenzentrum wird der Strom der M. so geteilt, daß er außerhalb der Scheibe in zwei oder mehrere verschiedene Schichten geteilt wird. Hierdurch erhält die Schicht an der Stelle, an der die M. die Scheibe verläßt, eine im Verhältnis zur Umfangsgeschwindigkeit günstige Dicke, so daß ein gleichmäßiges Prod. erzielt wird. (N. P. 53 165 vom 17/10. 1932, ausg. 16/10. 1933.) DREWS.

Thyssen'sche Gas- und Wasserwerke G. m. b. H., Duisburg-Hamborn, *Behandlung von Gasen in Regenkühlern oder Waschern*, in denen von der Außentemp. abweichende Temp. aufrecht erhalten werden sollen, 1. dad. gek., daß die Berieselungsf. u. Kondensate aus dem Gase von der Behälterwand fern gehalten werden. — 4 weitere, auf die Vorr. bezügliche Ansprüche. (D. R. P. 587 064 Kl. 26d vom 3/10. 1931, ausg. 28/10. 1933.)

DREWS.

Victor Auger und Edouard Urbain, Frankreich, *Verfahren zum Reinigen phosphorhaltige Beimengungen enthaltender Gase*. Elementarer P oder Phosphorverb. werden aus Gasen durch Waschen in einem mit CaOCl_2 gefüllten Turm bei Ggw. von CaCO_3 oder $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ entfernt. Der Zusatz von CaOCl_2 wird so groß bemessen, daß die Oxydation zur Fünfwertigkeit gesichert ist. (F. P. 733 684 vom 23/6. 1931, ausg. 10/10. 1932.)

HORN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Abtrennen von Kohlensäure aus Gasgemischen*. Die CO_2 enthaltenden Gase werden unter Druck u. bei erhöhter Temp. mit einer Alkalimonochromatls. behandelt. Durch Red. des Druckes der Lsg. wird die CO_2 wieder in Freiheit gesetzt. Man arbeitet bei Temp. von 50—100°. Die Entspannung findet bei der gleichen Temp. wie die Absorption statt. (F. P. 753 253 vom 29/3. 1933, ausg. 12/10. 1933. D. Prior. 12/4. 1932.)

DREWS.

Frick Co., Waynesboro, übert. von: **Frank R. Zumbro**, Waynesboro, *Herstellung von fester Kohlensäure*. Ein Gemisch von CO_2 -Schnee u. fl. CO_2 wird einem Druck von ca. 60,4 Pfund je Quadratzoll unterworfen. Hierauf wird das erhaltene Prod. mit einer Substanz umgeben, welche eine unterhalb des Gefrierpunktes des erhaltenen Gemisches liegende Temp. aufweist. Hierzu verwendet man eine M. von CO_2 -Schnee unter atmosphär. Druck. (A. P. 1 925 619 vom 28/4. 1930, ausg. 5/9. 1933.)

DREWS.

Norsk Sprängstoffindustri A/S, Oslo (Erfinder: **H. Bugge**), *Kühlflüssigkeit für Autokühler*, bestehend aus Glycerin- oder Glykol-W.-Gemischen u. außerdem Fett oder Öl, dad. gek., daß die Fl. überdies bestimmte Mengen von Seifen oder von in ähnlicher Weise emulgierend wirkenden Stoffen enthält. (N. P. 52 559 vom 16/1. 1932, ausg. 22/5. 1933.)

DREWS.

Henri Georges Terret, Alfortville, *Erzeugung von Hitze durch passende katalytische Reaktionen*. Die Rkk. sollen insbesondere zwischen einem brennbaren Stoff, wie dem Dampf einer brennbaren Fl., u. einem die Verbrennung bewirkenden Stoff, z. B. Luft-sauerstoff, erfolgen. Der verwendete Katalysator besteht aus einer ganz dünnen Schicht feiner Fasern von platinierterm Asbest, oder aus einer sehr dünnen Schicht von Pt-Schwarz, die zwischen zwei zwischen Metalldrahtnetz angebrachten, mehr oder minder dicken Lagen von nichtplatinierterm feinen Asbestfasern eingeschlossen ist. Der Katalysator kann auch aus einer platinierterm Oberfläche bestehen, die auf einer Lage von Asbest angebracht ist. Zwischen dem auf der einen Seite in direkter Berührung mit der Außenluft stehenden Katalysator u. der Filterschicht ist ein freier Raum oder eine Expansionskammer vorhanden. Der aus unverbrennlichem Stoff bestehenden Filterschicht ist ein Feuchtigkeit aufnehmendes Prod., z. B. Knochenmehl, zugesetzt. (N. P. 52 903 vom 8/1. 1932, ausg. 7/8. 1933. Belg. Prior. 9/1. 1931.)

DREWS.

L'Air Liquide, Soc. An. pour L'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude, Paris, *Verfahren zur Durchführung exothermer Druckreaktionen*. Die bei den Rkk. auftretende überschüssige Wärme wird dadurch beseitigt, daß man die Frischgase vor dem Eintritt in die Rk.-Kammer als Kühlmittel für diese benutzt. Zwischen der Rk.-Kammer u. dem Druckmantel wird ein besonderer Gasstrom geführt. (Schwz. P. 140 573 vom 29/1. 1929, ausg. 16/8. 1930. F. Prior. 6/2. 1928. Zus. zu Schwz. P. 126 815; C. 1929. I. 277.)

HORN.

Selden Co., übert. von: **Alphons O. Jaeger**, Pennsylvania, *Durchführung katalytischer Prozesse*. Zur Durchführung exothermer Rkk., z. B. von Redd. u. Oxydationen organ. Verb., werden eine Anzahl Katalysatoren enthaltender Behälter benutzt, von denen jeder von einem Bad bei der Arbeitstemp. nicht sd. Fl. umgeben ist. Außerdem sind Wärmeaustauscher bekannter Art vorgesehen. Als Badfl. wird z. B. Schwefel, Quecksilber oder Quecksilberlegierungen benutzt. (A. P. 1 900 382 vom 23/2. 1928, ausg. 7/3. 1933.)

HORN.

Silica Gel Corp., Baltimore, übert. von: **Lloyd H. Reyerson**, Minneapolis, *Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren*. Die Herst. der Katalysatoren erfolgt in der Weise, daß ein mit einem Metall versehener Katalysatorträger mit einer Salzlsg. eines in der Spannungsreihe tiefer stehenden Metalles so lange behandelt wird, daß ein Ionenaustausch eintritt. Es wird z. B. ein entwässertes Kieselsäuregel im Vakuum

entgast, bei 0° mit H₂ gesätt. u. dann mit einer Nickelnitratlg. behandelt. Das niederschlagene Ni wird reduziert. Das Gel wird sodann mit einer Silbernitratlg. behandelt, so daß ein Ionenaustausch zwischen Ni u. Ag stattfindet. Das Gel wird dann in üblicher Weise getrocknet. (A. P. 1925 820 vom 19/12. 1930, ausg. 5/9. 1933.) HORN.

Maurice E. Barker, Massachusetts, *Katalysator*. Der z. B. zur Oxydation von SO₂ dienende Katalysator besteht aus einer Legierung, die Cu, Fe oder Mn enthält u. oberflächlich oxydiert ist. Z. B. besteht die Legierung aus 25% Mn, 10% Pb, 60% Cu oder 25% Mn u. 75% Cu oder 90% Fe u. 10% Cu. (A. P. 1916 249 vom 5/9. 1928, ausg. 4/7. 1933.) HORN.

II. Gewerbehygiene. Rettungswesen.

R. Freitag, *Gefahren nitroser Gase*. Gefahren, Vergiftungserscheinungen u. erste Hilfe bei Vergiftungen. (Chem. Trade J. chem. Engr. 93. 281. 20/10. 1933. Leipzig.) GR.

Koelsch, *Untersuchungen über das Vorkommen von Kohlenoxyd an verschiedenen Arbeitsplätzen*. Vf. prüfte die Frage, an welchen Arbeitsplätzen der Klein- u. Großindustrie u. in welchem Umfange unter n. Betriebsbedingungen regelmäßig CO nachgewiesen werden kann. Die bisherigen Ergebnisse werden in Tabellen aufgeführt. (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. 4. 538—51. 22/4. 1933. München, Bayr. Inst. f. Arbeitsmedizin.) FRANK.

Ludwig Czimatis, *Gießerei und Staublung*. Übersichtsreferat. (Gießerei 20 (N. F. 3). 127—30. 1933. Düsseldorf.) FRANK.

P. S. Hay, *Die Verhinderung von Silicose*. Sammelbericht über Methoden zur Best. der Staubkonz. u. Gegenmittel gegen Silicose. (Iron Coal Trades Rev. 127. 713. 10/11. 1933.) GRIMME.

K. W. Jötten und Sartorius, *Zur Frage der Silicatanalyse bei Gewerbestauben*. Vergleichende Verss. mit 3 verschiedenen Methoden zur Best. des freien unl. SiO₂ in Gewerbestauben ergaben ganz verschiedene Ergebnisse, die zum Teil abhängig sind von der verschiedenen Staubteilchengröße in den zur Unters. kommenden Staubproben. Je feiner eine Staubart ist, um so geringer sind die unl. Rückstände, der Gesamt-SiO₂-Geh. u. die unl. SiO₂, u. um so größer ist der Fe- u. Al-Geh. im Unlöslichen. Infolgedessen reicht die Best. der freien, unl. SiO₂ allein nicht aus, um die Gefährlichkeit eines Staubes abzuschätzen. Die bisher meist gebräuchliche prozentuale Ermittlung der freien unl. SiO₂ durch Multiplikation des im unl. Anteil gefundenen Al-Geh. mit 5,41 u. darauffolgendem Abzug dieses Feldspatanteiles vom Unlöslichen ist nicht ausreichend. Es konnten Differenzen bis zu 50% in ein u. derselben Staubprobe festgestellt werden. Vf. gibt Verbesserungen der Silicatanalyse an u. weist auf die Notwendigkeit eines biol. Tests für die Gefährlichkeitsbest. eines Staubes hin. (Zbl. Gewerbehyg. Unfallverhütg. 20 (N. F. 10). 76—82. 1933. Münster i. W., Hygien. Inst.) FRANK.

Fred W. Freise, *Gesundheitsschädigungen durch Verarbeitung pflanzlicher Drogen*. Beobachtungen aus brasilianischen Gewerbebetrieben. Die beim Sammeln u. der Bearbeitung brasilian. Drogen auftretenden gesundheitlichen Schädigungen werden eingehend beschrieben. (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. 4. 381—99. 1933. Rio de Janeiro.) FRANK.

R. Riccardi, *Vorurteile und Hygiene beim Gebrauch von Farben und Firnissen*. Sammelbericht über durch Hg, Pb, Zn, Sb, As, Cr verursachte Gewerbekrankheiten durch unsachgemäße Verwendung von Anstrichfarben u. Firnissen (Nitrocellulose-lacke). Näheres im Original. (Olii mineral., Olii Grassi, Colori Vernici 13. 126—28. 141—42. 30/9. 1933.) GRIMME.

W. Engelhardt, *Überempfindlichkeitserkrankungen der Haut durch Alkoholesterverbindungen der aliphatischen Alkoholreihe im Lackierberuf*. Die zum Verdünnen von Zapon- u. Celluloselacken vielfach verwendeten organ. Ester, in 1. Linie Äthylacetat, Butylacetat u. Amylacetat können eine Überempfindlichkeit der Haut hervorrufen u. zu ekzematösen Erkrankungen führen, die sich von der Polierkrätze klin. nicht unterscheiden. Auf n., noch nicht erkrankt gewesener Haut werden die Ester anstandslos getragen, die Überempfindlichkeit ist also lokal auf den Ort der Einw. des Allergens beschränkt. Terpentin u. Terpentinersatz führen in gleicher Konz. auf gesunder, also noch nicht erkrankt gewesener Haut, zu ekzematösen Rkk., während sie auf erkrankt

gewesener reaktionslos vertragen werden. (Arch. Dermatologie Syphilis 169. 236—43. Nov. 1933. Düsseldorf, Mediz. Akademie.) FRANK.

Haereus Teknische Korps, Kopenhagen, *Herstellung von Rauchfiltern für Gasmasken oder von Kollektivfiltern zum Schutz von geschlossenen Räumen gegen Giftrauch oder Giftnebel*, bestehend aus Fetzen oder Geweben, die als Filtermittelträger dienen, dad. gek., daß die Träger mit solchen organ. Säuren, Salzen u./oder Estern, wie Harzen, Gummiharzen, Celluloseestern, Lacken oder Seifen, behandelt werden, die eine starke Affinität zu den in der Luft suspendierten kolloiden Teilchen aufweisen. — Die genannten Säuren, Salze oder Ester können den Trägerstoffen in Pulverform zugesetzt werden. Nach der Imprägnierung mit den zu passender Konz. gel. Filterstoffen wird das Trägermaterial getrocknet. (N. P. 52 273 vom 6/11. 1931, ausg. 6/3. 1933.) DREWS.

III. Elektrotechnik.

St. Reiner, *Porzellankitte für Kabelgarnituren*. Vf. untersucht die Zerreiß- u. Schlagbiegefestigkeit, das Verh. gegen Feuchtigkeit u. Öl u. den Einfluß des Öles auf die Festigkeit von Porzellankitten für Kabelgarnituren. Transformatorzement ist Bleiglatte-Glycerin in der Zerreißfestigkeit überlegen, jedoch verhält sich der letztere Kitt gegenüber der Einw. von Öl etwas günstiger. Schwefel- u. Alaunkitt kommen wegen ihrer Öl- bzw. Wasserlöslichkeit kaum in Frage. (Chem. Fabrik 6. 461—62. 8/11. 1933. Berlin-Oberschöneweide, Koll.-chem. Lab. d. AEG.) R. K. MÜLLER.

R. A. Claussen, *Das sechs Zoll hohe, mit Papier bekleidete (paper-lined) Trockenelement*. Es wird die fabrikmäßige Herst. eines LE CLANCHE-Elements ausführlich beschrieben. Das Element enthält eine Papierbekleidung, die das Zn von der depolarisierenden Mischung trennt, wodurch elektrolyt. aber nicht metall. Leitung verhindert wird. (Trans. electrochem. Soc. 64. 13 Seiten. 1933. Sep.) GAEDF.

De Nordiske Fabriker De. No. Fa., A/S. und C. F. Holmboe, Oslo, *Elektrolyseapparat* unter Verwendung von unipolaren Elektroden, bestehend aus mehreren, für die Fl. durchdringlichen Lagen von leitendem Material. Eine oder mehrere Lagen von perforierten Platten oder gewebtem Tuch zwischen perforierten Metallplatten sind so angeordnet, u. weisen einen so großen gegenseitigen Abstand auf, daß eine wirkungsvolle Gasentw. auch auf den Rückseiten der perforierten Platten im Zwischenraum zwischen diesen Platten erfolgt. (Hierzu vgl. Oc. P. 108 289; C. 1928. I. 1081.) (N. P. 52 648 vom 8/12. 1927, ausg. 12/6. 1933.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Diaphragma aus Asbestgewebe für elektrolytische Zellen*. Die feinen Fasern oder Faserenden der auf der wirksamen Oberfläche liegenden Zone erhalten einen mechan. Halt durch benachbarte Gewebefasern, z. B. durch Festkleben an den größeren u. stärkeren Faserteilchen. Als Klebemittel können alle gegen den Elektrolyten u. die erzeugten Gase widerstandsfähigen Stoffe verwendet werden, z. B. Paraffin, Bitumen, Cellulosederiv., wie Äthylcellulose o. dgl. (N. P. 52 374 vom 14/9. 1931, ausg. 3/4. 1933.) DREWS.

Maschinenfabrik Oerlikon, Oerlikon, *Gasabscheidung bei elektrolytischen Gasgeneratoren mit unipolaren Elektroden*. Zu Schwz. P. 132 298; C. 1929. II. 2589 ist nachzutragen, daß die Gaskammern die Form prismat. Hohlkörper haben, deren Längsachse lotrecht auf der Elektrodenebene steht. (N. P. 52 574 vom 27/11. 1928, ausg. 22/5. 1933.) DREWS.

Allgemeine Electricitäts-Gesellschaft, Berlin (Erfinder: **Gustav Fehlmann**, Berlin-Pankow), *Isolierter Leiter*. Die Isolation besteht aus einer künstlich erzeugten Oxydschicht u. einer darüber gepreßten Schicht aus Asbestfasern. Als Oxydschicht ist besonders geeignet Aluminiumoxyd, die Asbestschicht wird zweckmäßig mit einem hochwärmebeständigen Material, z. B. Asphalt, imprägniert. Der Leiter hält hohe Betriebsspannungen aus, odne daß die Isolation gefährdet wird. (Oe. P. 134 791 vom 20/5. 1932, ausg. 25/9. 1933. D. Prior. 15/4. 1933. Schwz. P. 162 256 vom 23/5. 1932, ausg. 16/8. 1933. D. Prior. 29/5. 1931.) HEINRICHS.

Siemens-Schuckertwerke A.-G., Berlin, *Druckausgleichbehälter für mit Öl oder Isolationsmasse imprägnierte Kabel*, wobei ein Teil des Behälters mit einem indifferenten Gas gefüllt ist, dad. gek., daß man als indifferentes Gas He verwendet. (N. P. 52 514 vom 27/10. 1931, ausg. 8/5. 1933.) DREWS.

Joseph Edouard Gustave Lahousse, Frankreich, *Elektrisches Isoliermittel* zum Tränken von Papier für Kondensatoren, bestehend aus Diphenyl als Hauptbestandteil. Dem geschmolzenen Diphenyl wird eine elektr. isolierende Fl., z. B. ein Mineralöl oder Diphenylchlorid, in solchen Mengen zugesetzt, daß sich beim Erstarren der M. keine Lunker bilden. Es soll vermieden werden, daß in dem getränkten Papier Stellen geringeren elektr. Widerstandes auftreten. (F. P. 42 534 vom 25/3. 1932, ausg. 4/8. 1933. Zus. zu F. P. 731826; C. 1933. I. 2151.)

GEISZLER.

Siemens-Schuckertwerke A.-G., Berlin, *Überlastungsträge, feuersichere Schmelzsicherungspatrone* mit einer gasdicht verschlossenen Schmelzkammer aus keram. Isolationsstoff, die mit einem den Lichtbogen verzehrenden Stoff gefüllt u. mit gegen Verbrennung geschützten Kontaktkappen, die die Patrone abschließen, versehen ist, dad. gek., daß der aus Sn-Draht bestehende Schmelzleiter in drahtförmige Enden eines einen wesentlich höheren F. aufweisenden Metalles, vorzugsweise Ag, ausläuft, während die Ag-Enden an den Kontaktkappen der Patrone befestigt sind. — Als den Lichtbogen verzehrenden Stoff wird Sand genannt. (Hierzu vgl. Schwed. P. 72 014; C. 1933. I. 3757.) (N. P. 52 541 vom 30/3. 1931, ausg. 15/5. 1933.)

DREWS.

Telefunken Ges. für drahtlose Telegraphie m. b. H., übert. von: **Erich Wiegand**, Deutschland, *Verfahren zum Metallisieren von Gegenständen aus nichtleitenden Oxyden*, z. B. Körpern aus BaO, Ta₂O₅ usw. Die Gegenstände werden mit einer hochviscosen Mischung oder Paste aus Metallpulver, z. B. Mo u. Zuckerls. oder Paraffinöl überzogen u. bis zum Sintern gebrannt. (A. P. 1 923 406 vom 30/3. 1927, ausg. 22/8. 1933. D. Prior. 1/4. 1926.)

BRAUNS.

N. V. Philips' Gloeilampenfabriken, Holland, *Überziehen eines feuerbeständigen Kernes mit Zirkonium und/oder Hafnium*. Der Kern besteht mindestens teilweise aus reinem Zr oder Ha bzw. teilweise aus C. Der Überzug wird im Vakuum durch Niederschlagen der flüchtigen Metallchloride oder Bromide in Ggw. eines gasförmigen Red.-Mittels, z. B. H, erzeugt. (F. P. 749 383 vom 20/1. 1933, ausg. 22/7. 1933. D. Prior. 3/2. 1932.)

BRAUNS.

Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, *Gasgefüllte elektrische Entladungsröhre*, deren ausgestrahltes Licht durch Zufuhr wenigstens eines verdampfenden Stoffes, z. B. Hg, zu einer zwischen dem Spektrum des Gases u. dem des verdampfenden Stoffes liegenden Mischfarbe verändert werden kann, dad. gek., daß die Metaldämpfe von einem in der Nähe einer Elektrode, vorzugsweise der Anode, befindlichen Vorratsbehälter mit Hilfe einer regelbaren Heizung von außen oder mittels eines Hilfsstromkreises entwickelt, u. am anderen Ende der Röhre, vorzugsweise der Kathode, mit einem die Metaldämpfe absorbierenden Material aufgenommen werden, z. B. mit einer K-Kathode, wobei die Dämpfe in solcher Menge absorbiert werden, daß die gewünschte Mischfarbe sich einstellt u. aufrecht erhalten wird. (N. P. 52 007 vom 18/2. 1930, ausg. 16/1. 1933. A. Prior. 2/3. 1929.)

DREWS.

Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen m. b. H., Berlin (Erfinder: **Marcello Pirani** und **Hermann Krefft**, Berlin), *Elektrische Leuchtröhre mit Glühelktroden und doppelter Wandung*, wobei der die Elektroden enthaltende Innenraum mit dem Außenraum durch capillare Kanäle oder Spalte in kommunizierender Verb. steht, dad. gek., daß die Röhre außer einem beide Räume erfüllenden Edelgas von mehreren mm Druck noch im Innenraum ein schwerer als Quecksilber verdampfbares Metall, wie etwa Tl, Mg, Zn, Cd, Ca, Na, G, In, Bi oder Sb, enthält, dessen Dampfdruck beim Röhrenbetrieb höchstens 1 mm, zweckmäßig sogar nur Bruchteile eines mm beträgt. — Bei einer so beschaffenen Röhre wird auch ohne hermet. Abdichtung der beiden Räume der beim Betrieb entstehende Metaldampf sicher im Innenraum der Röhre u. damit in der Entladungsbahn gehalten, weil durch den Überdruck des Edelgases die Diffusion der in geringerer Anzahl vorhandenen Metaldampfmate an den capillaren Verbindungskanälen oder Verbindungsspalten der beiden Röhrenräume weitgehend unterdrückt wird. Die Röhre kann im Außenraum oder auch im Innenraum zusätzlich zum schwer verdampfenden Metall noch ein solches leichter verdampfbares Metall, wie etwa Quecksilber oder Amalgame, enthalten, dessen Dampfdruck beim Röhrenbetrieb mehr als 1 mm beträgt. (D. R. P. 584 794 Kl. 21f vom 18/12. 1931, ausg. 25/9. 1933. Oe. P. 134 760 vom 26/11. 1932, ausg. 25/9. 1933. D. Prior. 17/12. 1931.)

HEINRICH.

Telefunken Gesellschaft für drahtlose Telegraphie m. b. H., Berlin (Erfinder: **Fritz Schröter**, Berlin), *Verfahren zur Herstellung von Elektronenröhren*, bei denen die

Kathodenoberfläche durch flüchtige Emissionsstoffe aktiviert wird, dad. gek., daß die an unerwünschte Stellen anderer Elektroden gelangenden Ndd. des Emissionsstoffes durch eine jene Teile treffende Gasentladung fortgetrieben werden, bei der die Glühkathode k. oder vorgewärmt als Anode dient, die zu befreienden Elektroden einzeln der Reihe nach oder zusammengeschaltet als Kathode dienen. — Die Röhre wird also, nachdem ihre Kathodenoberfläche z. B. durch Bariumdampf aktiviert ist, mit einem indifferenten Gas, z. B. Argon, von geeignetem Unterdruck gefüllt, u. es wird sodann eine elektr. Entladung, zweckmäßig in Form einer Glimmentladung, hindurchgeschickt. Die durch den Kathodenfall der Glimmentladung erzeugte Wärme in Verb. mit dem Ionenaufprall reicht aus, um die kleinen Materialspuren (Barium bzw. Bariumoxyd) von den erhitzten Elektroden schnell zu verflüchtigen. (D. R. P. 583 800 Kl. 21g vom 10/12. 1931, ausg. 9/9. 1933.)

HEINRICHS.

M.-O. Valve Co. Ltd., London, übert. von: Mark Benjamin, Charles Eric Ransley und Colin James Smithells, Wembley, Middlesex, *Oxydkathode*. Der Kern der Kathode besteht aus einer Legierung von Ni mit bis zu 2% Al oder bis zu 5% Ti oder Ti u. Al. Gegenüber Kathoden, deren Kern aus reinem Ni besteht, wird bei gleicher Erhitzung ohne Verringerung der Lebensdauer eine höhere Emission erzielt. (E. P. 397 132 vom 16/2. 1932, ausg. 14/9. 1933 u. F. P. 750 898 vom 16/2. 1933, ausg. 21/8. 1933. E. Prior. 16/2. 1932.)

GEISZLER.

IV. Wasser. Abwasser.

K. B. Mears und U. R. Evans, *Die rasche Entfernung von Sauerstoff aus Wasser oder wässrigen Lösungen*. In Übertragung metallurg. Erfahrungen versuchen Vff. O₂ aus W. u. wss. Lsgg. ohne Erhitzen durch abwechselndes Evakuieren u. Sättigen mit anderen Gasen zu vertreiben. Bei Anwendung von CO₂ wird der O₂-Geh. von W. durch je dreimaliges Evakuieren u. Sättigen von je 2 Min. Dauer von 4,55 auf 0,130 cem im l W. herabgedrückt; etwas geringere Wirksamkeit — vermutlich infolge geringerer Löslichkeit — zeigt N₂. Als qualitative Probe auf den O₂-Geh. wird empfohlen, mit einer Mischung von 1 Teil MgO u. 2 Teilen frisch gepulverten MOHRschen Salzes zu schütteln, die nur bei merklichem O₂-Geh. braun gefärbt wird; vor Ausführung der Probe wird das Reagensglas mit CO₂ gespült, dann wird es vollständig mit der zu untersuchenden Fl. gefüllt, geschüttelt u. nach 30 Min. die Farbe beobachtet. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 52. Trans. 349—50. 20/10. 1933. Cambridge, Univ., Chem. Lab.)

R. K. MÜLLER.

John Strowbridge, *Eine wirtschaftliche Abwasserreinigungsanlage*. Ein zweiteiliges überdecktes Becken wird abwechselnd zur Hälfte nach Vorchlorung mit 20 mg/l Cl für Klärung auf 0,1 cem/l absetzbare Schwebestoffe u. 0,5 mg/l Rest-Cl nach 6 Stdn. Absetzzeit, bzw. zur Ausfäulung des angesammelten Schlammes in 2—3 Monaten benutzt. (Water Works Sewerage 80. 375—77. 1933. Dundee, N. Y.)

MANZ.

—, *Korrosionsbeständiges Material für Abwasserbau*. Aluminium u. legierter Aluminiumguß zeigte nach 1/2 Jahr bei Verwendung an Stellen, die abwechselnd dem Abwasser u. Cl-haltigen Gasen ausgesetzt sind, mäßige Korrosionserscheinungen unter Erhaltung der Dehnbarkeit zu mindestens 85%. (Publ. Works 64. Nr. 10. 21—22. 1933.)

MANZ.

Laurenz Hunkemöller und Anton Hunkemöller, Arbon, Schweiz, *Enthärten von Wasser*. Die Chemikalienlsgg. werden dem W. durch eine Dosierungspumpe zugemischt, welche durch eine vom Nutzwasser durchströmte Wassersäulenmaschine zwangsläufig angetrieben wird. (Schwz. P. 161 850 vom 29/4. 1932, ausg. 1/8. 1933.)

M. F. MÜLLER.

Otto Bühring, Halle a. S., *Verfahren zur Aufbereitung von Kesselspeisewasser* nach Patent 119 140, dad. gek., daß das gereinigte W. nach dem Verlassen der therm. Stufe entspannt u. der frei werdende Dampf zur Erwärmung des W. innerhalb des Aufbereitungsverf. benutzt wird, während das in seiner Temp. herabgesetzte gereinigte W. in einem Rauchgasvorwärmer wieder erhitzt wird. 3 weitere Ansprüche betreffen die Vorr. (Zeichnung). Vgl. F. P. 667 620; C. 1930. I. 273, E. P. 324 428; C. 1930. I. 3340, Oe. PP. 119 140 u. 132 183; C. 1933. I. 4008. (Oe. P. 134 727 vom 18/11. 1930, ausg. 25/9. 1933. D. Prior. 10/2. 1930. Zus. zu Oe. P. 119 140; C. 1933. I. 4008.)

M. F. MÜLLER.

V. Anorganische Industrie.

S. Bychowski, *Zur Frage der Verteilung von Arsen im Kontaktsystem*. Die Feststellungen bzgl. der Verteilung von arsenhaltigen Gasen innerhalb des Kontaktsystems werden wiedergegeben. Die Verteilung ist von der Temp. der Öfen weitgehend abhängig. Bei Temp. von 400—600° verbleibt bis 85% des As in den Abbränden, so daß die Waschanlagen vereinfacht u. verkürzt werden können, ohne daß As-Durchbrüche zu befürchten sind. Bei Ofentemp. von 600—800° dagegen wurde festgestellt, daß nur etwa 1% des As in den Abbränden zurückgehalten wird, so daß die As-Entfernung in solchen Fällen äußerster Sorgfalt bedarf. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti] 10. Nr. 4. 57—59. 1933.)

GURIAN.

Rasik Lal Datta, *Die Freisetzung von Jod aus Alkalijodiden durch den Sauerstoff der Luft unter Mitwirkung nitrosen Gase*. (Vgl. E. P. 108 918 [1916].) Um die Bldg. unverwertbarer Nebenprodd. bei der Freisetzung von J₂ aus NaJ-Lsg. zu vermeiden, leitet Vf. ein Gemisch von Luft u. nitrosen Gasen durch eine erhitzte Mischung des Jodids mit konz. H₂SO₄. Es wird hierbei neben J₂, das kondensiert wird, bei geeigneter Wahl der Ausgangsmengen von NaJ u. H₂SO₄ ein Gemisch gleicher Mengen NaHSO₄ u. Na₂SO₄ erhalten. Das Abgas wird nach Ergänzung der Luft wieder verwendet u. schließlich mit H₂SO₄ zu (NO)HSO₄ umgesetzt, die mit frischem NaJ wieder NaHSO₄, NO u. J₂ liefert. Auf diese Weise wird ein ständiger Kreislauf mit nur geringen mechan. Verlusten erzielt. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 52. Trans. 350. 20/10. 1933.)

R. K. MÜLLER.

W. N. Schulz, E. M. Scheifon, A. M. Kubarewa und J. W. Korsinkina, *Adsorption von Stickoxyden durch Silicagel*. An 2 Sorten Silicagel wurde die Adsorption von NO₂ untersucht, wobei diejenigen Vers.-Bedingungen gewählt wurden, die für die Darst. von HNO₃ durch NH₃-Oxydation in Frage kommen. Die Strömungsgeschwindigkeit der Gase betrug etwa 1,5 l/Min. je 1 qcm Adsorptionsfläche, die Temp. wurde zwischen 5 u. 20° variiert. Die Ergebnisse zeigen, daß eine Batterie von drei, mit Silicagel gefüllten, 10 m hohen Türmen (φ = 3 m) bei der angewandten Gasströmungsgeschwindigkeit etwa 3 Min. lang das gesamte durchgehende Gas adsorbieren würden. Durch Verbreiterung der Türme (auf φ = 5 m) könnte diese Zeit auf 20 Min. erhöht werden, wonach eine Umleitung der Gase auf die nächste Batterie erfolgen müßte. Es sind also mindestens 2 Batterien erforderlich, die so arbeiten, daß während in der einen die Adsorption vor sich geht, die andere regeneriert wird. — Zur Wiedergewinnung der adsorbierten Oxyde wurde das Silicagel auf 100—150° erwärmt, mit einem trockenen Luftstrom behandelt u. gewogen, wobei es sich zeigte, daß ein in bezug auf die Stickoxyde konz. Gasgemisch erhalten u. das Silicagel in den Prozeß zurückgeleitet werden konnte. — Akt. Kohle „Torfen Nr. 4“ ergab ebenfalls ziemlich günstige Resultate in bezug auf die NO₂-Adsorption (bis zu 28% vom Gewicht der Kohle), jedoch würde jede Kohle bei der Desorptionstemp. Neigung zur Oxydation zeigen. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti] 10. Nr. 3. 10—14. 1933. Abt. f. Salpetersäure d. Stickstoffforschungsinst.)

GURIAN.

K. I. Lossew und Nossenko, *Über die Kaustifizierung von Natriumsulfat im Kreisverfahren mittels Baryt*. Die Kaustifizierung des Na₂SO₄·10 H₂O nach dem Barytkreisverf. geht in 3 Phasen vor sich: 1. Darst. von BaS aus BaSO₄, 2. Hydrolyse von BaS u. 3. doppelte Umsetzung zwischen Na₂SO₄ u. Ba(OH)₂. Da die erste Phase bereits ausführlich behandelt worden ist, untersuchen Vf. den Verlauf der 2. u. 3. Rk.-Phase. Es zeigte sich, daß verd. BaS-Lsgg. (etwa 0,05 n.) beim Kochen mit W. nahezu zu 50% hydrolysiert werden, während in W.-Dampf der hydrolysierte Anteil innerhalb von 2 Stdn. 86% erreicht. Die Hydrolyse konz. Lsgg. (10—30%) ist nach 3 Stdn. ebenfalls nahezu vollständig. Der Temp.-Einfluß bei Temp. bis zu 300° ist gering, bei höheren Temp. tritt jedoch eine BaS-Oxydation ein, so daß die Anwendung höherer Temp. nicht in Frage kommt. — Die Umsetzung zwischen Ba(OH)₂ u. Na₂SO₄ wurde durch Kochen der Lösungsgemische herbeigeführt. Bei Verwendung 30%ig. Na₂SO₄-Lsgg. u. eines geringen Ba(OH)₂-Überschusses (3%) werden bis zu 75% des Sulfats umgesetzt, wobei die resultierende Natronlauge 18% ist. Bei 40% Sulfatlsgg. wird nur bis 70% umgesetzt, dafür kommt man zu einer 27%ig. Lauge. — Das unverbrauchte Baryt kehrt in den Prozeß zurück, das Sulfat kristallisiert beim Eindampfen der Laugen aus. Die Verunreinigungen durch Na₂S, das aus dem nicht hydrolysierten BaS entsteht, sind gering u. können relativ leicht entfernt werden. (J. chem.

Ind. [russ.: Shurnal khimitscheskoi Promyshlennosti] 10. Nr. 4. 51—53. 1933. Soda-Labor. d. Ukrain. Inst. f. angew. Chemie.) GURIAN.

B. Granigg, *Die Gewinnung von Kali- und von Aluminiumsalzen neben Kieselsäure aus natürlichen Alkali-Tonerdesilicaten*. Nach einem Überblick über die Zus. der Alkali- Al_2O_3 -Silicate diskutiert Vf. die direkte Verwendung der Silicate als Kalidünger, die für reinen Leucit nicht aussichtslos erscheint, die Kaligewinnung durch Basenaustausch (Autoklavenverss. mit Leucit u. NaCl-Lsg. führen zu einer KCl-Gewinnung bis zu 98%) u. die vollständige Zerlegung der Alkali- Al_2O_3 -Silicate durch Säureaufschluß von Leucit nach BLANC u. von Nephelin nach russ. Verss. sowie durch Sinteraufschluß (Verf. von JOURDAN). Die wirtschaftlichen Fragen werden geprüft u. Vorkalkulationen für Säureaufschluß u. Basenaustausch gegeben. (Montan. Rdsch. 25. Nr. 21. 1—9. 1/11. 1933. Leoben, Montanist. Hochsch.) R. K. MÜLLER.

Niels C. Christensen, Salt Lake City, *Trennung von Sauerstoff- und Stickstoffgas* soll durch Gegenstromwärmeaustausch durchgeführt werden. Es wird eine geeignete Vorr. beschrieben, die lediglich mittels auf anderweitigem Wege gewonnener fl. Luft in Betrieb gesetzt werden kann. Das zu trennende Gasgemisch soll bei beliebigem Druck angewendet werden (Zeichnung). (A. P. 1 929 349 vom 10/12. 1929, ausg. 3/10. 1933.) MAAS.

Deberag, Deutsche Beratungsgesellschaft für die chemische und metallurgische Industrie m. b. H., Berlin, *Herstellung von Wasserstoffsuperoxyd* gemäß D. R. P. 567601, dad. gek., daß die zugeführte Dest.-Fl. im Zuleitungsrohr, also vor deren Einführung in den Dest.-Raum, auf eine Temp. erhitzt wird, die wenig unter der Temp. liegt, bei der sich H_2O_2 bei den im Zuführungsrohr herrschenden Bedingungen bilden würde. (Hierzu vgl. F. P. 747148; C. 1933. II. 1412.) (D. R. P. 572 112 Kl. 12i vom 25/3. 1932, ausg. 9/10. 1933. Zus. zu D. R. P. 567 601; C. 1933. II. 3605.) DREWS.

Deberag, Deutsche Beratungsgesellschaft für die chemische und metallurgische Industrie m. b. H., Berlin, *Herstellung von Wasserstoffsuperoxyd*, gemäß D. R. P. 567601, gek. durch die Verwendung von Dest.-Rohren, die nicht zylindr., sondern derart gestaltet sind, daß sie bei gleich bleibendem Durchmesser gegenüber den zylindr. Rohren eine vergrößerte Heizfläche aufweisen. — 2. gek. durch die Verwendung von Dest.-Rohren mit gewellter Oberfläche. (D. R. P. 572 615 Kl. 12i vom 4/11. 1931, ausg. 9/10. 1933. Zus. zu D. R. P. 567 601; C. 1933. II. 3605.) DREWS.

Edmond Bégot, Frankreich, *Gewinnung von Ozon durch Hochfrequenzströme*. Die Elektroden des App. sind von einer leitenden Fl. umgeben u. werden durch einen Luftstrom gekühlt. Die konstruktiven Einzelheiten der Anlage werden näher beschrieben. (F. P. 753 352 vom 16/7. 1932, ausg. 14/10. 1933.) DREWS.

Raymond Foss Bacon, Bronxville, *Gewinnung von Schwefel aus Röstgasen* durch Red. derselben, dad. gek., daß die Wärme des Red.-Prozesses benutzt wird, um die Oxydation beim Röstprozeß zu fördern, so daß ein an SO_2 reiches Röstgas anfällt. — Die vom Red.-Prozeß kommenden w. Gase dienen zur Vorwärmung der für den Röstprozeß benötigten Luft. (N. P. 52 216 vom 31/1. 1931, ausg. 27/2. 1933.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Hans Bähr, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von Schwefel* unter gleichzeitiger Gewinnung von Sulfaten durch Umwandlung saurer Lsgg. von Sulfiten, Thionaten oder ähnlichen S-haltigen Salzen allein, oder in Mischung mit anderen Salzen oder Säuren, wie H_3PO_4 , durch Erhitzen unter Druck, dad. gek., daß man Lsgg. der umzuwandelnden Stoffe bzw. die Rk.-Gemische durch ein erhitztes Bad leitet, das aus unter den Arbeitsbedingungen fl. u. beständigen Stoffen besteht, u. die Umsetzung in an sich bekannter Weise in Gefäßen aus Chromnickelstählen oder Al ausführt. (D. R. P. 588 342 Kl. 12i vom 22/8. 1928, ausg. 15/11. 1933.) DREWS.

Patentaktiebolaget Gröndal-Ramén, Stockholm, *Abscheiden von Selen aus schwefeldioxydhaltigen Gasen*, die beim Rösten von Se enthaltenden S-Erzen erhalten wurden bzw. beim Verbrennen von Se enthaltendem S entstanden sind, wobei die Gase mit einer Se-Dioxyd lösenden Fl. behandelt werden, dad. gek., daß diese Behandlung stattfindet, bevor die Temp. der Gase nennenswert gesunken ist. — Zum Waschen der Gase eignet sich W. (N. P. 52 349 vom 22/12. 1931, ausg. 27/3. 1933.) DREWS.

Soc. d'Electricité et de Mécanique (Procédés Thomson-Houston et Carels), Brüssel, *Herstellung von Seleniumsulfid*. Eine AlCl_3 -Lsg. wird nach dem Sättigen mit H_2SO_4 mit seleniger Säure versetzt. (Hierzu vgl. A. P. 1 860 154; C. 1932. II. 908.)

(Belg. P. 370 006 vom 3/5. 1930, ausg. 13/11. 1930. A. Prior. 28/3. u. 14/5. 1929.) DREWS.

H. Lawarrée, Brüssel, *Phosphorsäure*. Man verwendet im geschlossenen Kreislauf Pb-Oxychlorid oder -hydrat, um H_3PO_4 als Pb-Phosphat zu isolieren. Das Verf. eignet sich zur Entfernung von H_3PO_4 aus Salzlsgg. (Belg. P. 370 074 vom 6/5. 1930, ausg. 13/11. 1930.) DREWS.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestofaktieselskab, Oslo (Erfinder: **A. Foss**), *Gewinnung von Phosphorsäure oder einer diese enthaltenden Säuremischung* aus Rohphosphaten unter Verwendung von Salpetersäure u. Ausfällung des Kalks als Gips, dad. gek., daß die Ausfällung des Kalkes so vor sich geht, daß man unter passenden Rk.-Bedingungen in die saure kalkhaltige Lsg. SO_2 oder SO_3 enthaltende Gase einleitet. — Man kann eine sauerstoffhaltige Gasmischung, vorzugsweise Röstgas, verwenden. Die Komponenten der Säuremischung können z. B. durch Dest. getrennt werden, während die regenerierte Säure wiederum zur Lsg. neuer Mengen von Rohphosphat dient. Vor der Gipsfällung wird die saure Phosphatlsg. gegebenenfalls mit Phosphorsäure oder mit Mischsäure verd. (N. P. 52 397 vom 9/9. 1930, ausg. 10/4. 1933.) DREWS.

Victor Chemical Works, übert. von: **Nils Carlson Lindberg**, Crete, *Trinatriumphosphatgewinnung*. Bei der Gewinnung von Na_3PO_4 durch Erhitzen eines Gemenges von feingepulvertem Phosphoreisen u. Na_2CO_3 oder $NaOH$ auf 600—1300° werden Chloride u. Sulfate, die das Auskrystallisieren des Na_3PO_4 aus der durch Auslaugung des Reaktionsgutes erhaltenen Lauge erschweren, entfernt durch Überleiten eines Gases, zweckmäßig h. Verbrennungsgase, mit einer linearen Geschwindigkeit von ca. 1—2,5 m/sec. Aus dem Gas werden mitgerissene verwertbare Bestandteile wiedergewonnen u. in das Verf. zurückgeführt. Hierzu werden etwa 95% der vom Gas mitgerissenen festen Stoffe in Zentrifugalabscheidern ausgeschieden. (A. P. 1 930 205 vom 11/1. 1932, ausg. 10/10. 1933.) MAAS.

Grasselli Chemical Co., Cleveland, *Herstellung von nichtklumpendem Trinatriumphosphat*. Das Dodekahydrat soll einen geringen Bestandteil von Seife als Krystallbestandteil enthalten. Es wird ein Zusatz von 0,3% Na-Oleat bzw. Stearinsäure erwähnt. Die Krystallisation des Salzes erfolgt aus einer konz. Lsg., in der die geringe Menge der Seife enthalten ist. (E. P. 398 888 vom 24/3. 1932, ausg. 19/10. 1933. A. Prior. 26/3. 1931.) DREWS.

Permutit Co., New York, übert. von: **William Mc Afee Bruce**, Mount Holly, *Herstellung von Silicagelen* durch Mischen von Lsgg. von Na-Silicat, Al-Sulfat u. Na-Aluminat. Die Konz. der Lsgg. werden so gewählt, daß die Gelbildung unmittelbar nach dem Mischen erfolgt. Während u. nach seiner Bldg. wird das Gel in der Mutterlauge geknetet. Hierauf wird es mit stärkeren Konz. der genannten Lsgg. vermischt. Das erhaltene Mischgel wird ebenfalls in seiner Mutterlauge zu einem einheitlichen Brei geknetet, der alsdann ausgepreßt u. getrocknet wird. Weitere Ausführungsformen des Verf. werden beschrieben. Das Verf. eignet sich insbesondere zur Herst. von zur Wasserreinigung brauchbaren zeolit. Gelen. (A. P. 1 928 123 vom 23/11. 1931, ausg. 26/9. 1933.) DREWS.

Frederick E. Kern, St. Louis, Mo., *Herstellung von aktiver Kohle* durch Kochen von Sägespänen mit HCl , um die Zellstruktur der Späne zu zerstören. Die salzsaure Lsg. wird abgezogen u. eingedampft. Der Trockenrückstand wird mit dem Kocherückstand vereinigt u. zur Trockne gebracht. Das Trockenprod. wird mit H_3PO_4 aktiviert. (A. P. 1 921 297 vom 18/6. 1930, ausg. 8/8. 1933.) M. F. MÜLLER.

Harry G. Jennison, Toledo, übert. von: **Charles R. Faben**, Toledo, *Herstellung von aktiver Kohle aus flüssigen schweren Kohlenwasserstoffen*. Durch die Verbrennung von C-haltigem Material erzeugte h. Gase werden am Boden eines mit dem fl. KW-stoff gefüllten Behälters eingeleitet u. durch den KW-stoff sprudeln gelassen. Der auf diese Weise erhaltene koksartige Rückstand wird sodann durch Erhitzen auf ca. 900° in Ggw. eines oxydierenden Gases, z. B. W.-Dampf, aktiviert. (A. P. 1 925 438 vom 6/8. 1931, ausg. 5/9. 1933.) DREWS.

Gustave T. Reich, Drexel Hill, *Gewinnung von Entfärbungskohle aus stickstoffhaltigen, fermentierbaren Kohlenhydrate enthaltenden Abfallprodukten*. Der fermentierbare Teil des Ausgangsstoffes wird fermentiert. Anschließend folgt Konzentrieren, Entwässern u. Verkohlen bei ca. 325°. Das erhaltene Prod. wird sodann durch Erhitzen auf ca. 1000° aktiviert. Im Beispiel wird die Verarbeitung von fl. Dest.-Rückstand beschrieben, der von der Fermentation von Rohr- oder Rübenmelasse herrührt u. vom A. befreit worden ist. (A. P. 1 925 204 vom 17/11. 1930, ausg. 5/9. 1933.) DREWS.

Roy H. Brownlee, Pittsburgh, Pa., *Gewinnung von Ruß* durch therm. Zers. von KW-stoffen in einer Zersetzungskammer bei 1000—1400°, aus der die rußhaltigen Gase unter Zuführung von indifferenten k. Gasen abgeführt werden, oder in durch einen direkten Brenner beheizten Rohren. (Zeichnung.) (A. PP. 1 925 130 u. 1 925 131 vom 26/12. 1931, ausg. 5/9. 1933.) M. F. MÜLLER.

George François Jaubert, Paris, *Gewinnung von Wasserstoff*. Man mischt in der Kälte gepulvertes Si bzw. eine Legierung desselben mit stückigem oder gepulvertem NaOH. Das trockene Gemisch wird in W. gegeben, bzw. gibt man W. zu dem Gemisch. Das Verf. bezweckt die Nutzbarmachung der Lösungs- u. der Rk.-Wärme, so daß man ohne äußere Erhitzung einen glatten Rk.-Verlauf unter Bldg. von NaHSiO₃ erhält. Die in Frage kommenden Stoffe können gegebenenfalls ohne zuvorige Mischung nacheinander in den Gaserzeuger gebracht werden. Das Verf. kann auch unter Druck ausgeübt werden. (E. P. 399 110 vom 29/3. 1933, ausg. 19/10. 1933. F. Prior. 29/3. 1932.) DREWS.

George François Jaubert, Frankreich, *Gewinnung von Wasserstoff*. Ein Gemisch von Si u. W. wird mit gepulvertem oder stückigem NaOH zusammengebracht. (F. P. 42 776 vom 29/3. 1932, ausg. 10/10. 1933. Zus. zu F. P. 698 706; C. 1931. I. 2796.) DREWS.

Hans Harter, Würzburg, *Verarbeitung von Methan oder methanreichen Gasen* gemäß D. R. P. 581 986, 1. dad. gek., daß an Stelle des Teilprozesses II des Hauptpatents die pyrogene Zers. des CH₄ oder CH₄-reicher Gase mit u. ohne Kontaktsubstanzen tritt u. die Heizung u. Regenerierung dieses Prozesses unter Gewinnung eines CO u. H₂ enthaltenden Red.-Gases derart erfolgt, daß die zur therm. Spaltung gebrauchten Heizabgase zur Oxydation des bei der therm. Spaltung sich abscheidenden C verwendet werden u. die Red. der Kontaktmasse des CH₄-Fe-W.-Dampfprozesses (Prozeß I) mit Hilfe dieses letzteren Gasgemisches durchgeführt wird. — 5 weitere Ansprüche. (D. R. P. 585 419 Kl. 12 i vom 23/9. 1928, ausg. 13/10. 1933. Zus. zu D. R. P. 581 986; C. 1933. II. 2176.) DREWS.

Hans Harter, Würzburg, *Herstellung von Wasserstoff oder Wasserstoff-Stickstoffgemischen* gemäß D. R. P. 581 986, 1. dad. gek., daß die Herst. des H₂ aus CH₄ mit der Synthese des Formaldehyds durch partielle Oxydation von CH₄ derart verbunden wird, daß die an CO u. H₂ reichen Abgase der Synthese des Formaldehyds bei der Herst. von H₂ aus CH₄ u. W.-Dampf als Red.-Gas an Stelle der Abgase aus Prozeß II im Prozeß I verwendet werden. — 2. dad. gek., daß die Abgase der Formaldehydsynthese dem CH₄-W.-Dampfprozeß beigegeben oder für sich nach diesem Prozeß behandelt werden. (D. R. P. 585 420 Kl. 12 i vom 4/5. 1928, ausg. 13/10. 1933. Zus. zu D. R. P. 581 986; C. 1933. II. 2176.) DREWS.

J. Ylla-Conte, Barcelona, *Metallisches Natrium und Kalium*. Die Carbonate oder Hydroxyde dieser Metalle bzw. Gemische derselben werden mit Kohle reduziert, wobei man im Rk.-Raum ein gewisses Vakuum aufrecht erhält, indem man die entwickelten Gase konstant absaugt. (Belg. P. 369 723 vom 23/4. 1930, ausg. 13/10. 1930. Span. Prior. 27/4. 1929.) DREWS.

Mieczyslaw Centnerszwer und **Jonasz Szper**, Warschau, Polen, *Kalium und Calcium durch Elektrolyse* der bei 540° geschmolzenen Cyanide der betreffenden Metalle eventuell unter Zusatz der Chloride der betreffenden Metalle in einem getrennten Kathoden- u. Anodenraum. Das an der Anode sich verflüchtigende Cyangas wird wiedergewonnen. Man arbeitet mit Nickelkathoden u. Kohleanoden mit 2,5 Amp. u. 9 Volt. Stromausbeute 80%. (Poln. P. 17 173 vom 4/5. 1931, ausg. 10/7. 1933.) HLOCH.

Texaco Salt Products Co., New York, übert. von: **Otto V. Martin**, Sand Springs, *Entwässern von Metallchloriden, insbesondere von Calcium- und Magnesiumchlorid*. Aus der Lsg. wird zunächst zerkleinertes hydrat. Salz gewonnen. Dieses wird anschließend durch Kontakt mit ungesätt. Gas bei verhältnismäßig niedriger Temp. völlig entwässert. Das ungesätt. Gas soll keine höhere Temp. als 300° F aufweisen. — Ein zur Durchführung des Verf. geeigneter App. wird beschrieben. (A. P. 1 932 364 vom 14/8. 1930, ausg. 24/10. 1933.) DREWS.

Pen-Chlor, Inc., Philadelphia, übert. von: **Heinrich Reitz**, Bitterfeld, und **Hans Ehlers**, Sandersdorf, *Entwässern von Calciumhypochlorit*. Zu der Ca-Hypochloritlsg. gibt man eine Substanz, die der Lsg. eine zwar geringe, aber dauernde alkal. Rk. verleiht u. zerstäubt sodann das erhaltene Prod. in h. trockener Luft. Als Zusatz

verwendet man z. B. NaOH. (A. P. 1 931 622 vom 21/10. 1930, ausg. 24/10. 1933. D. Prior. 28/10. 1929.) DREWS.

Chemische Fabrik von Heyden A.-G., Radebeul (Erfinder: Rudolf Zellmann und Richard Müller, Radebeul), *Herstellung von Thornitrat aus Thoroxalat*, dad. gek., daß man durch Verglühen von Thoroxalat bei möglichst niedriger Temp. gewonnenes Th-Oxyd mit konz. HNO₃ auf Temp. oberhalb des Kp. derselben erhitzt. (D. R. P. 580 980 Kl. 12m vom 23/6. 1932, ausg. 30/10. 1933.) DREWS.

Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M., *Gewinnung von Zinkoxyd*. Das Gemisch des Ausgangsmaterials mit einem Brennstoff wird in Kohlenstaubbrennern verbrannt. Aus den gekühlten Brennergasen wird das ZnO isoliert. Als Ausgangsmaterial verwendet man ZnSO₄ enthaltende Stoffe, insbesondere bei der Röstung von Zn-Mineralien entstehenden Staub. Man arbeitet mit überschüssiger Verbrennungsluft bei oberhalb der Zers.-Temp. des ZnSO₄ liegenden Temp. (F. P. 753 330 vom 30/3. 1933, ausg. 13/10. 1933. D. Prior. 9/5. 1932.) DREWS.

Bradley Fitch Co., Minneapolis, *Gewinnung von Verbindungen des Mangans und Eisens* aus diese enthaltenden Ammoniumsalszlsgg., dad. gek., daß die Fe-Verbb. selektiv mit Hilfe eines oxydierenden Gases, vorzugsweise Luft oder Sauerstoff, gefällt werden, wobei man eine begrenzte Menge von NH₃ zusetzt. — Das für die Fällung erforderliche NH₃ wird aus dem in der Lsg. vorhandenen NH₄-Salz durch Zusatz von Alkalihydroxyden oder vorzugsweise mit Hilfe von Manganooxyd enthaltenden Stoffen frei gemacht. (Hierzu vgl. E. P. 319605; C. 1930. I. 3606.) (N. P. 53 124 vom 26/7. 1928, ausg. 2/10. 1933.) DREWS.

Bozel-Maletra, Soc. Industrielle de Produits Chimiques, Frankreich, *Herstellung von Chromaten oder Dichromaten*. Das Verf. des F. P. 710771 wird dahin abgeändert, daß das für die Durchführung der Rk. erforderliche Alkali bzw. Monochromat ganz oder teilweise durch Stoffe ersetzt wird, die im Verlauf des Oxydationsprozesses Alkali abspalten. Man verwendet z. B. Sulfate, Phosphate, Acetate, Silicate, Aluminate, Nitrate, Chlorate, Persalze, Ferricyanide der Alkalien. (F. P. 42 786 vom 26/5. 1932, ausg. 10/10. 1933. Zus. zu F. P. 710 771; C. 1931. II. 3243.) DREWS.

Bozel-Maletra, Soc. Industrielle de Produits Chimiques, Frankreich, *Gewinnung von Chromaten*. Das Verf. des F. P. 683604 wird dahin abgeändert, daß das Alkali oder Monochromat ganz oder teilweise durch im Verlauf des Oxydationsverf. Alkali abspaltende Stoffe ersetzt wird, z. B. durch Sulfate, Phosphate, Acetate, Silicate, Aluminate, Nitrate, Chlorate, Persalze, Ferricyanide o. dgl. der Alkalimetalle. (F. P. 42 787 vom 26/5. 1932, ausg. 10/10. 1933. Zus. zu F. P. 683 604; C. 1930. II. 1422.) DREWS.

VI. Glas. Keramik. Zement. Baustoffe.

Glenn A. Hutt, *Die Fabrikation von Eisenblechemail*. Beschreibung der Zus. von Rohmaterial, Eisen, Waschfl. etc. sowie der Arbeitsvorgänge. (Metal Ind., New York 31. 338—40. Okt. 1933.) LÖFFLER.

A. Dietzel und K. Meures, *Die Aufklärung der Ausdehnungsverhältnisse bei Eisenblechemails*. Es wird auf die Ungenauigkeiten der Angabe über den Ausdehnungskoeff. von Email aufmerksam gemacht u. eine genau Definition gegeben. Bei Grundemail darf nicht mit dem A. D. K. der Fritte gerechnet werden, da durch die Aufnahme von Eisenoxyden dieser sehr stark verändert wird. Das Auftreten der Spannungen kann schon oberhalb der Erweichungstemp. beginnen, wenn zu schnell abgekühlt wird. Die A. D. K.K. von Email u. Eisen überschneiden sich unterhalb der Erweichungstemp., so daß oberhalb der Überschneidung Zug- unterhalb Druckspannungen entstehen. Der A. D. K., der Decke soll bis zu Zimmertemp. etwas kleiner sein, die Erweichungstemp. der Decke etwas niedriger sein als die des Grundes. Beim fertig aufgebraunten, guten Email soll vom Eisen über die verschiedenen Schichten des Grundes zum Deckemail hin ein allmähliches Abfallen des A. D. K. stattfinden. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email 66. 746—52. 2/11. 1933.) LÖFFLER.

Aldinger, *Kalk als Emailrohstoff*. Kalk erhöht die Ausdehnung von Email ohne wie Alkali die Löslichkeit in W. zu erhöhen, er wirkt nur wenig als Flußmittel u. kann deshalb nicht als Ersatz für PbO herangezogen werden. (Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email 41. 350—51. 6/7. 1933.) LÖFFLER.

Karl M. Kautz, *Emails mit Normalfarben für Sanitärware aus Halbporzellan bei Kegel 6*. In der amerikan. Industrie werden 6 Farben für die Herst. von Sanitärwaren

normiert: Grün Nr. 11, Orchideenfarbe Nr. 20, Elfenbein Nr. 30, Blau Nr. 40, Braun Nr. 50, Schwarz Nr. 60. Die Herst. dieser Normalfarben, der dazu gehörigen Email sowie die Handhabung des Auftrags werden beschrieben. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email 66. 727—29. J. Amer. ceram. Soc. 16, 192—98. 1933.) LÖFFLER.

Peter P. Budnikoff, *Anhydritzement, seine Herstellung und Eigenschaften*. II. (I. vgl. C. 1933. II. 3330.) Abwechselnde u. kurze Einw. von W. u. Luft beeinträchtigt die Festigkeit von Anhydritzementserzeugnissen nicht. Das Vol.-Gew. des abgebandenen Zements ist 1,75. Die Bindezeit beträgt 95 Min. (Anfang) bzw. 2 Stdn. 20 Min. (Ende). Die Festigkeiten der Probekörper bei W.-Lagerung sind niedrig im Vergleich zu Luft- oder kombinierter Lagerung. Die Porosität des erhärteten Anhydritzements ist beträchtlich, bleibt aber unter der von abgebandenem Stuckgips. — Einzelheiten für die Fabrikation u. prakt. Anwendung von Anhydritzement werden mitgeteilt. Übliche Anforderung hinsichtlich der Mahlfineinheit: 18—25% Rückstand auf dem 900-Maschen-Sieb. (Chemiker-Ztg. 57. 822—23. 18/10. 1933.) ELSNER V. GRONOW.

Wallace C. Riddell, *Die Sedimentationsanalyse von Zement und Gips*. Im Anschluß an einen Überblick über den Stand der Forschung werden Dichte u. Viscosität mehrerer Sedimentationsfl. mitgeteilt. Ein neuer Sedimentationsapparat wird beschrieben u. mit ihm erhaltene Ergebnisse werden mitgeteilt. (Rock Products 36. Nr. 10. 30—31. 25/10. 1933.) ELSNER V. GRONOW.

G. Frenkel, *Zur Methodik der Schwindmessung zementgebundener Massen*. Die Schwindung, vorwiegend von Aerocrete-Gasbeton, wurde mit einem AMSLER-Schwindmesser bestimmt, der sowohl in der Achse wie in der Nähe der Oberfläche der Prüfkörper zu messen gestattet. Die Schwindung des Zementgels kann eine gewisse Höchstgeschwindigkeit nicht überschreiten; sie braucht eine gewisse Mindestplastizität für ihren ungehinderten Verlauf. An einem Beispiel wird gezeigt, daß die Schwindung des Zentrums eines Versuchskörpers bei gleichem Alter beträchtlich größer sein kann als in der Peripherie. (Tonind.-Ztg. 57. 1096—97. 20/11. 1933.) ELSNER V. GRONOW.

Établissements Willemyns, Brügge, Belgien, *Herstellung von bleihaltigem Töpfergeschirr*. Der Töpfermasse oder dem Email wird gemahlene CaCO_3 zugesetzt. (Belg. P. 369 550 vom 18/4. 1930, Auszug veröff. 13/10. 1930.) M. F. MÜLLER.

Koppers Comp. of Delaware, Pittsburgh, Pa., V. St. A., übert. von: **Elisabeth Lux**, Essen, Deutschland, *Keramische Masse aus körnigem feuerfestem Material und gemahlenem trockenem Ton*. Das körnige, feuerfeste Material (gebrannter Ton, Quarzit, Sillimanit, Cyanit, Mullit, Siliciumcarbid) wird mit W. gemischt, wobei dem W. eine die Flockenbildg. des später beizugebenden Tons verhindernde Substanz (z. B. Natriumcarbonat, -silicat oder -hydroxyd, Tannin, Huminsäure, Sulfitablauge, Ammoniak) zugesetzt ist. Dann wird der Ton zugemischt u. die fertige M. geformt. Durch das Verf., insbesondere durch das Benetzen des körnigen Steinmaterials mit dem Natriumcarbonat o. dgl. vor dem Hinzufügen des Tons, soll ein besonders schnelles u. gleichmäßiges Umbüllen der Steinpartikeln mit dem Ton erreicht werden. — Beispiel: 350 kg gebrannter Ton in Korngröße von nicht mehr als 4 mm werden mit 150 g Natriumcarbonat, 100 Natriumsilicat u. 30 l W. gemischt. Dann werden 150 kg trockener, auf eine Korngröße von höchstens 1 mm gemahlener Ton hinzugemischt. (A. P. 1 924 743 vom 7/10. 1930, ausg. 29/8. 1933.) HEINRICHS.

Koppers Comp. of Delaware, Pittsburgh, V. St. A., übert. von: **Elisabeth Lux**, Essen, Deutschland, *Feuerfeste Mörtelmischung*. Die tonfreie Mischung besteht aus Kieselsäure (Quarzit, Sand), einer unl. Kalkverb. (Calciumcarbonat, -sulfat oder -phosphat) u. ungefähr 1% eines Bindemittels, das eine in k. W. quellende Stärke u. trockenen Sulfitablaugerückstand enthält. Der Mörtel soll infolge der Wahl des Bindemittels eine das Absetzen der größeren Teile verhindernde Zähigkeit aufweisen, er wird nicht zu schnell steif, ein unerwünschtes Aufsaugen der Mörtelfeuchtigkeit durch die Steine soll nicht erfolgen, es ist nur eine sehr geringe Menge des Bindemittels erforderlich. — Beispiel: 50 Gewichtsteile gemahlener Quarzit (Korngröße unter 1 mm) u. 50 Gewichtsteile gemahlener Sand (Korngröße unter 0,5 mm) werden unter Hinzufügung von 5 Gewichtsteilen Calciumcarbonat (fein gepulvert) gemischt. Dann werden 0,6% Stärke u. 0,3% Sulfitablauge beigegeben. (A. P. 1 924 744 vom 17/2. 1931, ausg. 29/8. 1933. D. Prior. 29/7. 1929.) HEINRICHS.

Alterra Akt.-Ges., Luxemburg, *Herstellung von gesinterter Magnesia und von feuerfesten Baustoffen aus gesinterter Magnesia*. Eisenfreie oder wenig Eisen enthaltende

Rohstoffe werden dadurch für den angegebenen Zweck geeignet gemacht, daß ihnen schwarzes oder schwarzbraunes Magnesiumferrit ($MgO \cdot Fe_2O_3$) beigemischt wird. (E. P. 399 126 vom 23/4. 1932, ausg. 19/10. 1933. Oe. Prior. 25/4. 1931. Vgl. E. P. 394 115; C. 1933. II. 2313.)

HEINRICHS.

„*Alterra*“ Akt.-Ges., Luxemburg, *Verfahren zur Herstellung von Sintermagnesit oder von Sintermagnesit enthaltenden feuerfesten Massen*. Es werden der Charge, wenn kalkarme u. kieselensäurearme oder -freie Rohstoffe verwendet werden, als Flußmittel ausschließlich Eisenoxyd u. Calciumoxyd oder diese Verb. enthaltende oder liefernde natürliche oder künstliche Zuschläge zugesetzt, wobei für das Verhältnis des CaO zum Fe_2O_3 das stöchiometr. Verhältnis der Verb. $CaO \cdot Fe_2O_3$ in dem Sinne als Richtschnur gilt, daß vorteilhaft geringere Kalkmengen als diesem Verhältnis entsprechen, keinesfalls aber wesentlich größere Kalkmengen zugeschlagen werden. Rohstoffen, die saure oder beim Brennen sauer werdende Silicate enthalten, wird entweder Calciumoxyd in solcher Menge zugefügt, daß bei Erreichung der Temp.-Zone, innerhalb welcher die Bldg. von Magnesiumferrit eintritt, ein geringer Überschuß an freiem Kalk vorhanden ist, oder es werden bei Aufbereitung der Rohstoffe zum Zweck der Entfernung von Kalk die entsprechenden Mengen von Calciumoxyd in den Rohstoffen belassen. Statt Calciumoxyd u. Eisenoxyd kann der Charge eine im Verhältnis zur Grundmasse geringe Menge von vorgebildetem Calciumferrit zugeschlagen werden oder schwarzer oder schwarzbrauner, stark ferromagnet. Magnesiumferrit. Durch das Verf. sollen für die Herst. von Sintermagnesit auch solche Rohstoffe geeignet gemacht werden, die — hauptsächlich wegen geringen oder fehlenden Eisenoxydgehalts — im natürlichen Zustand für diesen Zweck ungeeignet sind. (Oe. P. 134 624 vom 25/4. 1931, ausg. 11/9. 1933. Vgl. E. P. 394 115; C. 1933. II. 2313.)

HEINRICHS.

Oskar Tetens, Wärentrup, Post Oerlinghausen, *Verfahren zur Verarbeitung schmieriger und klebriger, feuersteinhaltiger, bituminöser Rohstoffe* bzw. Ölreide auf Öl u. auf Mörtelbildner, dad. gek., daß die Stoffe ohne vorherige Entfernung der Hartkörper unter Beigabe von Staub entwickelndem Material, wie z. B. Entölungsrückständen dieser Stoffe, Kalkhydrat, Sand, Torf usw., in einer schnellaufenden, nach dem Schlagprinzip arbeitenden Zerkleinerungsvorr. zerkleinert u. dann ganz oder teilweise entölt werden, worauf Brennen bzw. Schmelzen der Rückstände nach üblichem Verf. zwecks Gewinnung von Mörtelbildnern folgt. — Die Erfindung bezweckt, nicht nur die bituminösen bzw. öligen Bestandteile, sondern auch die anorgan. Rückstände der Rohstoffe nutzbar zu machen. Je nach Art u. Menge der Zusatzstoffe können die verschiedenartigsten Bindemittel aus den Rückständen gewonnen werden, z. B. Portlandzement, hydraulische Kalker, Mischzemente usw. Unter Umständen kann in einem Arbeitsgang Entölung u. Erbrennen der Mörtelbildner erfolgen, indem beispielsweise im Schachtöfen gearbeitet wird, in dem das Gut im oberen Teil entölt bzw. entschwelt wird, während im tiefergelegenen Teil der Brenn- bzw. Sinterprozeß erfolgt. (D. R. P. 587 289 Kl. 80b vom 16/5. 1929, ausg. 1/11. 1933.)

HEINRICHS.

Adolph Dybberg, Henrik Dybberg und Carl Dybberg, Oslo, *Leichtbeton*. Man setzt Zement oder ein anderes Bindemittel zu postglazialen oder glazialen maritimem Mergelsand hinzu, wodurch man einen porigen Stoff mit großer Nagelfestigkeit u. Wärmeisulationsvermögen erhält. (N. P. 52 031 vom 13/9. 1930, ausg. 16/1. 1933.)

DREWS.

Kasp. Winkler & Co. G. m. b. H., Durmersheim, *Verbessern der Eigenschaften, insbesondere der Festigkeit und Wasserdichtigkeit von Zement, Putz, Mörtel und Beton*, wobei man zum Zement bzw. zur Mörtelmischung bei der Zubereitung in W. l. Sesquioxymetallsalze hinzusetzt, dad. gek., daß man bas. Salze der genannten Metalle oder deren wasserhaltige koll. Lsgg. verwendet. — Als geeignete Metalle sind genannt: Fe, Al, Cr, die an organ. oder anorgan. Säurereste gebunden sind, z. B. an Chlorid-, Nitrat-, Acetat- oder Formiatreste. (Hierzu vgl. Belg. P. 358704; C. 1932. II. 1734.) (N. P. 53 127 vom 2/10. 1931, ausg. 2/10. 1933.)

DREWS.

Louis Ramuz, Sierre, Schweiz, *Aufbereitung von Gips*. Der Rohgips wird gemahlen u. in einen Zylinder eingebracht, der in Drehung versetzt wird u. durch den ein h. Gas hindurchgeleitet wird. Nachdem er so zum Teil gebrannt ist, wird er in einen Ofen eingebracht, in dem der Brennprozeß beendet wird. Das erhaltene Prod. soll den Vorzug großer Homogenität haben. (Schwz. P. 161 775 vom 30/6. 1932, ausg. 17/7. 1933.)

HEINRICHS.

Bau- u. Isolierplatten-Fabrik Akt.-Ges., Stäfa, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung von Bauplatten*. Das den Gegenstand des Hauptpatents bildende Verf. zur

Herst. von Bauplatten unter Verwendung von Holzwolle, Zement u. Gips wird gemäß dem Zusatzpatent dahin abgeändert, daß 10 kg Holzwolle mit etwa 14—18 kg Gips u. 25—30 kg Zement gemischt werden. Durch dieses Mischungsverhältnis soll gleichzeitig große Festigkeit u. niedriges Gewicht erreicht werden. Wird die Holzwolle vor dem Vermengen mit Gips in Kalkmilch getränkt, so dringen die in der Kalkmilch enthaltenen, sehr feinen Kalkteilchen in die Poren der Holzwollefaser ein u. bieten dem Zement eine genügende Haftfläche, so daß Gips nur in der geringsten Menge nötig ist. (Schwz. P. 161 221 vom 1/4. 1932, ausg. 16/6. 1933. Zus. zu Schwz. P. 150 238; C. 1933. I. 287.) HEINRICHS.

Fibroplast G. m. b. H., Krefeld, *Bauplatte*. Die Platte besteht aus einer Schicht von spezif. leichtem u. gut isolierendem Werkstoff, die wenigstens auf einer Seite mit einer harten Faserstoffschicht verkleidet ist. Die Platte soll gute Isolierfähigkeit gegen Wärme u. Schall u. ein geringes spezif. Gewicht vereinigen. Es wird z. B. die Hauptschicht aus einem porösen Faserstoff, aus Sperrholz oder aus gitterförmig zusammengesetzten Holzstäben gebildet. (Schwz. P. 162 085 vom 13/6. 1932, ausg. 16/8. 1933. D. Prior. 15/2. 1932.) HEINRICHS.

Fratelli Marazzi fu Giuseppe, Chiasso, Schweiz, *Herstellung von Bauplatten aus Kunstmarmor*. Die Platten werden aus zwei Schichten hergestellt. Die zuerst in die Form einzustampfende Ansichtsschicht wird aus einer Mischung von Portlandzement, feinem Marmorpulver, Mineralfarbe u. W. hergestellt; dieser Paste wird weißer Zement noch hinzugesetzt. Die zweite Schicht, die im Bau die Rückenschicht bildet, wird aus üblichem Sandbeton hergestellt. Zweckmäßig werden für die erste Schicht 10 Teile Portlandzement, 3 Teile feines Marmorpulver u. 1 Teil Mineralfarbe gemischt, ferner W. u. weißer Zement, für die zweite Schicht 1 Teil Portlandzement u. 1 Teil gewaschener feiner Sand. (Schwz. P. 161 513 vom 22/11. 1932, ausg. 1/7. 1933.) HEINRICHS.

Bruno Neuhof, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Leichtsteinen, Wandputz und Isoliermaterialien gegen Wärme und Schall* aus mineral. Material, wie Zement, Kalk, Ton o. dgl., dad. gek., daß den rohen Massen Sulfatlaugen oder Sulfatlaugen, wie sie in der Zellstoffabrikation anfallen, oder ein Gemisch aus beiden zugesetzt werden. Dabei werden Sulfatablaugen in Verbindung mit Säuren oder Sulfatablaugen in Verbindung mit Alkalicarbonat verwendet. Das Verf. beruht auf der Erkenntnis, daß in einer Aufschlammung mineral. Stoffe die Sulfat- oder Sulfatablaugen, wenn sie mit Säuren bzw. Alkalicarbonat gemischt werden, sehr stark gasentwickelnd wirken. (D. R. P. 586 795 Kl. 80 b vom 18/6. 1932, ausg. 26/10. 1933.) HEINRICHS.

Ingenieurbaugesellschaft Christiani & Nielsen m. b. H., Hamburg, *Nachbehandlung von porösen Leichtsteinen*, die aus reinem Zement oder aus Zement mit einem geringen Zusatz von Sand oder anderen Zusatzstoffen hergestellt wurden, dad. gek., daß der abgebundene Stein einer Feuchtigkeitsbehandlung bei erhöhter, aber unter 100° liegender Temp. unterworfen u. danach mit Hilfe von Rauchgasen getrocknet wird. — Die feuchte Wärmebehandlung erfolgt gegebenenfalls unter Verwendung von gesätt. W.-Dampf. Man kann auch die Steine der Einw. von W.-Dampf enthaltender Luft aussetzen. Eine andere Ausführungsform besteht darin, daß die Wärmebehandlung unter Zuleitung von Rauchgas bei gleichzeitiger Berieselung mit W. erfolgt. Zusatz von W.-Dampf höherer Temp. unterstützt die feuchte Wärmebehandlung. (N. P. 52 510 vom 30/4. 1931, ausg. 1/5. 1933.) DREWS.

Leichtbaustoff-Ges. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von blasig-porösen Gegenständen unter Verwendung gasabgebender Substanzen*, dad. gek., daß man die Gasentw. sich unter Einw. eines Unterdruckes vollziehen läßt. — Durch Regelung des Unterdruckes hat man es in der Hand, die Größe der Blasen u. damit das spezif. Gewicht der Massen zu verändern. Das Gefüge wird besonders gleichmäßig, wenn die Massen während des Abbindens einer mechan. Bearbeitung, wie Klopfen, Rütteln, Schütteln o. dgl. unterworfen werden. (D. R. P. 586 236 Kl. 80b vom 30/11. 1930, ausg. 19/10. 1933.) HEINRICHS.

Ernest T. Hermann, Manhattan Beach, Calif., V. St. A., *Schalldichtes Baumaterial*. Das Baumaterial besteht aus Mineralkörnern, z. B. Bims Kies, u. einem Bindemittel, wobei das Bindemittel nur in einer solchen Menge vorgesehen ist, daß es die Mineralkörner an den Berührungstellen miteinander verkittet, nicht aber die Zwischenräume zwischen den Körnern ausfüllt. Die Herst. geschieht in der Weise, daß z. B. 59,62% Feldspat, 8,03% Calciumcarbonat, 6,5% Zinkoxyd, 13,81% Kaolin u. 12,04% Feuerstein gemischt u. gemahlen werden. Auf 100 Teile dieser trockenen Mischung werden 175 Teile W. u. 6 Teile Traganth zugesetzt. Mit einem Teil dieses Binde-

mittels werden 5 Teile Bimskies gründlich gemischt. Die M. wird dann in Formen gefüllt, unter leichtem Druck gepreßt u. bei 1080—1100° gebrannt. (A. P. 1 929 425 vom 14/7. 1930, ausg. 10/10. 1933.)

HEINRICHS.

Pacific Lumber Co., San Francisco, übert. von: Elton R. Darling, Danville, V. St. A., *Wärme- und schallsolierende Masse*, bestehend aus einer Mischung von Zonolith, einer Glimmerart, die man durch Erhitzen auf etwa 400° aufblättert u. dann grob mahlt u. „Baum-Sand“, kleinen, runden, schwärzlichen, organ., aber so gut wie unbrennbaren Körnern, die sich in der Rinde der kaliforn. Riesenbäume befinden u. beim Herstellen von Nutzholz aus diesen Bäumen in großen Mengen abfallen. Die M. besteht z. B. aus 3 (Gewichtsteilen) Baum-Sand u. 1 Zonolith, wobei der letztere als Auflockerungsmittel dient. (A. P. 1 892 138 vom 25/7. 1929, ausg. 27/12. 1932.) SA.

Carl Georg Munters, Stockholm, *Wärmeisolation*. Man verwendet ein hermet. verschlossenes Isolierelement, welches ein eine geringere Wärmeleitfähigkeit als Luft bei dem entsprechenden Druck aufweisendes Gas enthält. Zur Vermeidung der Wärmeübertragung durch Konvektion oder Strahlung sind die Oberflächen des Elementes aus Metall hergestellt, während die querlaufenden, diese Oberflächen verbindenden Wandungen aus einem die Wärme schlecht leitenden Material, z. B. aus Celluloid, Bakelit, Ebonit o. dgl., bestehen. Für die Füllung eignen sich Halogen- oder S-Verbb., wie S-Hexafluorid, SO₂, CS₂. (E. PP. 399 502, 399 503 u. 399 504 vom 29/2. 1932, ausg. 2/11. 1933. Schwed. Prior. 3/3. 1931.)

DREWS.

A. P. Wilson, *Precipitated chalk: history, manufacture and standardization*. London: J. & E. Sturge 1933. (51 S.) 2 s. 6 d. net.

Luigi Santarella, *Il cemento armato*. Vol. I: La tecnica e la statica. 4. ed. rif. Milano: U. Hoepli 1933. (XII, 390 S.) 8°. L. 38.

VII. Agrikulturchemie. Düngemittel. Boden.

Colin W. Whittaker, Frank O. Lundstrom und Sterling B. Hendricks, *Reaktion zwischen Harnstoff und Gips*. Harnstoff reagiert mit Gips (Calciumsulfatdihydrat) sowohl in Ggw. wie in Abwesenheit einer fl. Phase unter Bldg. der Verb. $CaSO_4 \cdot 4CO(NH_2)_2$ (I), wobei das Krystallwasser des Gipses freigesetzt wird. Bei gewöhnlicher Temp. beginnt die Rk. zwischen festem Harnstoff u. Gips in Ggw. einer geringen Menge Feuchtigkeit vor sich zu gehen u. wird durch mehr Feuchtigkeit mehr u. mehr beschleunigt bis zu einem gewissen Punkt. Nach dem Gewichtsverlust bestimmt war bei einer relativen Feuchtigkeit von 67,5% die Rk. in 3 Wochen zu 80% vollendet. I ist weniger hygroskop. als Harnstoff, hat die D. 1,8006 u. krystallisiert triklin-pinakoidal; $\alpha = 1,523$; $\beta = 1,583$; $\gamma = 1,615$ bei 25° für die D-Linie des Na. — Es ist nicht unwahrscheinlich, daß in einem gegenwärtigen Mischdünger, bei dem in der Praxis 30—50 Pfund Harnstoff pro t Superphosphat zugegeben werden, die Rk. sich vollzieht. Würde der gesamte Harnstoff wie oben reagieren, so würden 5—7 Pfund W. freigesetzt, was die freie Feuchtigkeit nur um 0,2—0,4% erhöhen würde. (Ind. Engng. Chem. 25. 1280—82. 1933. Washington, D. C., Bur. of Chem. and Soils.)

BEHRLE.

W. Lesch, *Beitrag zur Kenntnis des Einflusses des Kalkzustandes eines Bodens auf die Aufnahmefähigkeit der Pflanzen für Phosphorsäure und Kali*. Eine physiol. verschiedene Düngung hatte keine Wrkg. auf die Löslichkeit der P₂O₅. Durch eine Kalkdüngung wurde die P₂O₅-Aufnahme (als Monocalciumphosphat) durch die Keimpflanzen erniedrigt, während dies bei der Citronensäuremethode nicht zum Ausdruck kam. Die Kaliumaufnahme wurde durch eine physiol. bas. Düngung u. noch stärker durch eine Kalkgabe gesteigert. Eine Düngung mit 150 kg/ha P₂O₅ ohne u. mit gleichzeitiger Kalkgabe wurde durch die Citronensäuremethode quantitativ, durch die Keimpflanzen aber nur zu 74%, bzw. bei gleichzeitigem Kalkzusatz nur zu ca. 10% wiedergefunden. Die Löslichkeit des Kalis wurde in beiden Fällen nicht beeinflußt. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A. 32. 20—32. 1933. Berlin-Dahlem, Inst. f. Agrik.-Chemie u. Bakt. d. Landw. Hochschule u. d. Vers.-Stat. der Brandenbg. Landw.-Kammer.) LUTH.

F. Alten, H. Weiland und H. Loofmann, *Vergleichende Untersuchungen über die colorimetrische und nephelometrische Bestimmung der Phosphorsäure*. Verglichen wurden die Methoden DENIGÈS, ATKINS, ZINZADZE, TERADA u. RAUTERBERG. Die beiden ersten Verf. erwiesen sich infolge der Unbeständigkeit der Färbungen u. infolge großer Schwankungen in der Farbtiefe von Lsgg. gleicher P₂O₅-Konz. als ungeeignet für Vergleichs- u. Absolutbest. Dagegen zeigten sich die colorimetr. Verf.

von ZINZADZE (vgl. C. 1930. II. 771) u. TERADA (vgl. C. 1924. II. 87) innerhalb eines Analysenbereiches von 0,05—0,7 bzw. 0,5 mg P_2O_5 u. das nephelometr. Verf. nach RAUTERBERG (vgl. C. 1932. II. 3444) für Mengen von 0,002—0,04 mg P_2O_5 als brauchbar. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde. Abt. A. 32. 33—50. 1933. Berlin-Lichterfelde, Landw. Vers.-Stat.) LUTHER.

H. Niklas, G. Vilsmeier und F. Kohl, *Die Bestimmung der Phosphorsäuredüngbedürftigkeit der Böden mittels Aspergillus niger*. (Weitere Mitt.) (Vgl. C. 1933. I. 2923.) Bei Verwendung der gleichen Säure nahm mit von 2,54 auf 1,50 sinkender pH -Zahl die Löslichkeit der P_2O_5 zu; das Aspergillusverf. (30 ccm Nährfl., 5 Tage Wachstumszeit u. 2,5 bzw. 7,5 g Boden) zeigte sich gleichgerichtet, wobei die Anwendung von 1%ig. Citronensäure sich am günstigsten erwies. Diese Methode steht zwischen den rein chem. u. biolog. Verf., lehnt sich mehr an die Citronensäuremethode nach KÖNIG-HASENBÄUMER als an die Keimpflanzenmethode nach NEUBAUER-SCHNEIDER an u. ermöglicht mit genügender Genauigkeit die Feststellung der II. P_2O_5 im Boden. Für die Beurteilung der Düngbedürftigkeit nach: Unbedingt, bedingt u. nicht düngbedürftig werden Grenzwerte für die Mycelgewichte angegeben. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde. Abt. A. 32. 50—70. 1933. Weihenstephan, Agrik.-chem. Inst. d. Techn. Hochsch. München.) LUTHER.

W. Wöhlbier und Schulze, *Bodenuntersuchungsmethoden im Vergleich mit Felddüngungsversuchen*. (Vgl. C. 1933. II. 596.) Bei insgesamt 105 Kalifelddüngungsvers. von H. G. SCHURIG, DIRKS u. den Vff. trat nur in ca. 60% der Fälle eine Übereinstimmung mit der Methode DIRKS ein, während die NEUBAUER-Methode bei letzteren zu 74% übereinstimmte. Von 46 untersuchten Böden wurden als kalibedürftig erkannt durch den Feldvers. 36, nach NEUBAUER 34, nach DIRKS aber nur 20, so daß letzteres Verf. zu einer falschen Düngerberatung führt. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde. Abt. B. 12. 460—68. Okt. 1933. Rostock, Landw. Vers.-Stat. u. Meckl. Landw.-Kammer.) LUTHER.

Ammoniaque Synthétique et Dérivés, Soc. An., Brüssel, *Düngemittel*. Man läßt HNO_3 oder nitrose Gase auf Phosphorite oder natürliche Phosphate einwirken u. behandelt die erhaltenen Prodd. mit NH_3 . (Belg. P. 366 339 vom 19/12. 1929, ausg. 17/6. 1930.) DREWS.

I. G. **Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung eines ballastfreien, kalkhaltigen Mischdüngers*, dad. gek., daß man zu der durch Einw. von HNO_3 auf Phosphorit erhaltenen Lsg. nach Abtrennung der Phosphorsäure (als Ca-Salz) K_2SO_4 gibt, die Lsg. nach Abtrennung des Gipses evtl. unter Zusatz von Ammoniumnitrat eindampft u. den früher abgeschiedenen phosphorsäurehaltigen Nd. ganz oder teilweise zugibt, wobei die Mischung nach dem Erkalten fest wird. — Hierzu vgl. auch F. P. 746 278; C. 1933. II. 2047. (Poln. P. 16 936 vom 25/3. 1929, ausg. 2/12. 1932.) HLOCH.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

A. Mitinský, *Die Erwärmung des Formsandes während der Abkühlung des Gußstückes*. In gleicher horizontaler Ebene wurden im Abstand von 4—60 mm von der Form Thermelemente in den Formsand gebracht u. die Temp. nach dem Eingießen des fl. Metalles von 10 Min. bis $1\frac{1}{2}$ Stdn. Dauer gemessen. Für die verschiedenen Sande (unterschiedliche Korngröße, nasser oder getrockneter Sand) werden Schaubilder gezeigt, die die Temp. der Meßstellen in Abhängigkeit von der nach dem Eingießen vergangenen Zeit wiedergeben. Die Entfernung der Meßstellen von der Form tritt als Parameter auf. — Die Erhitzung reicht sehr weit in den Sand hinein, ihre Höhe ist jedoch keineswegs allein von der Entfernung der Meßstelle abhängig, die Gestalt des Gußstückes, die Möglichkeiten des Wärmerflusses spielen eine wesentliche Rolle. In der Nähe dünner Wandstärken des Gußstückes wird der Sand besonders hoch erhitzt, hält auch länger Temp. (Chim. et Ind. 29. Sond.-Nr. 6 bis. 612—15. Juni 1933. Pbram, Ecole Supérieure des Mines.) GOLDBACH.

Charles Morrison, *Sandkontrolle bei kontinuierlichem Betrieb in einer Tempergießerei*. (Foundry Trade J. 49. 215—16. 225. 19/10. 1933. — C. 1933. II. 1746.) GOLD.

Carl H. Morken, *Wärmebehandlung von Gußeisen*. Die inneren Spannungen in Grauguß werden durch vierstündiges Glühen bei 900° F beseitigt, ohne daß dadurch die physikal. Eig. beeinflußt würden. Der freie Zementit wird zerstört durch langstündiges Erhitzen auf 1400—1650° F u. langsames Abkühlen. Erhöhung der Be-

arbeitbarkeit. Härten erfolgt durch Abschrecken von 1450—1550° F. Durch Legierungszusätze wird diese Temp. zu niedrigeren Werten verschoben. Weißes Gußeisen wird durch Erhitzen zäher. Schmiedbarer Guß wird aus weißem Gußeisen durch Glühen in zwei Abschnitten erzeugt: Erhitzen auf 1600—1700° F u. lang anhaltendes Glühen gerade unter A_{T_1} . In der Praxis gehen beide Stufen ineinander über. Es wird dann über Kurzglühverf. zur Erzeugung schmiedbaren Gusses unter Angabe der notwendigen Glühzeiten u. Tempp. berichtet. (Iron Age 132. 24—27. 28/9. 1933. Detroit, Electric Furnace Co.)

HJ. v. SCHWARZE.

Auguste Le Thomas, *Die Härteanomalien von Gußeisen und ihr Zusammenhang mit der Oxydation im flüssigen Zustand*. Im Gußeisen hängt die Teilung des vorhandenen C in Graphit u. Eisencarbid von der Zus. u. von der Abkühlung nach dem Gießen ab. Die Dicke der hartgewordenen Schicht einer gegossenen Probe gilt dabei als Maß für die Härtingsneigung des betreffenden Gusses. Verss. zeigen nun, daß diese Neigung bei einem Guß von gegebener Zus. von den Schmelzbedingungen beeinflusst wird; Oxydation bzw. Desoxydation spielen dabei eine wesentliche, Schmelz- u. Gießtemp. dagegen gar keine Rolle. Die Härtingsneigung nimmt bei gut desoxydierten Schmelzen einen Minimalwert an, der, von der Art des Desoxydationsmittels völlig unabhängig, nur eine durch die chem. Zus. bedingte Eig. ist. Sie wird als die Normalneigung bezeichnet. Der Unterschied der Eindringtiefe beim üblichen Guß u. bei der Normalneigung ist die Härteanomalie, die allein von der Behandlung der Schmelze im fl. Zustand abhängt. Tabellen geben Vers.-Ergebnisse über diese Abhängigkeit wieder. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 197. 408—10. 31/7. 1933.)

GOLDBACH.

H. Bornstein, *Hochleistungsgußeisen; Berücksichtigung der Legierungszusätze*. Zunächst geben eine Übersicht des Einflusses der üblichen Begleitelemente C, P, S, Si u. Mn gegeben. Dann wird der Einfluß der Legierungselemente Ni, Cr, Mo, V, Ti unter Berücksichtigung der verschiedenen gangbaren Gehh. erörtert. Die Herst. von Hochleistungsgrauguß in verschiedenen Öfen wird gestreift u. einige unter Handelsbezeichnungen wie Mechanite, Promal, Zeronmetall bekannte Gußeisensorten u. halb schmiedbarer Guß werden besprochen. (Metal Progr. 23. Nr. 6. 37—41. 60. Juni 1933. Moline [Ill.], Deere & Co.)

HJ. v. SCHWARZE.

R. Hanel und R. Müller, *Über das austenitische Gußeisen Niresist*. Dieses im Kupfrolfen unter Zusatz von Monelmetall u. Ferrochrom zum Gußeisenschrott erschmolzene veredelte Gußeisen hat eine Zus. von 12—16% Ni, 5—7% Cu, 1,5—4% Cr, 1—1,5% Mn, 1,25—2% Si, 2,75—3,10% C, wobei der Cu-Geh. gegebenenfalls durch Ni ersetzt werden kann. Die Struktur ist austenit. Besonders hervorstechend ist die Korrosionsbeständigkeit, die bis 400-mal so groß ist wie für gewöhnliches Gußeisen. Hinzu kommt eine ganz besonders hohe Verschleißfestigkeit, die auch bei gleichzeitig einwirkender Korrosion erhalten bleibt. Bei genügend hohem Cr-, Ni- u. Cu-Geh. ist Niresist nicht magnetisierbar. Bei Verwendung von Schweißstäben aus Niresist oder Monelmetall läßt sich die Legierung autogen u. elektr. schweißen. Die Festigkeit von Niresist liegt zwischen n. Maschinenguß u. hochwertigem Gußeisen, sie steigt mit zunehmendem Cr- u. fallendem C-Geh. Die Verwendungsarten der Legierung sind unter Berücksichtigung der eingehend dargestellten Eig. aufgeführt. (Nickel-Informationsbüro Reihe B. Nr. 13. 9 Seiten.)

HJ. v. SCHWARZE.

H. J. Williams, *Isolation eines S.-M.-Ofens*. Zur Vermeidung von Wärmeverlusten u. Gasverlusten wird eine Isolation für Decke u. Wände des S.-M.-Ofens vorgeschlagen, bestehend aus Schlackenwolle gemischt mit Wasserglas. Für die Decke wird eine Schichtdicke von 4 Zoll u. für die Wände von 1½—2 Zoll vorgeschlagen. Verh. dieser „Zementschicht“ in der Hitze u. bei Abkühlung u. mit so ausgerüsteten Öfen zu erzielende Vorteile werden geschildert. (Iron Age 132. 36—37. 80. 28/9. 1933. Pittsburgh, Equitable Gas Co.)

HJ. v. SCHWARZE.

J. H. Whiteley, *Wachstum des Austenits oberhalb des A_{C_1} -Punktes in reinen Kohlenstoffstählen*. Die an sauren u. bas. Stählen mit 0,19, 0,14-n. 0,1% C durchgeführten Verss. ergaben, daß isolierter Austenit um die Korngrenzen des Ferrites herumwächst u. zwar um so ausgeprägter, je langsamer die Erhitzung vor sich geht. Der Mn-Geh. (untersucht 0,54, 0,04 u. 0,48% Mn) beeinflusst das Wachstum stark; bei niedrigen Gehh. trat ein Wachstum erst bei 780° auf. Durch wiederholtes Erwärmen kann, wenn die Abkühlung in den Zwischenzeiten nicht zu langsam ist, ein vollkommenes Austenitnetzwerk erhalten werden. Das bei A_{C_1} -Punkt-Temp. erzielte Netzwerk setzt die Kerbzähigkeitswerte herab. (J. Iron Steel Inst. 126. 289 bis 300. 1932.)

HJ. v. SCHWARZE.

George F. Comstock, *Die Verwendung von Titan bei der Stahlerzeugung*. II. (I. vgl. C. 1933. II. 3183; vgl. auch C. 1933. II. 3474.) Verwendung von Ferrotitan bei der vollständigen Desoxydation in Verb. mit anderen Desoxydationsmitteln. Einfluß von Ti auf Schienenstahl u. Stahlguß. Wrkg. des Ti als Legierungsbestandteil in Stählen. (Blast Furnace Steel Plant 21. 474—75. Sept. 1933.) WENTRUP.

T. N. Holden, *Beziehung der Anlaßfarben zu den Temperaturen*. Es wird kurz darauf hingewiesen, daß die Anlaßfarben in ihrer Entstehung durch Zeit u. Temp. beeinflusst werden, so daß bei einer bestimmten Anlaßfarbe keineswegs ein bestimmter Zustand im Stahl erreicht ist. Kontrolle des Anlassens auf Grund von Temp.-Zeit-Messungen ist vorzuziehen. (Iron Age 132. 23. 28/9. 1933. American Society for Steel Treating.) HJ. v. SCHWARZE.

T. P. Hoar und **U. R. Evans**, *Zeit-Spannungs-Kurven für Eisen und Stahl und deren Bedeutung*. Ein neues Verf. der Spannungsmessung, darin bestehend, daß einzelne Stellen der Proben mit der Fl. durch Filterpapierstreifen in Berührung gebracht werden, wird beschrieben. Eine steigende Zeitspannungskurve zeigt eine Wiederherst. des Oxydfilmes, eine fallende Kurve Zusammenbruch des Films an. Eisen u. Stahl zeigen in Chlorid- u. Sulfatlsgg. zuerst stark abfallende Potentiale. Je rauher die Oberfläche, um so größer die Neigung des Films, zusammenzubrechen. Wiederherst. tritt eher in Phosphat- als in Sulfatlsgg. auf u. zwar bei reinem Eisen leichter als bei Stahl. Glatte Oberfläche begünstigt Wiederherst. Mit Cr behandeltes reines Fe zeigt in Sulfatlsgg. zunächst ansteigendes Potential u. dann plötzliches Zusammenbrechen. Die untersuchten Stähle hatten zwischen 0,04 u. 0,26 C, Ni, Cr, Cu, Al in geringen Mengen einzeln oder gemeinsam. Außerdem Stähle mit rund 8,5 Ni, 18,5 Cr u. 0,6 W. (J. Iron Steel Inst. 126. 379—90 [Diskussion 391—95]. 1932. Cambridge, University Chemical Lab.) HJ. v. SCHWARZE.

G. H. Hankins und **M. L. Becker**, *Dauerfestigkeit von unbearbeitetem Schmiedestahl*. Stähle mit 0,20% C u. 0,40% C ein 3%_{ig} Ni-Stahl u. Ni-Cr-Stahl wurden im bearbeiteten u. polierten Zustand u. im unbearbeiteten Zustand vergleichenden Dauerbiegeverss. unterworfen. Die Werte für die unbearbeiteten Proben sind niedriger, insbesondere bei den legierten Stählen. Bei weichen Stählen ist der Einfluß der Oberfläche gering, jedoch bemerkenswert für gehärtete Stähle. Wenn hoher Widerstand gegen Ermüdung erforderlich, ist ein Bearbeiten u. Polieren der Oberfläche unerläßlich. (J. Iron Steel Inst. 126. 205—21 [Diskussion 222—36]. 1932. National Physical Lab.) HJ. v. SCHWARZE.

J. W. Cuthbertson, *Biegefestigkeit eines 0,33%_{igen} Kohlenstoffstahles bei erhöhten Temperaturen*. Die bei Temp. zwischen 20 u. 350° durchgeführten Verss. ergeben ein Minimum der Festigkeit bei 123° u. ein Maximum bei 195°. In O₂- u. N₂-Atmosphäre durchgeführte Verss. zeigen wenig Unterschied bis 220°, darüber liegen die „Stickstoffproben“ höher. Oberflächenoxydation scheint einen ähnlichen Einfluß auszuüben wie die Korrosion bei der Korrosionsermüdung. Das Maximum u. Minimum entspricht etwa den Maxima u. Minima, die für andere physikal. Eigg. von Kohlenstoffstahl gefunden werden. Es wird versucht, eine theoret. Erklärung für die Beobachtungen zu geben. (J. Iron Steel Inst. 126. 237—52 [Diskussion 253—65]. 1932. Manchester, Univ.) HJ. v. SCHWARZE.

S. Wernick, *Korrosionsbeständige Eisenmetalle im chemischen Apparatebau*. I. Teil. Nach einigen Hinweisen auf die wirtschaftliche Bedeutung der Korrosionsfragen u. nach allgemeinen Bemerkungen über die Erprobung der chem. Beständigkeit von Werkstoffen werden die Möglichkeiten zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit durch metall. Überzüge betrachtet. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 9. 378—80. Nov. 1933.) GOLDBACH.

Edwin F. Cone, *Was ist ein legierter Stahl? — Überblick über die Ansichten und einige Vorschläge*. Die auf Grund einer Rundfrage bei verschiedenen Metallurgen in V. St. A. erhaltenen Ansichten über Definitionen für legierten Stahl werden krit. erörtert u. eine Einteilung der Stähle in drei Klassen vorgeschlagen: 1. gewöhnlicher C-Stahl, 2. besondere Stähle für allgemeine Zwecke, 3. legierte Stähle. Außerdem wird eine Definition des legierten Stahles vom Vf. vorgeschlagen, durch die unter anderem die Zweifel beseitigt werden sollen, ob schon über n. erhöhter Si- u. Mn-Geh. den Stahl zu einem legierten Stahl stempelt. (Iron Age 132. Nr. 11. 14—15. 70. 14/9. 1933.) HJ. v. SCHWARZE.

Owen W. Ellis, *Gefüge eines legierten Stahles*. Es werden die Bedingungen geschildert, unter welchen man bei einem Stahl mit 0,33% C, 0,69% Mn, 1,3% Ni u.

0,73% Cr WIDMANSTÄTTENSches Gefüge erhält. Die Bldg. wird begünstigt durch eine Erwärmung auf maximal 850°. Ferner wird der Einfluß der Dauer der Erhitzung bei der genannten Temp. auf Korngröße u. dgl. beschrieben. (Iron Age 132. Nr. 13. 14—17. 82. 28/9. 1933. Toronto [Canada], Ontario Research Foundation.) HJ. v. SCHWARZE.

W. Broniewski und J. Smolinski, *Das Gefüge von Eisen-Nickellegerungen*. Proben im Hochfrequenzofen aus Elektrolyteisen u. Elektrolytnickel zusammen geschmolzen werden in Abhängigkeit zunehmenden Fe-Geh. auf elektr. Leitfähigkeit, elektr. Temperaturkoeff., Ausdehnungskoeff., Hysteresisverluste, Magnetisierbarkeit u. Härte untersucht nach einer normalisierenden Vakuumglühung bei 950° u. langsamer Abkühlung. Die Beobachtungen legen die Annahme einer Verb. FeNi₂ nahe. Bis 28% Ni feste Lsg. von FeNi₂ in Fe, von 28—32% Ni beschränkte feste Lsg. beider Komponenten, von 32—67,8% Ni feste Lsg. von Fe in FeNi₂, über 67,8% Ni feste Lsg. von Ni u. FeNi₂. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 196. 1793—96. 12/6. 1933.) HJ. v. SCHWARZE.

E. C. Kreutzberg, *Technik der Herstellung von durch Belegen mit 18—8-Stahl rostfrei gemachtem Stahl*. Bei der Herst. wird ausgegangen von Cr-Ni-Stahlblechen, die aufeinandergelegt mit weichem C-Stahl umgossen werden, wobei die Ränder der Bleche vorher aneinander geschweißt waren. Der so erhaltene Block wird gewalzt u. dann an der Stelle der zusammengelegten rostfreien Bleche aufgetrennt. Das Material läßt sich schweißen, tiefziehen, nieten u. löten. Die notwendigen Materialien u. Maßnahmen hierzu, wie Schweißstäbe, Lötlegierungen, Wärmebehandlungen u. dgl. sind aufgezählt. Geeignete Oberflächenbehandlungen sind erwähnt. (Steel 93. Nr. 12. 23—26. 18/9. 1933. Chicago, Ingersoll Steel & Disc Co.) HJ. v. SCHWARZE.

H. T. Chandler und C. N. Dawe, *Entwicklung eines Mangan-Chrom-Vanadiumstahles für Automobilschmiedeteile*. Nach einer Erörterung der auftretenden Beanspruchungen u. deren mehr oder weniger befriedigenden Begegnung durch bekannte Stähle wird eine neue Legierung vorgeschlagen: 0,27—0,45% C, 1,05—1,30% Mn, 0,08—0,11% V, 0,30—0,40% Cr, S maximal 0,05%, P maximal 0,04%. Der C-Geh. wird in Anpassung an die jeweiligen Sonderbedingungen gewählt. Härtung erfolgt durch Abschrecken in W. Die physikal. Eigg. der Legierung, für die der Name „Normalloy“ vorgeschlagen wird, sind ausführlich gebracht. (Steel 93. Nr. 13. 23—26. 30. 25/9. 1933. New York, Vanadium Corp. of America.) HJ. v. SCHWARZE.

J. R. Handforth, *Für die Herstellung von Ventilen von Verbrennungsmotoren sich ergebende Aufgaben*. Der Vf. kommt zu dem Schluß, daß die heutigen Ventilstähle den Anforderungen großer Festigkeit u. Zähigkeit bei den Betriebstemp. u. anderen Anforderungen, wie Reißfreiheit, Wärmebehandlung ohne verbleibende Spannungen, Härten der auf die Ventilschnecke aufgesetzten Ventilplatte, durchaus genügen. Durch Verwendung von Stählen mit hohen Umwandlungspunkten oder austenit. Stählen wird das Werfen bei hohen Temp. vermieden. Auch das Zundern kann vermieden werden; neuerdings treten wieder Schwierigkeiten auf infolge Verwendung von Treibmitteln, die besonders korrodierende Verbrennungsprodd. liefern. Da gerade die Änderung der Struktur bei lang andauerndem Betrieb äußerst wichtig ist, sind diese Änderungen an verschiedenen Ventilstählen bei Dauererhitzungsvers. (1000 Stdn. bei 750, 850 u. 900°) ermittelt worden. Ferner wird berichtet über Beobachtungen u. Gründe für Rißbldg. in den Ventilsitzen u. über Verss. mit auf die Sitze aufgeschweißten Stelten bzw. der hierdurch gegebenen metallurg. Probleme. (J. Iron Steel Inst. 126. 93—131 [Diskussion 132—57]. 1932. London.) HJ. v. SCHWARZE.

A. E. Gibson, *Nieten hoher Festigkeit und ohne übermäßige Härte*. Als Stahl für Nieten, die, außer besonderen Festigkeitseigg., nach dem Nieten keine übermäßige Härte aufweisen sollen, so daß Abschleifen bzw. Bearbeiten der Nietköpfe ohne Schwierigkeiten möglich ist, wird vorgeschlagen: 0,105% C, 0,68% Si, 1,17% Mn, 0,38% Cr bzw. 0,19% C, 0,6% Si, 1,10% Mn, 0,3% Cr. Die Nietplatte hat eine Zus. von 0,22% C, 0,65% Si, 1,13% Mn, 0,5% Cr, 0,018% S, 0,020% P. Die mit diesen Materialien durchgeführten Festigkeits-, Scheer- u. Härteverss. werden eingehend geschildert. (Steel 93. Nr. 14. 27—29. 37. 2/10. 1933. Wellman Engineering Co.) HJ. v. SCHWARZE.

—, *Neuere Fortschritte in der Metallurgie der Nichteisenmetalle*. An Hand von Veröffentlichungen des letzten Jahres wird eine Übersicht über Weiter- u. Neuentw. von Legierungen auf Cu-, Ni-, Pb-, Zn- u. Al-Basis gegeben. Weitere Literaturbetrachtungen gelten den Fortschritten beim Schutz von Mg-Legierungen gegen Korrosion u. bei der Elektroplattierung von Nichteisenmetallen, sowie neueren Forschungsergebnissen über

das Kricchen der Metalle u. über Korrosionsermüdung. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 9. 411—13. Nov. 1933.)
GOLDBACH.

E. Zalesiński, *Über die Anforderungen an Zinkblech für die Batterieerzeugung und dessen Prüfung.* Unter Berücksichtigung der Verwendung von Zn-Blechen für Elementbecher werden an Hand der Literatur die Wrkg. der Verunreinigungen des Zn (Pb, Cd, Fe, Sb u. Cu) u. ihrer Verteilung, sowie der Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit u. des Gefüges auf das Korrosionsverh. dargelegt. Korrosionsprüfverf., die für den vorliegenden Sonderzweck herangezogen werden könnten, wie die Methoden von BUMKE u. COHEN, von DROTSCHMANN u. von NOSSEN, werden geschildert u. ihre Brauchbarkeit wird diskutiert. Ein neues Prüfverf. wird angegeben, das auf der volumetr. Best. des sich entwickelnden H beruht. Für die Messung ist ein besonderer App. konstruiert worden. Durch eine große Anzahl von Messungen wird die Volumengrenzkurve von Zn-Blechen für die Batterieerzeugung festgelegt. Als unbrauchbar müssen solche Prüfverf. bezeichnet werden, die ausschließlich das arbeitende Element in Betracht ziehen. Die Korrosion verläuft dabei nach völlig anderen Gesetzen als im ruhenden Element. — Ein allgemeiner Überblick vermittelt den Eindruck, daß neben den Forschungen über geeignete Depolarisationsmassen u. Elektrolytmischungen auch das erfolgreiche Streben nach Verbesserung des Blechwerkstoffs u. nach neuen Herstellungsverf., die den Erfahrungen der Korrosionsforschung entsprechen, einhergeht. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 12. 699—704. 1/12. 1933. Dzedzice, Polen, Lab. der Metallwalzwerke A.-G.)
GOLDBACH.

J. N. Kenyon, *Der Einfluß von Bleizusätzen auf die Härte gewisser Zinnlagermetalle bei erhöhten Temperaturen.* Nach einem erschöpfenden Literaturbericht u. der Beschreibung der Vers.-Durchführung werden die Ergebnisse in 10 Schaubildern (Brinellhärte als Funktion der Temp.) für verschiedene Sn-Legierungen dargestellt. Der Zusatz von 4% Pb zu den Legierungen mit 80% Sn, 15% Sb, 5% Cu u. mit 89% Sn, 7,5% Sb u. 3,5% Cu, sowie der Zusatz von 3% Pb zu der Legierung mit 91% Sn, 4,5% Sb u. 4,5% Cu ergaben für alle Temp. bis zu 100° die größte Härtesteigerung. Ein Zusatz von 8% Pb erzeugte wohl bei Zimmertemp. eine höhere Härte, doch nicht bei höheren Temp., die für Lagermetalle in Frage kommen. Bis zu 183° war durch Zugaben von 3,4 oder 8% Pb keine Verminderung der Härte festzustellen, darüber hinaus warfen sich die Proben bei Aufbringen des Kugeldrucks. — Aus einem Diagramm, das die gefundenen Härtewerte bis zu 100° in logarithm. Maßstabe zeigt, ließen sich infolge der linearen Temp.-Abhängigkeit die Härtewerte für höhere Temp. leicht extrapolieren. Kontrollvers. ergaben sehr gute Übereinstimmung. (Metal Ind., London 43. 493—99. 17/11. 1933. New York City, Columbia Univ., Civil Engineering Testing Labs.)
GOLDB.

L. W. Eastwood, *Aufbau und Entstehung des Kupfer-Kupferoxydeutektikums.* V. versucht Zusammenhänge zwischen Grob- u. Feingefüge des Cu-CuO-Eutektikums aufzudecken. Die gefundenen Ergebnisse werden mit den in der Literatur bisher vorhandenen Auffassungen verglichen u. eine gemeinsame Erklärung angestrebt. — Die Grobstruktur zeigt große Körner in kolonnenartiger Anordnung, wie sie bei reinen Metallen schon beobachtet sind. Das Cu hat in diesen großen Körnern durchweg dieselbe Orientierung u. bildet einzelne Krystalle. — Die Unters. der Feinstruktur ergab, daß die von PORTEVIN (J. Inst. Metals 29 [1923]. 239) beschriebenen komplexen Körner nicht den Krystalliten eines Metalls entsprechen, vielmehr die Schnitte der Schlißfläche mit den Zweigen der eutekt. Dendriten sind. Diese Schnitte werden dadurch erklärt, daß sich beim Entstehen des Eutektikums genau wie bei reinen Metallen u. Mischkrystallen eine Hauptachse ausbildet, von der zweite u. dritte Nebenachsen abzweigen. — Cu erscheint als der ausschlaggebende Bestandteil des Eutektikums; wenn sich ein Korn ausbildet, schießen die Wachstumsachsen des Cu-Bestandteils des eutekt. Dendriten rechtwinklig zur Formwand in die Schmelze hinein. Das gleichzeitig ausgeschiedene Oxyd tritt entweder in Form kleiner Stangen, die unter 45° gegen die axiale Wachstumsrichtung geneigt sind, oder in kugeligem Gestalt auf. Die Entstehung dieser letzten Form wird durch schnelle Erstarrung begünstigt, sie erscheint im Schlißbild als merklich dunklerer Teil des eutekt. Kornes. (Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. Contr. Nr. 59. [Cl. E, Inst. Metals Divis.] 8 Seiten. Okt. 1933. Houghton, Michigan, Michigan College of Mining and Technology.)
GOLDBACH.

F. Höhne, *Beitrag zur Kenntnis der umgekehrten Blockseigerung.* Die Abhängigkeit der umgekehrten Blockseigerung von der Schmelzatemperatur wurde an einer GBz-10-Bronze mit 89,84% Cu u. 9,52% Sn (Rest Fe, Sb, Pb, Zn) untersucht. Für die Unters. wurden Rundknüppel von 40 cm Länge u. 4 cm Durchmesser in grüner

Sandform (Hallescher Formsand mit 6,5—8% H₂O) fallend gegossen, da Vorvers. hierbei starke Seigerung ergeben hatten. Der Umfang der umgekehrten Blockseigerung wurde durch chem. Schichtanalyse bestimmt. Die Ergebnisse sind in Zahlentafeln zusammengestellt. — Ausgeprägteste Seigerung trat bei reduzierender Schmelzföhrung auf, bei oxydierender Föhrung bleibt sie dagegen auf einen Kleinstwert beschränkt. Als Hauptursache der umgekehrten Blockseigerung wird die Entbindung von H bei der Erstarrung angesehen, doch wird dieser Vorgang jedenfalls durch ein Ansaugen der Restschmelze in den zuerst erstarrten Krystallitenschwamm überlagert. Die Blockseigerung wird durch hohen Wasserdampfgeh. der Schmelzatmosfera begünstigt; der Schmelzprozeß ist daher so einzurichten, daß sich über dem fl. Metall eine an H, Kohlenstoffen u. H₂O-Dampf arme Atmosphaere befindet, was sich durch Verwendung H₂O-armer Brennstoffe u. leicht oxydierender Schmelzföhrung bewerkstelligen läßt. (Gießerei 20. (N. F. 6.) 523—25. 24/11. 1933. Leipzig.) GOLDBACH.

Owen W. Ellis, *Der Mechanismus der umgekehrten Blockseigerung. Legierungsgruppe 3: 89—11-Zinnbronzen.* Sehr eingehende Diskussion des Problems der umgekehrten Blockseigerung. Behandelt werden besonders die Einflüsse der Gießtemp., der Abschreckgeschwindigkeit (ungleichmäßige Anreicherung der Cu-Sn-Schmelze infolge Gleichgewichtsstörungen bei schroffer Abkühlung, Sn-reiche Dendrite), der Ggw. metall. u. nichtmetall. Elemente u. Verb., u. von eingeschlossenen Gasen auf den Vorgang der Seigerung. Die bisher aufgestellten Theorien werden skizziert, u. VI. setzt sich mit ihnen auseinander. (Metal Ind., London 43. 194—96. 223—26. 353—54. 6/10. 1933.) GOLDBACH.

G. Masing und E. Scheuer, *Untersuchungen über Seigerung.* (Vgl. vorst. Ref.) Der Stand der Forschung über gewöhnliche Blockseigerung infolge von Dichteunterschieden u. über n. u. umgekehrte Blockseigerung wird geschildert. Theoret. interessant ist nur die umgekehrte Blockseigerung, u. es wird versucht, aus neueren Unters. weitere Erkenntnisse für die Theorie dieser Seigerungsform zu gewinnen. Sie ist sicherlich kein eindeutig erklärbarer Vorgang. Der LUDWIG-SORET-Effekt, der Konz.-Unterschiede im fl. Metall voraussetzt, wird abgelehnt. Die n. Krystallisation hochunterkühlter Krystalle, die dem Zustandsschaubild nicht entsprechende Konz. besitzen, ist wohl nachgewiesen, kann aber nicht als Erklärung der umgekehrten Blockseigerung herangezogen werden. Diese ist vielmehr in der relativen Verschiebung von Restschmelze u. Primärkrystallen zu erblicken. Die relative Bewegung kann entstehen durch die vorwiegend bei schneller Erstarrung wirksamen Saugwrkgg. infolge Erstarrungskonz. in der dendrit. erstarrenden Randzone (Lunker- oder Capillareffekt), durch den vorwiegend bei langsamer Erstarrung wirksamen Druck der in der erstarrenden Restschmelze freiwerdenden Gase, durch Krystallisationsdruck u. durch Schrumpfdruck, der allerdings nur in Ausnahmefällen wirksam werden kann. (Z. Metallkunde 25. 173—79. Aug. 1933.) GOLDBACH.

N. P. Allen und A. C. Street, *Untersuchung über den Einfluß von Wasserstoff und Sauerstoff auf die Gußfehler von Kupfer-Nickellegierungen.* Zur Unters. kommen zehn verschiedene Cu-Ni-Legierungen. Beim Schmelzen in H-Atmosfera nahmen alle Legierungen soviel Gas auf, daß nur ungesunder Guß zu erhalten war. Die Art der Gußfehler ist der durch O in Cu-Schmelzen verursachten sehr ähnlich, ihr Ausmaß ist bei den einzelnen Legierungen sehr verschieden. Wurde N über die Schmelze geleitet, konnten alle Legierungen, die in H geschmolzen waren, zum größten Teil wieder entgast werden. Der Grad der Entgasung, der allgemein sehr hoch ist, liegt bei Legierungen mit gleichen Teilen von Ni u. Cu merklich niedriger als bei Legierungen, die reich an Cu oder Ni sind. Die entgasten Legierungen lieferten bei Abwesenheit von O guten Guß. Gußfehler treten aber bei Ggw. von O sofort auf, wenn auch nur Spuren von H im Werkstoff vorhanden sind, die bei weitem nicht ausreichen würden, um H-Porosität zu verursachen. Diese zweite Art der Gußfehler beruht auf der Rk. zwischen H u. den gelösten Oxyden, die Dämpfe entstehen läßt. Die Fehler bestehen entweder in interdendrit. Löchern oder in Gemengen verschieden großer Aushöhlungen. Der krit. O-Geh., unter dem derartige Rkk. nicht zu beobachten sind, ist für Legierungen mit weniger als 25% Ni sehr niedrig (unter 0,001%), liegt jedoch bei über 30% Ni oberhalb 0,01%; er ist offenbar von der festen Löslichkeit von O in der betreffenden Legierung abhängig. (J. Inst. Metals 51. 233—56. 1933. Birmingham, Univ.) GOLDB.

Harold J. Roast, *Gießereiversuch über die Wirkung von Phosphor, Aluminium und Silicium auf bleihaltige Bronze.* (Metal Ind., London 43. 443—46. 3/11. 1933. — C. 1933. II. 1084.) GOLDBACH.

—, *Die Behandlung von Kupfer-Bleischrott*. Für die verschiedenen Cu- u. Pb-haltigen Schrottarten wird die jetzt gebräuchliche Scheidetechnik mit allen betriebsmäßigen Einzelheiten beschrieben. (Chem. Age 29. Nr. 749. Metallurg. Sect. 28—29. 4/11. 1933.) GOLDBACH.

—, *Die Konzentration von Molybdänerzen*. Eine neue in Marokko errichtete Anlage. Abbildungen u. Beschreibung einer vom KRUPP GRUSONWERK im Azegourdistrikt in Marokko errichteten Aufbereitungsanlage. Monatsleistung: 25 t Konzentrat mit über 85% MoS₂-Geh. (Chem. Age 29. Nr. 749. Metallurg. Sect. 27—28. 4/11. 1933.) GOLDBACH.

Wirt S. Scott, *Die Wärmebehandlung von Aluminiumguß*. Beschreibung eines großen Elektroofens für die Wärmebehandlung (Ausscheidungsärtung) von Aluminiumlegierungen. An die Beschreibung knüpfen sich betriebstechn. Erwägungen, Schilderungen der Schwierigkeit der Temperaturregelung u. der gleichmäßigen Wärmeverteilung u. Rentabilitätsbetrachtungen. (Metal Progr. 24. Nr. 3. 21—24. Sept. 1933. Mansfield, Ohio, Westinghouse Electric & Manufacturing Co.) GOLDBACH.

Gustav Eckert, *Die M.B.V.-Oberflächenbehandlung für Aluminium und seine Legierungen*. (Foundry Trade J. 49. 281—82. 16/11. 1933. — C. 1933. II. 3912.) GOLDB.

Franz Bollenrath, *Ausscheidung aus übersättigten Mischkrystallen nach Kaltverformung im Wärmeausdehnungsdiagramm*. Für die Unters. wurde Elektron (10% Al, 0,4% Mn, Rest Mg), Lantal (4,20% Cu, 1,62% Si, 0,24% Fe, Rest Al) u. Duralumin (3,67% Cu, 0,23% Si, 0,24% Fe, 0,48% Mg, Rest Al) benutzt. Die Legierungen wurden bis über die Entmischungslinie erhitzt, bei dieser Temp. 1 Stde. geglüht u. in H₂O abgeschreckt. Neben dem nicht verformten Zustand wurde bei Elektron u. Lantal nur ein Kaltverformungsgrad gewählt, um die durch die Verformung verursachte Änderung der Wärmeausdehnung zu ermitteln. Die Verformung bestand darin, daß zylindr. Stäbe im Zugvers. bis zum Beginn der Einschnürung gereckt wurden. Beim Duralumin wurden mehrere Reckgrade untersucht. Die Verformung geschah hierbei durch Walzen der abgeschreckten Proben bis zu Dickenabnahmen von 4—50%. Beim Dilatometrieren der Proben (3,5 mm ϕ , 50 mm Länge) betrug die Erhitzungsgeschwindigkeit anfangs 0,5°/Min. u. wurde bis zu 1,1°/Min. bei 500° gesteigert. Die Ergebnisse sind in opt. aufgezeichneten Temp.-Ausdehnungsdiagrammen dargestellt. Zu den Dilatometerkurven wurden die Differentialquotienten der Ausdehnung nach der Temp. ermittelt, aus denen mit Hilfe eines Vergleichsstabes aus Hoopes-Al die Werte für den wahren Ausdehnungskoeff. entnommen wurden. — Übereinstimmend lassen alle Kurven fünf verschiedene Vorgänge bei der Ausscheidung aus den übersättigten festen Lsgg. erkennen. Zu Anfang der Erwärmung tritt ein schwacher Expansions-effekt ein, der der Vorbereitung der eigentlichen Ausscheidungen zugeschrieben wird. Bei dieser Vorbereitung ändern die überschüssig gelösten Atome ihre Anordnung u. verursachen Spannungen im Mischkrystall. Danach folgt ein Temp.-Intervall ohne Änderung des Ausdehnungskoeff. oder mit geringem Kontraktionseffekt, der einerseits durch Auslösen innerer Spannungen infolge des Abschreckens u. der Kaltbearbeitung, andererseits durch weitere Sammlung der im bereits durchschrittenen Temp.-Gebiet auf bevorzugten Gittergeraden u. -ebenen gruppenweise angeordneten Fremdatome erklärt wird. Diese Sammlung schreitet bis zum Absinken des Mittelwertes der inneren Spannung fort. Notwendig ist dazu die Trennung der vorher gebildeten Fremdatomgruppen u. eine Wanderung zu einer größeren Gruppe. Bis zur Ausscheidung von röntgenograph. nachweisbaren Krystallen spielt sich der Vorgang der Teilung u. Sammlung mehrfach ab. Bei weiterem Anstieg der Temp. setzt als dritter Vorgang die eigentliche Ausscheidung ein, die von erheblicher zusätzlicher Ausdehnung begleitet ist. Sie fängt langsam an, wird bald stark beschleunigt u. klingt wieder ab. Die Zahl der Orte, an denen sich die Ausscheidungen in krystalliner Form schließlich absetzen, nämlich Glicitebenen, Krystallgrenzen, Stellen mit Spannungen nahe der atomaren Festigkeit, nimmt mit dem Verformungsgrad zu. Die geschilderten Vorgänge sind daher auf kürzere Wege beschränkt u. laufen deshalb schneller ab. Ehe der Ausscheidungsprozeß abgeschlossen ist, beginnt die Zusammenballung der Ausscheidungen unter Volumenverminderung, die bei weiterer Temp.-Steigerung unter Kontraktionserscheinungen wieder in Lsg. gehen. — An Hand der Schaubilder werden diese Vorgänge bei den verschiedenen Werkstoffen im einzelnen verfolgt. (Metallwirtsch. Metallwiss., Metalltechn. 12. 569—73. 6/10. 1933. Aachen, Aerodynam. Inst.) GOLDBACH.

W. Fraenkel, *Thermische Messungen an vergübbaren Aluminiumlegierungen*. Es wurde mit drei verschiedenen Legierungen gearbeitet, die in Form von Preßstangen vorlagen: Al + 4% Cu, Al + 4% Cu + 0,5% Mg u. Al + 4% Cu + 0,5% Mg + 0,5% Mn. Mit einer Al-Drahtligatur wurde ein Stück der betreffenden Legierung neben ein gleichgroßes aus reinem amerikan. Al befestigt, beide Stücke in einen Fe-Tiegelofen gebracht, der in der Mitte eines Elektroofens stand. Das Vergleichsstück hatte eine Bohrung für ein Fe-Konstantan-Fe-Differentialthermoelement, das Legierungsstück außerdem noch eine zweite für ein Pt-Pt-Rh-Element, mit dem die Temp. an einem n. Galvanometer gemessen wurden. Die Erhitzungsgeschwindigkeit wurde so eingestellt, daß der Temp.-Bereich von 200° bis zum Schmelzbeginn in ungefähr 40 Min. durchlaufen wurde. — Die Differentialkurve steigt bis zu einem Maximum bei 250° an; es muß sich also schon bei diesen niedrigen Temp. ein Vorgang abspielen, der Wärme verbraucht. Der darauffolgende starke Abfall beweist eindeutig die Ausscheidung von Krystallen aus den durch Abschrecken übersättigten Mischkrystallen. Die Wärmetönung ist beträchtlich. Im Minimum der Kurve in der Nähe von 310° ist die Rk.-Geschwindigkeit am größten u. nimmt darauf schnell ab. Der Inhalt der Fläche, die von dieser Kurve u. der Verbindungslinie der beiden Maxima abgeteilt wird, wird als Maß für die Größe der Ausscheidung, für den Anlaßeffekt angesehen. Bei 390° hat die Kurve ein ausgesprochenes Maximum u. nach einem leichten Abfall ein drittes Maximum bei 460°, dem ein stetiger Abfall bis zum Schmelzbeginn folgt. Nach dem Anlaßeffekt war ein langsames Weiteranstiegen der Kurve wahrscheinlicher, indem bei steigender Temp. die ausgeschiedenen Teilchen unter Abkühlung wieder in Lsg. gehen würden. Es ergaben sich aber tatsächlich neben dem Steigen der Kurve zwei deutliche Abfälle, für die eine Erklärung fehlt. — Allgemein ist der Anlaßeffekt n. vergüteter Proben nicht kleiner als bei oben abgeschreckten Stücken. Während der Lagerung kann daher keine merkliche Ausscheidung aus den übersättigten festen Lsgg. eingetreten sein. — Die Mg-freie Legierung zeigt nur im völlig vergüteten Zustand (nach dem Abschrecken 24 Stdn. bei 135° angelassen) einen größeren Anlaßeffekt, der sich dabei aber über ein größeres Temp.-Intervall hinzieht u. verzögert auftritt. Die nur wenig vergütete Probe derselben Legierung zeigt einen merklich kleineren Effekt u. ebenfalls späteres Eintreten desselben. Bei der Legierung vom Duralumintyp ist das zweite Maximum nur schwach ausgeprägt. Ein Abfall tritt erst nach dem dritten Maximum bei 450° in Erscheinung. — Beim Schmelzen selbst wurde ein schneller Anstieg beobachtet, der von einem ebenso schnellen Abfall abgelöst wird. Erst danach deutet ein weiteres Ansteigen die Fortsetzung des Schmelzens an. Nach der viel Wärme aufnehmenden Verflüssigung des Eutektikums tritt also eine Periode sehr geringer Wärmebindung auf. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 12. 583—85. 13/10. 1933. Frankfurt a. M., Metallabor. d. Metallgesellschaft A. G.) GOLDBACH.

H. Röhrig, *Wärmetönung und Umwandlungsvorgänge bei vergübbaren Aluminiumlegierungen*. Bemerkungen zu der Arbeit von FRAENKEL (vgl. vorst. Ref.). Vers. von KOKUBO u. HONDA (C. 1931. I. 1508) bestätigen die Ergebnisse FRAENKELS hinsichtlich der Wärmetönung. Den Wärmeverbrauch, der unterhalb 250° auftritt u. für den keine Deutung gegeben werden kann, führen KOKUBO u. HONDA auf Gitterstörungen, die durch die Bewegung der Cu-Atome verursacht werden, zurück. Die beiden exotherm. Vorgänge, mit den bei 320 u. 425° liegenden Höchstwerten werden durch die Ausfällung u. Koagulation der Verb. CuAl₃ erklärt. Bei der Aufstellung einer Mikrographie der Segregate hat Vf. gezeigt, daß in der Nähe der Temp., bei denen Höchstwerte der positiven Wärmetönung festgestellt werden, Einförmigkeitserscheinungen der geordneten Segregate u. auch Neuausscheidungen auftreten. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 12. 671. 17/11. 1933. Lausitz, Lautawerk.) GOLDBACH.

Otakar Quadrát und Rudolf Pospíšil, *Dilatometrische Untersuchung einer Aluminiumlegierung*. Bei Kolben für Verbrennungsmotore bestehen beim Gießen Befürchtungen hinsichtlich der Seigerung der Legierungskomponenten u. beim Betrieb infolge der hohen Temp. Befürchtungen hinsichtlich des Verziehens. Es wurden deshalb einmal aus einem gegossenen Flugmotorkolben u. das andere Mal aus einem prisma. Vers.-Gußstück an verschiedenen Stellen Probestäbe entnommen, analysiert u. ihr Dilatationskoeff. ermittelt. Kolben u. Gußstück bestanden aus der Y-Legierung: 3,5—4,5% Cu, 1,8—2,3% Ni, 1,3—1,7% Mg, 0,4% Li, 0,6% Fe u. 0,1% Zn. Für die Best. von Cu, Ni u. Mg, die hier als Maß für die Seigerung dient, wird der Analysengang mitgeteilt. — Bei Unters. des Motorkolbens (Sandguß) zeigte sich eine beträcht-

liche Seigerung; der Unterschied zwischen Maximal- u. Minimalgeh. betrug für Cu 0,35^o/_o, für Ni 0,12^o/_o. Trotzdem zeigten die Dilatationswerte nur Unterschiede unterhalb 1^o/_o, die innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Die Seigerung übt danach auf die Dilatation des Kolben in seinen verschiedenen Teilen u. in verschiedenen Richtungen bei Temp. zwischen 100 u. 300^o keinen Einfluß aus. Das Probestück wurde unter besonders nachteiligen Bedingungen (angewärmter Sand, sehr langsame Abkühlung) vergossen u. führte zu demselben Ergebnis. (Chim. et Ind. 29. Sond.-Nr. 6 bis. 620 bis 622. Juni 1933.)

GOLDBACH.

J. Cournot, *Das Protalverfahren zum Schutz von Leichtlegierungen*. Zur Anwendung kommt das von den BAUER-VOGEL-, PACZ-, JIROTKA- u. BOULANGER-Verff. her bekannte Prinzip; das Bad besteht aus einer alkal. Lsg. eines Metalls, das zwei Oxyde bildet, ein höheres, in Alkalien l. u. ein unl. Werden Teile aus Al oder einer Al-Legierung in das Bad gebracht, so entsteht durch die Wrkg. der alkal. Lsg. auf das Al naszierender H, der das höhere Oxyd reduziert; das entstehende niedrigere Oxyd besitzt eine ausgezeichnete Haftfestigkeit auf der metall. Oberfläche. Gewisse komplexe Schwermetallsalze, die sich unter geeigneten Bedingungen mit dem Al verbinden, werden außerdem der Badlsg. zugesetzt. Das Protalisieren wird so ausgeführt, daß die zu behandelnden Teile 40 Min. lang in die 100^o w. Badlsg. gebracht, danach gespült u. mit einem Fettüberzug imprägniert werden. Als reines Sudverf. hat das Protalisieren gegenüber den elektrochem. Methoden Vorzüge, die einzeln betrachtet werden. Vers. des Bureau VERITAS, Paris, ergaben Anwendungsmöglichkeiten auch bei Mg-Legierungen. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 52. 891—92. 3/11. 1933.) GOLDB.

H. E. Martens, *Über die Darstellung von Beryllium*. (Vgl. C. 1933. II. 2184.) Zusammenfassende Darst. der Arbeiten von KANGRO (C. 1933. II. 3912) über die Umsetzung des nach dem Prozeß von JAHN aus Rohberyll gewonnenen BeCl₂ mittels Al u. der prakt. Überprüfung dieser Umsetzungsmöglichkeiten durch FISCHER u. PETERS (C. 1933. II. 3913). (Metallbörse 23. 1438—39. 11/11. 1933.)

GOLDBACH.

Karl Becker, *Neuere Patente auf dem Sinterhartmetallgebiet*. Die seit dem ersten Bericht (C. 1933. II. 435) neu geschützten Patente werden besprochen. Neue Gesichtspunkte, die der Verbesserung der Hartmetalle dienen könnten, sind nicht zu erkennen. Es läßt sich dagegen allgemein ein gewisser Endpunkt der Entw. feststellen. Es erscheint kaum noch möglich, irgendeine neue Variation der Härte- oder selbst der Hilfsmittel zu finden, die nicht in den Bereich wenigstens eines bestehenden Patentes fällt. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 12. 673—74. 17/11. 1933. Berlin.)

GOLDB.

Walter Rosenhain und V. H. Stott, *Die bei der Kaltbearbeitung von Metallen absorbierte Energie*. Die Arbeit behandelt die Frage, ob die innere Energie eines k. bearbeiteten Metalles merklich größer ist als die des gleichen Metalles im ausgeglühten Zustand. Zu diesem Zweck wird die geleistete Arbeit u. die erzeugte Wärme gemessen, wenn ein Draht von beträchtlicher Länge durch eine Düse gezogen wird, die in ein Calorimeter eingeschlossen ist. Die auf diese Weise erreichbare Genauigkeit ist jedoch beschränkt durch die Kleinheit der gesamten Metallmasse, die bearbeitet werden kann. Ein genauer Vergleich, der an Cu u. Al erhaltenen Ergebnisse mit denen von FARREN u. TAYLOR (C. 1925. I. 1931) ist nicht möglich, aber näherungsweise konnten deren Ergebnisse bestätigt werden. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 140. 9—25. 1/4. 1933. Teddington [England], National Phys. Lab.)

TRÖMEL.

Frances D. Weaver, *Untersuchungen über den Einfluß von Verschiedenheiten der Form- und Gießtemperaturen auf das Grob- und Feingefüge einiger niedrigschmelzender Metalle und Legierungen*. Gleiche Arbeit wie C. 1933. II. 597 mit anschließender Aussprache. (J. Inst. Metals 51. 29—48. 1933. London, Monotype Corp., Ltd.)

GOLDB.

A. Mitinsky, *Der Elastizitätsmodul von Metallen bei verschiedenen Temperaturen*. Um bei den Messungen bei höheren Temp. Kriecherscheinungen aus dem Wege zu gehen, wurde der *E*-Modul nicht durch Zug, sondern durch Biegung bestimmt. Dabei wird die Tangentenrichtung der freien Enden an den Auflagepunkten gegen die Horizontale festgestellt. — Bei k. gezogenem Stahl fiel der *E*-Modul bis zu 200^o mit steigender Temp., stieg dann zu einem Maximum bei 250^o, das bei den härteren Stählen am stärksten ausgeprägt war, u. erlebte darauf einen schnellen Abfall bis bei 300^o. Von da an traten bis zu 400—500^o keine weiteren Änderungen auf. Von 400—700^o findet ein langsamer aber beträchtlicher Abfall statt, dem im krit. Bereich eine Zunahme des *E*-Moduls folgt. Darüber hinaus bei ungefähr 800^o sinkt er wieder ab. Bei den angelassenen Stählen steigt der Wert des *E*-Moduls etwas an bis zu 100^o, sinkt dann langsam bis zu 500^o, von dieser Temp. bis zu 700^o tritt ein starker Abfall ein.

Einem erneuten Ansteigen bis ungefähr 750° folgt wiederum eine Verminderung des *E*-Moduls. — Weitere Ergebnisse mit Cu, Messing verschiedenen Cu-Geh. u. Cu-Pb-Legierungen werden in Tabellen wiedergegeben. Die drei gezogenen Werkstoffe — Messing mit 60% Cu, 58% Cu u. Pb, 57,5% Cu mit Pb, Mn u. Fe — zeigten bei 500° starke Neigung zu bleibender Verformung. (Chim. et Ind. 29. Sond.-Nr. 6 bis. 616—19. Juni 1933. Pribram, Ecole Supérieure des Mines.)
GOLDBACH.

H. W. Gillett und **H. C. Cross**, *Erzielung zuverlässiger Kriechwerte für Metalle bei hohen Temperaturen*. Unter Berücksichtigung aller durch die Erfahrung gegebenen Vorsichtsmaßregeln bzgl. Wahl der Probenform, Art der Belastung, Temperaturkontrolle, Erhaltung gleichmäßiger Temp. über die gesamte Meßlänge, Messung der Verlängerung u. Auftragen der Meßwerte kommen die Vff. zu dem Schluß, daß zuverlässige Werte noch erhalten werden für Kriechgeschwindigkeiten von 0,1% in 10 000 Stdn. bei nicht zu hohen Temp. Darunter können Werte nur auf Grund weitgehender Extrapolation erhalten werden u. sind daher nicht mehr zuverlässig. (Metals and Alloys 4. No. 7. 91—98. 104. Juli 1933. Battelle Memorial Inst.) HJ. V. SCHWARZE.

J. W. Cuthbertson, *Ermüdungsprüfung*. (Vgl. C. 1933. II. 3337.) Vf. beschreibt Vers., die mit einer Dauerbiegeprüfmaschine nach WÖHLER erhalten wurden. Die Maschine weist gegenüber der ursprünglichen Form einige Änderungen hinsichtlich der Belastungsart auf. Ferner ist die Meßgenauigkeit durch Verwendung eines opt. Verf. verbessert worden. Die Form der angewendeten Proben ist in der Weise abgeändert, daß die Proben zur Hälfte hohl, zur Hälfte voll gearbeitet sind. Mit der Maschine wurden Vers. an Weichstahl, 0,33% C-haltigem Stahl u. Duraluminium durchgeführt. (Engineering 136. 55—57. 80—82. 28/7. 1933.)
WENTRUP.

Max Widemann, *Moderne Röntgenprüfmethoden an Schwermetallerzeugnissen*. (Vgl. C. 1932. II. 2718.) Die Methoden der Röntgendiaskopie (mit Anwendung des Leuchtschirmes) u. der Photodiagnostik (mit Hilfe von photograph. Platte u. Film), sowie ihre Verfeinerungen werden besprochen. Die Anzeigen des Leuchtschirmes lassen sich durch Hochleistungsröhren u. durch Abtasten des Fluoreszenzbildes mit der Photozelle verfeinern u. über die Sichtbarkeitsschwelle des Auges ausdehnen. Die Anzeigen der Röntgennegative werden verfeinert u. ausgedehnt durch Verwendung der vom geraden Teil der Gradationskurve auf der Belichtungskurve abgegrenzten Teildicken für je ein Photogramm. Dieses liefert mit Hilfe eines Photometers u. des Koppeldiagramms (Gradations- plus Belichtungskurve) quantitative Anzeigen der Dicken- u. Dichtendifferenzen. Noch einfacher u. besser werden die Anzeigen mit einem Densographen. (Ergebn. techn. Röntgenkunde 3. 162—74. 1933. Berlin, Eisenhüttenmänn. Inst. d. Techn. Hochsch.)
SKALIKS.

Arthur S. Newman und **R. S. Clay**, *Weich- und Hartlöten*. Einführung in die Praxis des Lötens. Flußmittel, Bunsenbrenner für hohe Temp., verschiedenartige Befestigungsklammern, das Hartlöten von zylindr. u. kon. Röhren u. von Manganinwiderstandsdrähten werden vornehmlich behandelt. (J. sci. Instruments 10. 333—38. Nov. 1933.)
GOLDBACH.

Robert J. Snelling und **Edmund Richard Thews**, *Zur Anwendung von Silber-schlagloten in der chemischen Industrie*. Der Einfluß des Mischungsverhältnisses der Hauptbestandteile Ag, Cu u. Zn, sowie der Zusätze Cd, Mg, Ni u. P u. der Art u. Menge der üblichen Verunreinigungen, der Herst.-Verf. u. der Lötverf. (Löttemp., Flußmittel, Nachbearbeitung) auf die Anwendbarkeit der Silberschlaglote bei Cu, Messing, Ni, Neusilber, Nickelsilber, Monell u. Stahl wird besprochen. (Chem. Fabrik 6. 443—45. 25/10. 1933. Philadelphia, Pa., U. S. A. u. Berlin.)
GOLDBACH.

Arthur Stephenson, *Schweißen und verwandte Verfahren für Zwecke der Fertigung*. Allgemeine Darst. der geschichtlichen Entw. des Schmelz- u. Hammerschweißens, der dabei zur Verwendung kommenden Wärmequellen (O, H, C₂H₂, Wassergas u. Thermit) u. Ausführungsformen. Histor. Entw. u. Methode der Elektroschweißung. — Schweißbare Werkstoffe, Anleitung zur Ausführung von Schweißungen, Einfluß der Schweißbehandlung auf die Eig. des Werkstoffes. Zerstörende u. zerstörungsfreie Prüfverf. für Schweißverb. — Schmelzschnitten: Grundlagen, Ausführungsformen. Schneiden unter W. — Verwendung der Schweißflamme beim Aufspritzen metall. Deckschichten, beim Kohlen von Holzbalken zur Verlängerung der Lebensdauer, beim örtlichen Erhitzen zum Härten komplizierter Bauteile. — Anwendung von C₂H₂ zur Beleuchtung, zum Kochen, als Wärmequelle bei Laboratoriumsarbeiten. — An Hand von zahlreichen Abb. werden Arbeiten besprochen, die nach den erwähnten Verf. ausgeführt

worden sind. (J. Roy. Soc. Arts 81. 963—81. 986—96. 1002—14. u. 1020—42. 6/10. 1933.)

GOLDBACH.

L. Anastasiadis, *Die Aluminiumlichtbogenschweißung und einige Eigenschaften des Schweißmetalles*. Schwierigkeiten bei der Lichtbogenschweißung von Al u. Al-Legierungen bestanden in der hohen Affinität des Al zum O u. in seiner hohen Wärme- u. elektr. Leitfähigkeit. So ist, obwohl die Temp. des Lichtbogens weit über 3000° liegt, ein Schmelzen der bei der Oxydation der Al-Oberfläche gebildeten Tonerde nicht möglich, weil das eingeschlossene Metall wie ein innerer Kühlmantel wirkt. Der niedrige F. des Al begünstigt zudem das Durchbrennen des Werkstoffes bei einem auch noch so kurzen Verweilen der Elektrode an derselben Stelle. Die Vorbedingung für die prakt. zufriedenstellende Ausführung der Al-Lichtbogenschweißung wurde durch Entw. eines gut wirkenden, billigen Flußmittels geschaffen. Dieses ist nicht hygroskop., schadet also der Al-Schmelze nicht durch Ggw. von Feuchtigkeit, hat annähernd denselben F. wie Al, macht das Schweißen dadurch von der Fluidität des Schmelzmittels unabhängig; ausschlaggebend ist nur noch die jeweils verwendete Stromstärke. Durch die Verflüchtigung der Halogene des Schweißmittels, deren Salze den Strom gut leiten, ist der Lichtbogen stabil u. kann sehr kurz gehalten werden. — Das Gefüge einer untersuchten Schweißverb. aus einer Al-Legierung mit 5% Si zeigte infolge der großen Wärmeableitung u. der darauffolgenden augenblicklichen Erstarrung ein kleines Korn u. feine Verteilung der Legierungsbestandteile. Durch die Wrkg. der vergasteten Halogene ist die Schweißnaht frei von Gasporosität u. Verunreinigungen an den Korngrenzen. Die Schweißverb. besaß eine Zugfestigkeit von 15 kg/qmm u. 25% Dehnung, das von den Blechen abgetrennte Schweißmetall selbst eine Zugfestigkeit von 15 kg/qmm u. eine Dehnung von 40%. Die Schweißverb. erreichte bei der Biegeprüfung einen Winkel von 180° ohne Rißerscheinungen; dagegen wies die Schweißverb. außerhalb der Schweißzone schon bei einer Biegung um 140° Risse auf. Das Korrosionsverh. der Schweißverb. wurde im Rührvers. mit 2%ig. HCl durch Feststellung des Gewichtsverlustes je Zeiteinheit verfolgt. Die Reihenfolge in der Beständigkeit ist: Blech, Schweißverb., Schweißnaht. Die Korrosionsbeständigkeit der Verb. ist dabei durchaus zufriedenstellend. Da die vollen Werte des Bleches selbst doch nie erreicht werden, ist eine Nachbehandlung der Schweißnaht durch Kalt- oder Warmhämmern im allgemeinen überflüssig. (Z. Metallkunde 25. 97—98. 141. 285—86. Nov. 1933. Berlin.)

GOLDBACH.

Jean Cournot und Louise Halm, *Messung des Politurgrades im Hinblick auf den Einfluß der Politur auf das Verhalten nicht oxydierbarer Stähle bei der Korrosion*. Bei rostfreien Stählen mit beispielsweise 18% Cr u. 8% Ni spielt der Grad der Politur bei der Korrosion eine große Rolle. Um ein Maß für die Politur zu finden, wird vorgeschlagen, die Reflexionsfähigkeit der polierten Oberflächen photoelektr. zu messen. Als Vergleichsmaß dient die unmittelbar angestrahlte Photozelle in der Annahme, daß eine vollkommen polierte Oberfläche das gesamte Licht zurückwerfen würde. Meßergebnisse für verschiedene Politurmittel sind aufgeführt (vgl. C. 1933. I. 300). (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 196. 1017—19. 3/4. 1933.)

HJ. V. SCHWARZE.

Ulick R. Evans, *Korrosion und Schutz der Metalle*. (Vgl. C. 1933. II. 3476.) Ausgehend von der Erscheinung der Bldg. dünner Oxydfilme auf der Oberfläche von Metallen bei erhöhten Temp. u. bei Zimmertemp. entwickelt der Vf. unter Heranziehung des einschlägigen Schrifttums die Wrkgg. derartiger Filme bei nasser Korrosion, bei welcher die Löslichkeit des gebildeten Prod., die Kontinuität des Films u. elektrochem. Vorgänge eine Rolle spielen. Es wird dann noch eingegangen auf metalloide Überzüge u. Anstriche, wobei letztere entweder rein mechan. oder durch chem. Schutz hervorruhende Bestandteile wirken. (Chem. Age 29. 433—34. 11/11. 1933. Cambridge, Univ.)

HJ. V. SCHWARZE.

Walter Savelsberg, *Korrosion, Metallschutz und Metallveredelung*. An Hand des heutigen Standes der theoret. u. prakt. Erkenntnisse wird über die Möglichkeiten des Metallschutzes kurz zusammenfassend berichtet. Es werden behandelt Anstrichstoffe, metall. Überzüge, Emails u. Legierungen. (Chemiker-Ztg. 57. 883—85. 8/11. 1933. Münster [Westf.].)

HJ. V. SCHWARZE.

Tödt, *Elektrochemischer Korrosionsschutz und Korrosionsmessungen*. Elektrochem. Schutz wird erzielt entweder durch Anlegen einer elektr. Spannung an das zu schützende Metall oder durch die Erzeugung von Oxydschichten, die in elektrochem. Wechselbeziehung zum Grundmetall treten, wobei dem O₂ zunächst als Korrosionsförderer u. später gegebenenfalls als Korrosionsverhinderer eine besondere Rolle zukommt.

Die Vor- u. Nachteile sogenannter Kurz- u. Dauerprüfungen, prakt. Verss. u. Lab.-Verss. werden erörtert. (Wärme 56. 767—69. 25/11. 1933. Berlin.) HJ. v. SCHWARZE.

R. F. Passano, *Verhältnis von Korrosion zur Dauer des Versuchs bei Eisen*. Auf Grund von eigenen Verss. u. aus dem Schrifttum bekannt gewordenen Verss. kommt der Vf. zu dem Schluß, daß eine mathemat. Gleichung für Korrosion in der Zeit nicht aufgestellt werden kann, weil meist nicht alle Versuchsbedingungen während des ganzen Vers. konstant gehalten werden können. Zunächst besteht meist ein lineares Verhältnis, das dann parabol. wird. Schließlich kann unter besonderen Umständen die Korrosion ganz aufhören. Man kann bei Betrachtung von Einzelergebnissen nur etwas über das Gesamtverh. aussagen, wenn man weiß, ob man sich mit dem Ergebnis im linearen oder parabol. Gebiet befindet. (Ind. Engng. Chem. 25. 1247—50. Nov. 1933. Middletown [Ohio], The American Rolling Mill Com.) HJ. v. SCHWARZE.

S. C. Britton, T. P. Hoar und U. R. Evans, *Der Einfluß von Schwefelwasserstoff auf die Korrosion von Eisen in Salzlösungen*. Stähle mit 0,34 bis 0,04% C mit geringen Gehh. an Ni oder Cu oder beiden gleichzeitig wurden in Kaliumchloridlsgg. unter Zusatz von Schwefelwasserstoff oder Natriumsulfid der Korrosion unterworfen. Zusätze von weniger als 5 Teile pro Million der Lsg. erhöhten den Gesamtangriff durch Anregung der anod. Rk. Die Intensität des Angriffs wird jedoch vermindert u. die erhöhten Gesamtwerte sind die Folge der größeren Ausdehnung der Korrosion, die ihrerseits durch Ausfallen eines nicht schützenden Eisensulfides hervorgerufen wird. (J. Iron Steel Inst. 126. 365—73. 1932. Cambridge, Univ. Chemical Lab.) HJ. v. SCHWARZE.

G. H. McGregor und J. W. Stevens, *Die Wirkung von Schwefeldioxidgas auf Legierungen*. Wegen der wachsenden Bedeutung von Cr-Ni-Stählen als Konstruktionsmaterial für Papierfabriken werden Verss. über das Verh. solcher Stähle mit verschiedenen Legierungsverhältnissen von Cr u. Ni u. mit verschiedenen Zusätzen von Mn, W, Sn, Al u. Cu beim Angriff durch h. SO₂-Gase angestellt. Als Vergleichswerkstoffe wurden Messing, Bronze, Monelmetall, Gußeisen u. Flußstahl mituntersucht. Die Proben wurden getrennt voneinander in den verbreiteten Rohren von SO₂-Kühlern den Korrosionsangriffen 200—220° h. Gase mit 17—18% SO₂, 1—2% O u. Spuren von SO₃ ausgesetzt. Nach gleichmäßigen Intervallen von 30 Tagen wurden die Proben aus dem Vers. genommen u. gewogen. Sie blieben im ganzen etwa 10 Monate im Vers., die Korrosionswrkg. wurde in Gewichtsverlust in g/Quadrat Zoll/Jahr ausgedrückt. — Die Cr-Ni-Stähle der 18—8-, 23—11-, 20—10- u. 28—10-Gruppen ergaben besonders hohe Korrosionsfestigkeiten. Bei den 18—8-Stählen gibt jedoch hoher C-Geh. zu starken Korrosionen Anlaß. Von den anderen Cr-Ni-Gruppen sind im allgemeinen die hoch-Ni-hoch-Cr-haltigen Legierungen recht beständig, ihr hoher Preis verbietet jedoch ausgedehnte Anwendung. Die niedrig-Cr-hoch-Ni-haltigen Legierungen sind dagegen sehr unbeständig. — 18—8-Stahl ist etwas korrosionsfester als Bronze, diese wieder beständiger als Messing. Gußeisen u. das übliche Stahlblech zeigten starken Korrosionsangriff. Bemerkenswert ist das sehr ungleichmäßige Verh. ein u. derselben 18—8-Legierung von verschiedenen Lieferanten u. auch desselben Lieferers aber aus verschiedenen Lieferungen. (Paper Trade J. 97. Nr. 18. 40—41. 2/11. 1933. Cloquet, Minnesota, Northwest Paper Co.) GOLDB.

M. P. Balfe, *Korrosionsverhütung*. Die Korrosionsverhütung an Eisen u. Nicht-eisenmetallen wird geschildert unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse in der Lederindustrie (Gerberei). (Leather Wld. 25. 1217—19. 16/11. 1933. Lab. of the British Leather Manuf. Res. Assoc.) HJ. v. SCHWARZE.

—, *Verminderung kaustischer Korrosion mit Hilfe von Nickel und seinen Legierungen*. Es wird berichtet über Korrosionsverss. mit reinem Ni, Ni-Legierungen, Ni-haltigem Gußeisen u. Ni-haltigem Stahl im Vergleich mit anderen Metallen u. Ni-freien Legierungen. Zur Korrosion werden verwendet: h. kaust. Soda, kaust. Pottasche, geschmolzenes NaOH. Lsgg. der genannten Mittel in W. in verschiedener Konz. Es wurde auch die Korrosionswrkg. geprüft, die auftritt, wenn eine Lsg. kontinuierlich eingedampft wird. (Chem. metallurg. Engng. 40. 528—30. Okt. 1933.) HJ. v. SCHWARZE.

Davis Steel Proces Corp., New York, *Beschicken von Flammenschmelzöfen mit feim verteiltem, seitlich in den Ofen eingeführtem Material*, dad. gek., daß die Einführung im unteren Teil der Charge schneller erfolgt als im oberen Teil, so daß die Oberfläche der im inneren Teil des Ofens liegenden Charge stets einen Neigungswinkel gegen die Horizontale aufweist, der kleiner ist als der natürliche Neigungswinkel (Stürz-

winkel) des Materiales. — Die zur Durchführung des Verf. geeignete Einrichtung ist näher beschrieben. (N. P. 52 824 vom 5/11. 1930, ausg. 17/7. 1933.) DREWS.

Albert E. Greene, Medina, Washington, *Reduktion von Metallen* aus oxyd. Erzen im elektr. Lichtbogenofen. Die aus Erz, Kohle u. Schlackenbildnern bestehende gemahlene Beschickung wird in den Ofen, in welchem sich ein Bad des zu gewinnenden Metalles befindetet, eingetragen, u. hierin so hoch erhitzt, daß eine Red. des Metalles, z. B. Fe oder Mn, eintritt, ohne daß die Beschickung schm. Dann wird bis zum Schmelzen der Charge erhitzt. Die im Überschuß zugesetzte Kohle schwimmt auf der Schlacke. Nach A. P. 1 819 239 wird zur besseren Wärmeausnutzung eine Verbrennung der im Ofen entwickelten Gase vorgenommen. Man setzt Kohle in der Nähe des elektr. Lichtbogens in den Ofen ein, die auf diese Weise vergast wird. Die Beschickung wird, nachdem sie in einem dem Schmelzofen vorgeschalteten Drehrohr vorgewärmt wurde, an einer Querseite des Ofens eingetragen, während die geschmolzenen Prodd. an der anderen Querseite entfernt werden. Nach A. P. 1 920 376 werden zwecks Gewinnung von Metallen mit geringem Kohlenstoffgeh. die Zuschläge so bemessen u. die Temp. im Ofen so hoch gehalten, daß die Metalloxyde nicht vollkommen reduziert werden, u. daß eine fl. Schlacke entsteht, die abgezogen wird, während das halbfl. oder feste Metall unter ihr liegt. Wenn sich genügend Metall im Ofen angesammelt hat, wird die Zugabe der Beschickung unterbrochen, die Temp. bis zum vollständigen Schmelzen des Ofeninhalts gesteigert u. das Metall abgestochen. Um phosphorfrees Fe aus P enthaltenden Erzen zu gewinnen, wird nach A. P. 1 920 377 die Beschickung so zusammengestellt, daß eine Schlacke entsteht, die mindestens 10% FeO u. über 50% CaO enthält. Die Schlacke wird auf ein im Ofen befindliches Schlackenbad aufgebracht u. hier so hoch erhitzt, daß nur das Fe, nicht aber der P reduziert wird. Dann wird die Temp. bis zum Schmelzen von Metall u. Schlacke erhöht. (A. PP. 1 819 238 vom 17/7. 1924 u. 1 819 239 vom 1/6. 1925, beide ausg. 18/8. 1931 u. 1 920 376 vom 18/12. 1930 u. 1 920 377 vom 16/7. 1931. Can. Prior. 18/6. 1925, beide ausg. 1/8. 1933.) GEISZLER.

V. J. J. Defays, Brüssel, *Reduzieren von oxydischen Mineralien*. Die Mineralien werden bei geeigneter Temp. reduziert, wobei man in Ggw. eines ständig erneuerten CO-reichen Gases arbeitet, so daß die Mineralstücke mit Kohle durchsetzt u. auf diese Weise leichter u. besser reduziert werden. (Belg. P. 370 110 vom 7/5. 1930, ausg. 13/11. 1930.) DREWS.

Metallges. Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Klencke**, Frankfurt a. M.), *Verfahren zum Abrösten von schlammförmigen sulfidischen Erzen* nach Patent 458 604, dad. gek., daß man dem zu röstenden Schlammmerz Abbrände aus Röstprozessen beimischt. — Vor der Arbeitsweise nach dem Hauptpatent (Beimischung von Agglomerat zur Beschickung) wird der Vorteil erreicht, daß das zu behandelnde Gut den Verblaseprozeß nur einmal zu durchlaufen braucht. (D. R. P. 585 658 Kl. 40a vom 19/3. 1930, ausg. 12/10. 1933. Zus. zu D. R. P. 458 604; C. 1928. I. 2868.) GEISZLER.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **Kenneth William Young**, Norton-on-Tees, England, *Abröstung von Pyriten* mit geringen Mengen (bis zu 5%) Pb. Zur Gewinnung des Pb u. zur Erzielung eines bleifreien Röstgutes führt man die Röstung mit solchen Mengen an Luft oder O₂ enthaltenden Gasen durch, daß das gesamte O₂ zur Oxydation des FeS₂ verbraucht wird. Im Laufe des Röstvorganges werden außerdem erhitzte sauerstofffreie Gase (SO₂ oder N₂) in den Ofen eingeführt, die die Verflüchtigung u. Fortführung des PbS begünstigen sollen. Bei einer Abröstung im Drehofen werden z. B. die Zusatzgase am Ende des unteren Drittels in den Ofen eingeführt. Die Temp. im Ofen sollen 800—900° nicht übersteigen. (E. P. 395 760 vom 23/1. 1932, ausg. 17/8. 1933 u. F. P. 749 570 vom 26/1. 1933, ausg. 26/7. 1933.) GEISZLER.

Intermetal Corp., New York, übert. von: **Leslie G. Jenness**, Brooklyn, N. Y., *Chlorierung von Metall-Sauerstoffverbindungen* mit einer Mischung aus Cl₂ u. Schwefelchloriden. Durch ein auf 40—50° erhitztes Schwefelchlorid, das in der Hauptsache aus SCl₂ oder höheren Chloriden besteht, wird Cl₂ geleitet, u. das abgehende Gas auf das Erz zur Einw. gebracht. Man kann auch Cl₂ durch S leiten, bis sich genügend SCl₂ gebildet hat, u. dann die Temp. auf 40—50° steigern unter weiterer Chlordurchleitung. Das SCl₂ reduziert, im Gegensatz zu niedrigeren Schwefelchloriden, die oxyd. Metallverb. sodaß die Chlorierung bei tieferer Temp. vor sich geht (vgl. auch A. PP. 1 834 622; C. 1932. I. 3896 u. 1 863 599; C. 1932. II. 3300). (A. P. 1 923 094 vom 23/1. 1931, ausg. 22/8. 1933. E. Prior. 18/8. 1930.) GEISZLER.

Jean Amédée Malaspina, Frankreich, *Formsandmischung*. Eine Mischung von weißem Sand u. Zement wird mit einer Lsg. von Na₂SO₄ angemacht (vgl. auch F. PP.

736 366 u. 736 377; C. 1933. I. 3358). (F. P. 750 986 vom 20/5. 1932, ausg. 24/8. 1933.)

GEISZLER.

Edouard Mairy, Angleur, Belgien, *Verfahren und Auskleidungsmasse zur Herstellung von Eisengußstücken in Schleudergußkokillen*. Zwecks Vermeidung einer Oberflächenhärtung des Gußstückes wird die Kokille vor dem Guß mit Al oder Al enthaltenden Mischungen ausgekleidet. Vor dem zum gleichen Zweck vorgeschlagenen Ferrosilicium besitzt die M. den Vorteil, daß sie beim Einguß des Metalles in die Kokille sofort schm. u. sich mit seiner Oberflächenschicht verbindet, ohne in das Innere des Gußstückes einzudringen. (D. R. P. 585361 Kl. 31c vom 4/8. 1932, ausg. 2/10. 1933. Belg. Prior. 4/8. 1931.)

GEISZLER.

Fried. Krupp Grusonwerk A.-G., Magdeburg-Buckau, *Verarbeiten von Eisenschwamm*. Der Schwamm wird gegebenenfalls nach Zusatz von frischem Brennstoff u. anderen Zusätzen bei ca. 900—1400° in einem kontinuierlich betriebenen Drehofen einem Luppeprozeß unterworfen, wobei man zur Verschlackung der im Schwamm vorhandenen Verunreinigungen oxydierende Gase in den Ofen einführt. — Gegebenenfalls wird nur ein Teil der Ofenbeschickung dem Einfluß von Oxydationsluft ausgesetzt, während im übrigen Teil der Beschickung reduzierende Bedingungen herrschen, so daß das Material während der Umdrehung des Ofens abwechselnd oxydierenden u. reduzierenden Bedingungen unterworfen wird. Der Beschickung können auch noch S bindende Stoffe zugesetzt werden. (N. P. 52 922 vom 23/5. 1932, ausg. 14/8. 1933. D. Prior. 5/6. 1931.)

DREWS.

Vereinigte Stahlwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Verfahren zur Herstellung von alterungsbeständigem Eisen und Stahl* im n. Siemens-Martinofen ohne besonders weit getriebene, d. h. über das bei Erzeugung gewöhnlicher Eisen- u. Stahlsorten übliche Maß hinausgehende Desoxydation; durch Zuführung oder künstliche Bldg. von reichlichen Mengen SiO₂ gegen Ende der Niederschmelzperiode des Einsatzes wird die teils vorhandene, teils sich noch bildende bas. Schlacke angesäuert, um das Mn des Einsatzes im Bade festzuhalten bzw. das bereits in die Schlacke gegangene Mn zu reduzieren u. für das Bad zurückzugewinnen. Die Zuführung von SiO₂ kann in Form von Sand, feuerfesten Steinen, Glas o. dgl. erfolgen. — Das Verf. ist wirtschaftlicher als die bekannten u. vermeidet die Bldg. von Einschläüssen, die durch die Verwendung von Desoxydationsmitteln hervorgerufen werden. Die Schlacke ist dünnfl., so daß alle Rkk. zwischen Bad u. Schlacke ohne Zusetzen von Flußspat o. dgl. schnell verlaufen. (F. P. 749 381 vom 20/1. 1933, ausg. 22/7. 1933. D. Prior. 22/1. 1932.) Ha.

Elmyr A. Laughlin, Oregon, und **Josua R. H. Potts**, Chicago, *Oberflächenhärtung von Stahlgußen* mit niedrigem C-Geh. Die Gegenstände werden auf Temp. oberhalb A₂, je nach dem C-Geh. auf etwa 870—1200°, erhitzt u. darauf in einer Fl. so lange abgeschreckt, daß die Oberfläche des Stückes bis auf die gewünschte Tiefe gehärtet wird, ohne daß der Kern dadurch wesentlich beeinflußt wird. Nach Herausnahme des Stückes aus der Abschreckfl. erfolgt durch die Innenwärme des Stückes ein Anlassen der Oberfläche auf etwa 100°; darauf wird das Stück völlig abgeschreckt. (Can. P. 304 446 vom 21/6. 1928, Auszug veröff. 30/9. 1930.)

HÄBBEL.

Comp. Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich, *Gehärtete Metalllegierungen*. Die Anwendung der Warmbehandlung nach dem Hauptpatent auf Co-Stähle mit wesentlichen Gehh. an Cr u. Mo, z. B. mit 1% C, 36% Co, 5,5% Cr u. 8% Mo. — Der gehärtete Stahl ist als Schnellarbeitsstahl zu verwenden; er ist härter u. zäher als die bisherigen Schnellarbeitsstähle u. eignet sich besonders zur Bearbeitung von Cu, glimmerisolierten Kommutatoren, Phenolkondensationsprod. u. ähnlichen Stoffen. (F. P. 42 456 vom 20/10. 1932, ausg. 31/7. 1933. A. Prior. 29/10. 1931. Zus. zu F. P. 741 871; C. 1933. II. 775.)

HÄBBEL.

Vereinigte Stahlwerke A.-G., Düsseldorf, *Herstellung von Eisen-Manganlegierungen*, besonders aus oxyd. Erzen, dad. gek., daß man aus den Fe- oder Mn-Erzen oder aus gleichzeitig Fe u. Mn enthaltenden Erzen mittels Cl oder Cl enthaltenden Stoffen Metallchloride gewinnt u. diese mit H₂ zu Metall reduziert, wobei die Herst. des Fe so mit der des Mn verknüpft wird, daß man als Endprod. eine Mischung von Fe u. Mn erhält. (N. P. 52 002 vom 27/2. 1931, ausg. 16/1. 1933.)

DREWS.

Electro Metallurgical Comp., Amerika, *Chromstähle* für Eisenbahnschienen mit mindestens 2,5% Cr u. höchstens 0,4% C. Die Stähle enthalten 2,5—3,5% Cr u. 0,22—0,4% C, insbesondere 2,75—3,25% Cr u. 0,25—0,35% C. Bevorzugt wird ein Stahl mit ca. 3% Cr, 0,32% C u. den für Schienenstähle n. Gehh. an Mn, P, S u. Si; es können auch geringe Gehh. an Ni, Zr, Mo, V oder Cu zugegen sein. — Die Schienen,

Herzstücke, Weichen u. Kreuzungen besitzen eine besonders große Härte, hohe Zähigkeit u. geringe Abnutzung. (F. P. 747 962 vom 22/12. 1932, ausg. 27/6. 1933. A. Prior. 31/12. 1931.) HABEL.

Hermann Josef Schiffler, Deutschland, *Stahllegierung*, die besonders zur Verwendung in der Hochdrucktechnik geeignet ist, gek. durch 2—4% Cr, 0,2—0,6% Al u. 0,3—1,2%, insbesondere 0,3—0,8% Mo. Der C-Geh. kann 0,5% betragen. Bevorzugt wird ein Stahl mit 0,1% C, 3% Cr, ca. 0,25% Al, ca. 0,25% Si u. za. 0,5% Mo. Ein Teil, vorzugsweise die Hälfte, des Al kann durch Si ersetzt werden; das Mo kann ganz oder teilweise durch V u. oder Ti ersetzt werden; es können Co, Cu, Mn, W, U, Zr einzeln bis zu 1% oder gemeinsam bis zu 2% vorhanden sein. — Die Stähle sind zundersicher bis zu 650° u. korrosionssicher gegen W., Dampf u. verd. HCl, H₂SO₄ u. CH₃COOH; sie besitzen hohe Warmfestigkeit, gute Kalt- u. Warmbildsamkeit, insbesondere auch zum Walzen von nahtlosen Röhren, große Zähigkeit u. erhöhte Alterungssicherheit. (F. P. 747 440 vom 12/12. 1932, ausg. 17/6. 1933. D. Prior. 18/12. 1931.) HABEL.

Electric Furnace Products Co., Ltd., Toronto, *Herstellung von Eisen, Chrom und Nickel enthaltenden Legierungen*. Man läßt S-haltiges Ni-Erz mit einem Überschuß von C in Form von C-haltigem Ferrochrom reagieren. — Die Beschickung des Ofens soll mehr als 1 C-Atom auf 2 S-Atome enthalten. Das Verf. wird gegebenenfalls in Ggw. von Kalk durchgeführt. Der C kann durch Bessemerisieren fort oxydiert werden. Zum Endprod. gibt man gegebenenfalls Fe. (N. P. 52 775 vom 5/11. 1931, ausg. 10/7. 1933. A. Prior. 18/11. 1930.) DREWS.

T. Mishima, Tokyo, *Magnetische Legierung*. Diese enthält 1—15% Al, 5 bis 30% Ni, unter 1,0% Cr, unter 1,0% C u. als Rest Fe u. Verunreinigungen. (Japan. P. 102 489 vom 7/11. 1932, ausg. 11/10. 1933.) BUCHERT.

T. Mishima, Tokyo, *Magnetische Legierung*. Diese enthält 1—15% Al, 5—30% Ni, 1—4,99% Cr u. als Rest Fe u. Verunreinigungen. (Japan. P. 102 490 vom 12/11. 1932, ausg. 11/10. 1933.) BUCHERT.

Thos Firth & Sons Ltd., Sheffield, *Austenitische Chromnickelstahllegierung*. Der Stahl enthält 11,5—13% Ni, 11,5—13% Cr u. nicht über 0,2% C. Er eignet sich insbesondere zur Herst. von Löffeln, Gabeln, Tellern o. dgl. Gegenständen, die durch Stanzen, Pressen oder andere Kaltbearbeitungsmethoden erzeugt werden können. Die maximale Duktilität stellt sich durch Erhitzen auf ca. 950—1090°, vorzugsweise auf zwischen 1000 u. 1050° liegende Temp., mit nachfolgendem raschen oder langsamen Abkühlen ein. (N. P. 52 896 vom 21/12. 1928, ausg. 7/8. 1933. E. Prior. 31/12. 1927.) DREWS.

Fried. Krupp A.-G., Essen, *Homogene, aus einer Chrom-Nickel-Molybdän-Stahllegierung hergestellte Panzerplatte*, dad. gek., daß der C-Geh. bis ca. 0,26%, der Cr-Geh. mindestens 2 bis ca. 4%, der Mo-Geh. ca. 0,15—1% u. der Ni-Geh. von 0 bis ca. 3% beträgt. — Der Mo-Geh. kann durch etwa den doppelten bis dreifachen W-Geh. ersetzt werden. Die Panzerplatte wird einem einfachen Glühprozeß bei ca. 750° unterworfen. (N. P. 52 046 vom 7/7. 1931, ausg. 23/1. 1933. D. Prior. 30/7. 1930.) DREWS.

Fried. Krupp A.-G., Essen, *Homogene Panzerplatte*, dad. gek., daß die zu ihrer Herst. verwendete Stahllegierung ca. 0,26—0,45% C, ca. 2—4% Cr, ca. 0—3,3% Ni u. ca. 0,15—1% Mo enthält, wobei letzteres ganz oder teilweise durch die doppelte Menge W ersetzt werden kann. — Mit abnehmender Stärke der Panzerplatte kann der Ni-Geh. sinken oder gänzlich verschwinden. (N. P. 52 350 vom 2/4. 1932, ausg. 27/3. 1933. D. Prior. 25/4. 1931.) DREWS.

Hoesch-Köln Neuessen Akt.-Ges. für Bergbau und Hüttenbetrieb, Deutschland, *Herstellung von rostbeständigen Gegenständen aus kaltgewalzten Blechen und Bändern einer nichthärtbaren, reinen Chrom-Molybdän-Eisenlegierung mit hoher Kaltbildsamkeit*. Es wird eine Legierung verwendet mit bis 0,1% C, 16—22% Cr, 1—3% Mo, Rest Fe u. geringen Gehh. an Verunreinigungen, u. zwar bis 0,2% Mn, bis 0,5% Si, bis 0,15% Cu, bis 0,3% Ni, möglichst wenig P u. S. Bevorzugt wird eine Legierung mit bis 0,08% C, 17—19% Cr, 1—1,5% Mo, Rest Fe u. die genannten Verunreinigungen. — Die Legierungen besitzen neben hoher Korrosionsbeständigkeit an der Luft, in Fluß- u. Seewasser auch einen so hohen Grad von Kaltbildsamkeit, daß ihre Verarbeitung zu Blechen u. Bändern durch wenigstens 30—50%ig. Kaltwalzen u. durch Stanzen, Pressen u. Tiefziehen ermöglicht wird. (F. P. 750 197 vom 4/2. 1933, ausg. 5/8. 1933. D. Prior. 5/2. 1932.) HABEL.

Fried. Krupp A.-G., Essen, *Legierung für die Herstellung von Kanonenrohren, Gewehrläufen oder Hochdruckbehältern.* Zur Herst. verwendet man Stahlliegierungen, die in veredeltem Zustand mehr als 2 bis ca. 4,5% Cr, höchstens ca. 3% Ni, höchstens 0,3% C u. ca. 0,15—1% Mo enthalten. Das Mo kann gegebenenfalls durch die doppelte Menge W ersetzt werden. (N. P. 52 047 vom 19/9. 1931, ausg. 23/1. 1933. D. Prior. 20/9. 1930.) DREWS.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, *Herstellung von Transformatorblech* o. dgl. aus C-haltigem Fe oder aus C-haltiges Fe enthaltenden Fe-Liegierungen, insbesondere einer Fe-Ni-Liegierung mit wenigstens 40% Ni, dad. gek., daß man das Blech im selben Arbeitsgang einer Erhitzung in Luft oder in einem anderen O₂ enthaltenden Gas (auf ca. 700—900°) unterwirft, bis nicht nur eine starke Entkohlung erfolgt ist, sondern auch eine teilweise Oxydation, wodurch man erreicht, daß die effektive Permeabilität bei verschiedenen Werten der magnet. Feldstärke hohe u. voneinander wenig abweichende Werte aufweist. (N. P. 52 381 vom 9/6. 1928, ausg. 3/4. 1933. Holl. Prior. 19/7. 1927.) DREWS.

Frederick Felix Gordon, Sheffield, *Herstellung von hohlen Stahlblöcken, Barren* o. dgl., die zur Herst. von Röhren geeignet sind. Das geschmolzene Metall wird um einen Metallkern von austenit. Stahl gegossen. Der Kern kann aus Manganstahl bestehen bzw. einen Ni-Geh. von 18—40% aufweisen. (N. P. 52 088 vom 5/12. 1928. ausg. 30/1. 1933.) DREWS.

Laystall Motor Engineering Works Ltd., Frederick Thomas Bersey, Ernest Arthur Hardy und Sidney Charles Newson, London, *Verfahren zum Auskleiden von Metallkörpern*, z. B. *Bremstrommeln, mit einem Metallfutter*, dad. gek., daß das Futter, z. B. der Bremsbelag, aus einer sich unter der Einw. von N₂ ausdehnenden Stahlliegierung in den auszukleidenden Metallkörper, z. B. in die Bremstrommel, eingesetzt u. hierauf bei hoher Temp. der Einw. von N₂ unterworfen wird, wodurch seine Härtung u. eine dauernde Ausweitung des Futters bewirkt wird, so daß dieses ständig in dem Metallkörper festgehalten wird; der mit dem Metallfutter auszukleidende Metallkörper wird während des unter Erhitzung erfolgenden Verstickens des Metallfutters durch schützende Stoffe, z. B. Na₂SiO₃, BaCl₂ oder KCl, vor der Einw. der nitrierenden Stoffe bewahrt. Zur Erleichterung des Einbringens in den auszukleidenden Metallkörper sind an dem Metallfutter ein oder mehrere Vorsprünge, die in Ausnehmungen des Metallkörpers reichen oder Ausnehmungen, die Vorsprünge des Metallkörpers umfassen, vorgesehen. — Für das Futter kann die Legierung „Nitalloy“ verwendet werden, die C, Si, Mn, Ni, Cr u. Al enthält. Futter u. Hohlkörper sind unbeweglich miteinander verbunden, ohne Zuhilfenahme von besonderen, lösbaren Befestigungsmitteln. (Oe. P. 134 589 vom 5/2. 1932, ausg. 25/8. 1933. E. Prior. 7/2. 1931. A. P. 1 918 895 vom 25/6. 1931, ausg. 18/7. 1933. E. Prior. 7/2. 1931.) HABELL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Konrad Teufel und Fritz Stietzel**, Leverkusen, *Zinkelektrolyse.* Als Elektrolyt dient eine ZnSO₄-Lsg., die 10—30% freie H₂SO₄ enthält. Elektrolysiert wird bei einer Stromdichte von höchstens 500 Amp. pro qcm. (Can. P. 300 970 vom 25/2. 1928, ausg. 10/6. 1930.) GEI.

Fried. Krupp Grusonwerk Akt.-Ges., Magdeburg-Buckau, *Verfahren zur Gewinnung von Zink*, Cd u. anderen leichtflüchtigen Metallen durch Dest. in einer oder mehreren Muffeln, die in einem Drehrohr fest eingebaut sind. Um möglichst zinkfreie Rückstände zu erhalten, hält man die Temp. in der Vorr. so hoch, daß eine Kondensation der Dämpfe auf der Beschickung nicht eintreten kann. Die Muffeln sind in dem Drehrohr so angeordnet, daß zwischen Muffelende u. dem Ende des Drehrohrs ein Raum frei bleibt, in den von außen ein oder mehrere Kondensatoren hineinragen. Die von den Muffeln ausgetragenen Rückstände wandern auf der Innenwand des Drehrohrs entlang u. werden an seinem Ende ausgeschleust. (F. P. 750 251 vom 7/2. 1933, ausg. 8/8. 1933. D. Prior. 12/2. 1932 u. E. P. 398 770 vom 19/4. 1932, ausg. 12/10. 1933. D. Prior. 12/2. 1932.) GEISLER.

New Jersey Zinc Co., New York, *Entfernen von Bleiverunreinigungen aus Zinkdämpfen*, die durch Red. von Zn enthaltenden Materialien erhalten wurden, wobei man die Dämpfe durch ein Reinigungsmaterial leitet, dad. gek., daß das Reinigungsmaterial ständig durch die Bahn der vom Red.-Ofen kommenden Dämpfe bewegt wird, u. daß die Temp. des Reinigungsmaterials sorgfältig geregelt u. innerhalb der für die selektive Entfernung der Pb-Verunreinigungen erforderlichen Grenzen gehalten wird, während die prakt. Pb-freien Zn-Dämpfe weiter geleitet werden. Das Reinigungsmittel besteht aus einem Gemisch des zinkhaltigen Materials mit einem Red.-Mittel,

wie Koks o. dgl. (Hierzu vgl. F. P. 690027; C. 1931. I. 682.) (N. P. 52 601 vom 12/2. 1930, ausg. 29/5. 1933.) DREWS.

Matthiessen & Hegeler Zinc Co., La Salle, Ill., übert. von: Oscar Gerlach, Peru, Ill., *Entfernung von Blei und Cadmium aus Zinkerzen* durch Sintern des bis auf etwa 3% S abgerösteten Gutes auf einem Verblaseapp., wie im A. P. 1 773 991 (C. 1933. II. 4355) beschrieben. Um eine wirksamere u. schnellere Entfernung der genannten Verunreinigungen zu erzielen, beschickt man den Verblaseapp. mit einer unteren Schicht aus einem stärker verunreinigten Gut (über 0,1% Pb) u. einer oberen Schicht aus einem reineren Gut (unter 0,1% Pb). Die obere Schicht ist nach dem Sintern prakt. frei von Pb u. Cd u. unmittelbar zur Herst. von hochwertigem Metall geeignet, während die untere noch gereinigt werden muß, oder zur Herst. von geringerwertigem Zn dienen kann. (A. P. 1 921 743 vom 21/7. 1930, ausg. 8/8. 1933.) GEISZLER.

American Brass Co., Waterbury, Conn., übert. von: John R. Freeman, Waterbury, Conn., *Zinklegierung*, die besonders für Spritzgußzwecke geeignet ist, bestehend aus 0,5—1,5% Ni oder 0,05—10% Mn, Rest Zn. Die Legierungen besitzen im Gegensatz zu Al oder Mg enthaltenden Zinklegierungen hohen Widerstand gegen korrodierende Einflüsse, u. greifen die Eisenteile der Spritzgußvorr., mit denen sie in Berührung kommen, nicht an. (A. P. 1 928 053 u. 1 928 054 vom 17/12. 1931, ausg. 26/9. 1933.) GEISZLER.

Maywood Chemical Works, Maywood, übert. von: Ernst Koch, Frankfurt a. M., *Blei legierung für Kabelmängel*. Der Werkstoff besitzt einen Geh. an Li von 0,002 bis 0,01%. Die Legierungen weisen hohe Werte für Zugfestigkeit u. Ermüdungsfestigkeit, sowie großen Widerstand gegen korrodierende Einflüsse auf. (A. P. 1 928 545 vom 19/4. 1933, ausg. 12/9. 1933. D. Prior. 1/11. 1928.) GEISZLER.

Metallges. Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Wolfhart Siecke, Frankfurt a. M.), *Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Blei-Calciumlegierungen* in einer Salzsäuremelze, die, gegebenenfalls neben Halogeniden anderer Metalle, ein oder mehr als ein Halogenid des Ca enthalten unter Verwendung von schmelzfl. Pb als Kathode, dad. gek., daß die Kathode während der Elektrolyse durch Zuführung zusätzlicher Wärme, z. B. durch Außenheizung, auf Temp. oberhalb 630° gehalten u. ständig durchgerührt wird. — Die Durchmischung der Kathode kann z. B. mittels auf- u. niederbewegten durchlochenden Scheiben erfolgen. Die Aufnahmefähigkeit des Kathodenmetalls an Ca soll gesteigert werden. (D. R. P. 584 399 Kl. 40c vom 26/10. 1929, ausg. 19/9. 1933. Oe. Prior. 16/11. 1928.) GEISZLER.

Thomas M. Kekich, Los Angeles, Calif., *Verblasen von Kupfer- oder Bleistein*. Der z. B. im Schachtofen erschmolzene Stein wird in einem geschlossenen Vorherd gesammelt u. hier so lange belassen, bis sich das mitgerissene Metall abgesetzt hat. Dann führt man in das Bad senkrecht von oben her Rohre ein, die etwas unterhalb der den Stein bedeckenden Schlacke ausmünden. Durch diese Rohre wird zusammen mit der Verblaseluft eine Mischung aus kieselsäurehaltigem Material, z. B. Goldquarz, einem Brennstoff (S oder Kohle) u. gegebenenfalls metallhaltigen Zwischenprodd., z. B. Flugstaub oder Krätze, in das Bad geblasen. (A. P. 1 922 301 vom 26/8. 1929, ausg. 15/8. 1933.) GEISZLER.

Mathieson Alkali Works, Inc., New York, übert. von: George S. Evans, Bronxville, N. Y., *Raffination von Kupfer*. Das Metall wird zusammen mit Soda im Flammofen eingeschmolzen. Die Soda schm. vor dem Kupfer u. bedeckt es mit einem Überzug, der eine reinigende Wrkg. auf das Metall ausübt, u. es hindert, aus der Ofenatmosphäre schädliche Stoffe (z. B. S) aufzunehmen (vgl. auch A. P. 1 841 020; C. 1932. I. 2507). Nach A. P. 1 921 868 soll man das gleiche Mittel beim Schmelzen von Messing im Induktionsofen anwenden. (A. P. 1 921 180 vom 19/3. 1929, ausg. 8/8. 1933 u. A. P. 1 921 868 vom 21/1. 1931, ausg. 8/8. 1933.) GEISZLER.

Hugh G. Webster und John Cameron, London, *Härten von Kupfer*. Das Metall wird unter hohem Druck (über 140 at) aus dem Schmelzfluß erstarren gelassen. (Can. P. 296 755 vom 27/8. 1929, ausg. 21/1. 1930.) GEISZLER.

Metallges. Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit von Kupfer*. Dem geschmolzenen Metall werden Li oder Ca oder beide gemeinsam, zweckmäßig in Form einer Vorlegierung in solchen Mengen zugesetzt, daß in dem Endprod. 0,002—0,005% Li bzw. 0,005—0,01% Ca enthalten sind. (Schwz. P. 161 895 vom 27/2. 1932, ausg. 1/8. 1933. D. Prior. 27/2. u. 23/3. 1931.) GEISZLER.

Maurice Lego, Frankreich, *Kupferlegierung*, bestehend aus 45% Cu, 40% Zn, 11—12% Ni, 0,5—4,0% Pb, 0,2—1,5% Mn u. 0,4—0,5% Al. Die Legierung besitzt

eine hellere Farbe als das ähnlich zusammengesetzte Argentan u. ist schmiedbar. (F. P. 750 947 vom 17/5. 1932, ausg. 22/8. 1933.) GEISZLER.

Metallges. Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Walter Fraenkel** und **Arthur Burckhardt**, Frankfurt a. M., *Vergütung von Kupferlegierungen* mit 0,2 bis 3% Cr. Zur Verbesserung der mechan. Eig. werden die Legierungen von einer Temp. die zwischen 700° u. dem F. des Werkstoffes liegt, abgeschreckt u. dann zwischen 350 u. 700° angelassen. Außer Cu u. Cr können die Werkstoffe noch Zn, Sn, Al oder Ni oder andere Metalle enthalten, die mit dem Cr keine Verb. bilden. (E. P. 398 385 vom 12/1. 1933, ausg. 5/10. 1933.) GEISZLER.

International Nickel Co., Inc., New York, übert. von: **Edmund Merriman Wise**, Cincinnati, Ohio, *Kupfer-Nickel-Zinnlegierung*, bestehend aus 4—50% Ni, 4,5 bis 18,5% Sn, Rest Cu. Der Geh. an Sn muß in einem bestimmten Verhältnis zu dem des Ni bestehen. Die Legierungen werden zur Steigerung ihrer Härte u. Festigkeit bei 600—950° homogenisiert, dann von dieser Temp. abgeschreckt u. bei 200—550° angelassen. (A. P. 1 928 747 vom 11/10. 1928, ausg. 3/10. 1933.) GEISZLER.

Edgar Arthur Ashcroft, Waye House b. Ashburton, England, *Verfahren zur Aufarbeitung von Kupfer oder Nickel oder beide Metalle gemeinsam enthaltenden Erzen*. Aus den Erzen wird eine Beschickung hergestellt, in der der Geh. an S so bemessen ist, daß er nur zur Bldg. von Nichteisenmetallsulfaten ausreicht. Das Gut wird dann bei etwa 600° ohne Bewegung u. Durchrührung mit O₂ sulfatisiert. Während der Hauptreaktionsperiode kann O₂ durch Luft oder mit O₂ angereicherter Luft ersetzt werden. Aus dem Röstgut werden die Metalle in bekannter Weise durch Auslaugen gewonnen. (D. R. P. 585 697 Kl. 40a vom 20/8. 1930, ausg. 10/10. 1933. E. Prior. 20/8., 3/9., 25/11. 1929, 12/4. u. 20/6. 1930.) GEISZLER.

International Nickel Co. Inc., New York, *Trennen von Nickel und Kupfer aus Speise oder anderen, diese Metalle enthaltenden Produkten* unter Anwendung einer so lange betriebenen Ofenbehandlung zur teilweisen Trennung des Cu vom Ni, bis man ein Prod. erhält, welches Cu in einer Menge von unter einem Drittel (vorzugsweise unter 3%) des gesamten Ni-Cu-Geh. enthält, dad. gek., daß das Prod. mit jenem niedrigen Cu-Geh. direkt in metall. Ni mit einem für prakt. Zwecke ausreichend niedrigem Cu-Geh. gemäß der Gleichung $\text{Ni}_3\text{S} + 2\text{NiO} \rightarrow 4\text{Ni} + \text{SO}_2$ übergeführt wird, indem man das geschm. Metall mit einem Gasstrom behandelt, dessen O₂-Geh. gegen den letzten Teil des Verf., nachdem der S-Geh. erheblich reduziert ist, ermäßigt wird u. das Gas fast oder gänzlich reduzierend wirkt, wobei die benötigte Temp. durch Wärmezufuhr über dem Bad aufrecht erhalten wird. — Der Gasstrom kann abwechselnd oxydierenden oder reduzierenden Charakter haben; die Badtemp. wird zwischen 1280 u. 1750° gehalten. (Hierzu vgl. A. P. 1623797; C. 1927. II. 498.) (N. P. 52 327 vom 20/7. 1926, ausg. 20/3. 1933.) DREWS.

Heraeus-Vacuumschmelze Akt.-Ges. und Wilhelm Rohn, Hanau a. M., *Nickellegierung* zur Herst. von Federn, besonders Uhrfedern u. Federn, die hohen Temp. ausgesetzt sind, bestehend aus 40—80% Ni, 5—25% Cr, je 0—15% Mo, Ta u. W, je 0—30% Fe u. Co u. 0,3—3% Be. Zur Erzielung einer besonders hohen Elastizitätsgrenze in den Werkstoffen schreckt man sie von hohen Temp. ab, verarbeitet sie k. bei einer Querschnittsverminderung von 20—50%, bringt sie dann in die Endform u. läßt sie schließlich bei 300—500° an. (F. P. 750 451 vom 21/1. 1933, ausg. 11/8. 1933. D. Prior. 10/11. 1932.) GEISZLER.

Erik Liebreich, Berlin-Halensee, *Verfahren zur elektrolytischen Raffination von Chrom und Ferrochrom, sowie zur Erzeugung von Chromsäure*, dad. gek., daß in Bädern elektrolysiert wird, welche Bernsteinsäure oder bernsteinsäure Salze enthalten. — Außerdem können gleichzeitig andere Säuren, z. B. HClO₄, HClO₃, HSO₄ oder H₂SO₅ zugegen sein. (D. R. P. 584 550 Kl. 40c vom 26/11. 1930, ausg. 21/9. 1933 und A. P. 1 928 294 vom 24/11. 1931, ausg. 26/9. 1933. D. Prior. 25/11. 1930.) GEISZL.

Canadian Westinghouse Co., Ltd., Hamilton, Ontario, übert. von: **Frank H. Driggs**, Bloomfield, New Jersey, *Elektrolytische Gewinnung von hochschmelzenden seltenen Metallen*. Als Elektrolyt dient eine Schmelze aus einem Alkalimetallhalogenid, besonders einem Fluorid, einem Doppelhalogenid eines Alkalimetalles u. des zu gewinnenden Metalles u. einer ionisierbaren sauerstoffhaltigen Verb. des zu gewinnenden Metalles, die in dem Schmelzbad l. ist (vgl. auch A. P. 1 874 090; C. 1933. I. 3496). (Can. P. 300 953 vom 31/12. 1928, ausg. 10/6. 1930.) GEISZLER.

Electric Furnace Products Co., Ltd., Toronto, *Gewinnung von Metallen der Wolframgruppe* durch silicotherm. Red. unter Verwendung eines reaktionsbefördernden

Oxydationsmittels, dad. gek., daß man als solches höhere Oxyde des Mn (Mn_2O_3 , Mn_3O_4) unter gleichzeitigem Zusatz solcher Mengen von Fe-Oxyden verwendet, daß eine Red. des entstandenen MnO zu Metall vermieden wird. — Bei der Durchführung des Verf. verwendet man mehr Si, als theoret. zur Red. der W-Verbb. u. der Mn-Oxyde erforderlich ist. (N. P. 53 146 vom 4/8. 1931, ausg. 9/10. 1933. A. Prior. 2/9. 1930.) DREWS.

Canadian Westinghouse Co., Ltd., Hamilton, Ontario, übert. von: **John H. Ramage**, Bloomfield, New Jersey, *Herstellung von Wolfram-Tantal-Legierungen*. Eine Mischung der Oxyde der beiden Metalle wird aufgekohlt u. der M. der aufgenommenen C durch Erhitzen in wasserdampffreiem H_2 wieder entzogen. Die Metallpulver werden dann gepreßt u. die Proßlinge bei einer ihrem F. nahekommenen Temp. im Vakuum gesintert. (Can. P. 300 951 vom 29/9. 1927, ausg. 10/6. 1930.) GEISZLER.

Yoshiatsu Kamishima, Dairen, China, *Wolfram-Zirkoniumlegierung*, bestehend aus 30% Zr, 50% W, Rest ein Metall der Eisengruppe, Obgleich die Legierung carbidgefrei ist, besitzt sie so hohe Härte, daß sie für Schneidwerkzeuge u. Ziehsteine Verwendung finden kann. Außerdem besitzen die Werkstoffe hohe Geschmeidigkeit, die durch Zusatz von 0,5—10% Ta oder Be noch gesteigert werden kann. Da sie hohen elektr. Widerstand aufweisen u. zunderfest sind, eignen sie sich auch zur Herst. von Heiz- u. Widerstandsdrähten. (A. P. 1 926 775 vom 22/8. 1931, ausg. 12/9. 1933. Japan. Prior. 10/9. 1930.) GEISZLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Johannes Brode**, **Carl Wurster** und **Erich Bütgenbach**, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur Herstellung von Aluminium*. Weiterbildung des Verf. nach D. R. P. 581 310, dad. gek., daß das während der Elektrolyse sich abscheidende Metall fortlaufend auf die Kathode gepreßt wird. — Die Ndd. des Al werden in jeder gewünschten Dicke erhalten, ohne daß die Struktur des Metalles dendrit. wird. (D. R. P. 582 568 Kl. 40c vom 2/5. 1929, ausg. 17/8. 1933. Zus. zu D. R. P. 581 310; C. 1933. II. 2452.) GEISZLER.

Anton Kratky, Österreich, *Reinigen von Leichtmetallen*, besonders Al, Mg oder Ca von Oxyden, Nitriden u. Oxychloriden durch Filtration des geschmolzenen Metalles. Zur Beschleunigung der Filtration saugt man das Metall durch das Filter, das, z. B. auf elektr. Wege, erhitzt wird. (F. P. 748 722 vom 7/12. 1932, ausg. 8/7. 1933.) GEI.

Aluminium Co. of America, Pittsburgh, Penn., übert. von: **Theodore W. Bosert**, New Kensington, Pa., *Aluminiumlegierung*, bestehend aus 0,75—3,0% Mn, 0,2—0,5% Mg u. Al als Rest. Durch den Geh. an Mg wird ein Kornwachstum des Werkstoffes nach einer plast. Verformung u. anschließender Wärmebehandlung verhindert, ohne daß die sonstigen günstigen mechan. u. chem. Eigg. der Mn enthaltenden Legierungen verschlechtert werden. (A. P. 1 928 641 vom 19/6. 1930, ausg. 3/10. 1933.) GEISZLER.

Oscar Théophile Lemmens, Frankreich, *Aluminiumlegierung*, bestehend aus 91% Al, 3% Ni, je 2% Sn u. Cr, 1% Mg u. je 0,5% Cd u. Borkupfer. Die Legierung läßt sich sowohl in Sand als auch in Kokillen gießen. Sie ist gut walz- u. ziehbar. (F. P. 751 154 vom 21/2. 1933, ausg. 28/8. 1933.) GEISZLER.

Alfred J. Lyon, Mount Clemens, Michigan, und **Samuel Daniels**, Dayton, Ohio, *Vergütung von siliciumfreien Aluminiumlegierungen* mit 2—11,5% Cu. Die Werkstücke werden mindestens $3\frac{1}{2}$ Stde. lang bei einer Temp. zwischen 480 u. 550° geglüht, dann abgeschreckt u. schließlich etwa 1 Stde. lang bei 200° u. dann mindestens $\frac{1}{2}$ Stde. lang bei 260° angelassen. Durch das Anlassen wird besonders die Dehnung des Werkstoffes gesteigert. (A. P. 1 920 090 vom 9/6. 1926, ausg. 25/7. 1933.) GEI.

Gustaf Rosendahl, Filipstad, *Verwendung von Duraluminium zur Herstellung von Schneeschuhen*. Eine für diesen Zweck brauchbare Legierung enthält z. B. 3—5% Cu, 0,25—1% Mn, 0,5% Mg, während der Rest aus Al besteht. (N. P. 52 334 vom 8/6. 1931, ausg. 20/3. 1933.) DREWS.

Ferdinand Metzler, Balgach, *Gasturbine*, deren therm. stark beanspruchte Teile, wie Schaufelräder, Düsen, Ventile, Kapselteile usw. aus einer *Be-Legierung* bestehen, deren Geh. an Be etwa 0,5—2% beträgt. (N. P. 52 908 vom 8/8. 1932, ausg. 7/8. 1933. D. Prior. 18/8. 1931.) DREWS.

Handy & Harman, New York, übert. von: **Robert H. Leach**, Fairfield, Conn., *Silberlegierung*, bestehend aus 50—90% Ag, 0,1—2,5% Be, Rest Cu. Zur Härtesteigerung werden die Legierungen mindestens 2 Stdn. lang bei 750—760° ausgeglüht, von dieser Temp. abgeschreckt u. bei 300—350° angelassen. Infolge ihrer hohen Härte u. elektr. Leitfähigkeit eignen sich die Werkstoffe besonders zur Herst. von elektr. Kontakten. (A. P. 1 928 429 vom 2/8. 1932, ausg. 26/9. 1933.) GEISZLER.

Ralph H. Mc Kee, Jersey City, New Jersey, *Cyanidierung von Golderzen*, die freien C, z. B. in Form von Graphit, enthalten. Die fein gemahlene Erze werden eine Zeit lang, z. B. für $\frac{1}{4}$ Stde., der Einw. einer Lsg. von SO_2 überlassen, worauf das Behandlungsmittel ausgewaschen u. das Erz in gewöhnlicher Weise cyanidiert wird. Ein störender Einfluß des C bei der Cyanidierung soll vermieden werden. (Can. P. 306 685 vom 25/2. 1929, ausg. 16/12. 1930.) GEISZLER.

Heraeus Vacuumsmelze Akt.-Ges. und Wilhelm Rohn, Hanau a. M., *Lager für die Walzenzapfen hochbeanspruchter Walzwerke*, gek. durch Lagerschalen aus geschmiedeter Bronze u. durch Walzenzapfen mit gehärteter Oberfläche. — Die Lagerschalen erwärmen sich weniger als die auf dem Gußwege hergestellten u. weisen infolgedessen einen geringeren Verschleiß auf. Die Zapfen werden zweckmäßig durch Oberflächenhärtung, z. B. Einsatz- oder Nitrierhärtung gehärtet. (D. R. P. 533 394 Kl. 7a vom 31/10. 1930, ausg. 2/9. 1933.) GEISZLER.

Heraeus Vacuumsmelze Akt.-Ges. und W. Rohn, Hanau a. M., *Harte Legierung*, gek. durch nachstehende Zus.: 8—15% Al, 2—7% B, 1—5% Mo oder W, 0—1,5% C, 0—2,5% Ti, Rest Ni oder Co oder beides. — Die Legierungen eignen sich für Werkzeuge, Ziehsteine u. als Armierung von Kalibern u. Lehren. (D. R. P. 585 823 Kl. 40b vom 15/4. 1931, ausg. 11/10. 1933.) GEISZLER.

Gold Metal Process Co., Youngstown, *Herstellung von Bandmetall auf kaltem Wege*. In Kombination mit dem Walzwerk verwendet man eine Erhitzungsvorw. zum Ausglühen der Kanten des Bandmetalles u. im Anschluß daran ein Verzinnungsbad. (N. P. 52 151 vom 26/2. 1930, ausg. 13/2. 1933. A. Prior. 19/12. 1929.) DREWS.

Hans Kanz, Schweiz, *Lötstab*. Zur Erzielung von Loten aus Legierungen, die an sich schwer durch Ziehen oder auf anderem mechan. Wege verformbar sind, stellt man aus einem leicht verformbaren Bestandteil der Legierung einen Draht oder ein Rohr her. Der Draht wird dann mit den restlichen Komponenten der Legierung überzogen, während sie beim Rohr innen untergebracht werden. Beim Schmelzen des Lötstabes legieren sich die einzelnen Bestandteile miteinander. Um z. B. Lötverb. aus einem nur schwer verformbaren Messing mit 42—58% Cu, Rest Zn herzustellen, geht man von einer leicht verformbaren Messinglegierung mit über 58% Cu aus u. kombiniert sie mit so viel Zn oder einer zinkreichen Legierung, daß beim Schmelzen des aus den beiden Stoffen hergestellten Körpers die gewünschte Legierung gebildet wird. (F. P. 749 872 vom 31/1. 1933, ausg. 1/8. 1933. Schwz. Prior. 4/2. 1932.) GEISZLER.

Kinzoku Zairyo Kenkyusho, Tokyo (Erfinder: **O. Osawa**, Sendai), *Niedrigschmelzende Legierung*. Eine niedrigschmelzende Lsg., die ohne Flußmittel zum Löten verwendet werden kann, besteht aus 30—80% Sn, 3—20% Zn, 3—25% Al, 1—10% Cd, 1—50% Ag, 0—10% Cu. (Japan. P. 102 000 vom 11/5. 1932, ausg. 15/9. 1933.) BUCHERT.

Welding Service, Inc., San Francisco, V. St. A., übert. von: **Royal E. Frickey**, San Francisco, und **Archie W. Mc Clary**, Oakland, Calif., V. St. A., *Schweißdraht*. Der Schweißdraht besteht aus einer Nickelstahlseele mit einer ersten Decklage, die Chrom, Molybdän, ein Reduziermittel u. Feuerton enthält, sowie einer zweiten Decklage, die Talkum u. Kieselsäure enthält. Die erste dieser Lagen wird z. B. gebildet aus 5,15 Teilen Ferrochrom, 0,33 Teilen Calciummolybdat, 1,75 Teilen Mangan-Titan, 2 Teilen Ton, 0,6 Teilen Gummi arabicum u. 2,7 Teilen W., die zweite Lage aus 4,15 Teilen Natriumsilicat, 6 Teilen Kieselsäure, 2 Teilen Talkum u. 2 Teilen W. — Die Schweißung soll eine besonders stoffeste Legierung ergeben, u. darum besonders für Eisenbahnschienen geeignet sein. (A. P. 1 926 090 vom 13/8. 1929, ausg. 12/9. 1933.) HEINRICHS.

A. O. Smith Corp., Milwaukee, Wisconsin, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von mit einer Überzugsschicht versehenen Schweißstäben*, bei welchem eine Überzugsmasse aus einer Mischung von zerkleinerten faserförmigen Cellulosematerialien u. einem Bindemittel auf den Schweißstab unter Druck aufgetragen u. getrocknet oder verfestigt wird, dad. gek., daß der Überzugsmasse nach Art eines Schmiermittels wirkende Stoffe, wie Kaolin, Kieselsäuremehl, Sand, Bauxit, Graphit oder Stärke, zugesetzt werden. Es wird z. B. eine Mischung von 15% Holzmehl, 70,6% Natriumsilicat von 42° Bé, 9,4% Kaolin u. 4,7% Kieselsäuremehl verwendet. Der als Schmiermittel für das faserige Material wirkende Stoff verhindert ein Festsetzen des Zellstoffs im App., so daß ein gleichmäßiger Fluß des Überzugsmaterials u. eine gleichmäßige Zus. desselben aufrecht erhalten wird. (Oe. P. 134 600 vom 26/4. 1930, ausg. 25/8. 1933.) HEINRICHS.

Charles Harold Aston, Christchurch, Neu-Seeland, *Flußmittel für Schweißmetalle*. Das Flußmittel besteht aus venetian. Terpentin, Copaivabalsam, Harz u. Paraffinöl, u. zwar etwa in dem folgenden Volumenverhältnis: 1 Teil venetian. Terpentin, 3 Teile Copaivabalsam, 1 Teil fl. Harz u. 1 Teil Paraffinöl. Das Flußmittel ist für alle Metalle verwendbar, auch für Aluminium u. Duraluminium. Die Herst. geschieht in der Weise, daß Terpentin, Copaivabalsam u. Paraffinöl gemischt u. in einem Aluminiumtiegel bis zum F. erhitzt werden, u. daß dann das vorher geschmolzene Harz hinzugesetzt wird. (A. P. 1 927 855 vom 12/5. 1931, ausg. 19/9. 1933. Neu-Seeland. Prior. 21/1. 1931.) HEINRICHS.

Felix Schüll, Düren, *Verfahren zum elektrischen Widerstandsschweißen* unter Vermeidung der Oxydbldg. mittels einer Schutzgashülle, dad. gek., daß während des Erhitzens des Werkstückes mittels elektr. Stromes an der Schweißstelle durch Kohlenstoffanlagerung eine Herabsetzung des F. des Metalles herbeigeführt u. dadurch das Metall zum Ineinanderfließen gebracht wird. Z. B. wird das Metall während der Erhitzung durch den elektrischen Strom mit einer Kohlenstoff im Überschuß enthaltenden Gashülle bzw. Flamme umgeben. Ein Stauchen ist zur Herst. der Verb. somit nicht erforderlich, u. es entsteht eine wulstlose, glatte, schlackenfreie Verbindungsstelle, die keinerlei Nachbearbeitung erfordert. (Oe. P. 134 584 vom 7/11. 1931, ausg. 25/8. 1933. D. Prior. 11/11. 1930.) HEINRICHS.

Calvin P. Basset, Maryville, Tenn., *Verschweißen von Gegenständen aus Eisen*. Um eine Oxydation der Metalloberfläche beim Schweißen zu verhüten, verchromt man die Gegenstände elektrolyt. u. verschweißt sie dann durch Lichtbogen- oder Gas-schweißung mit einer Chromlegierung. (A. P. 1 927 912 vom 19/12. 1930, ausg. 26/9. 1933.) GEISZLER.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, **Arthur Macarthur** und **Anthony James Hailwood**, Blackley, England, *Saures Heizbad für Metalle*. Um einen Angriff der Säure (H₂SO₄ oder HCl) auf das Metall zu vermeiden, ohne ihre oxydierende Wrkg. herabzusetzen, wird ihr eine quarternäre Alkyl-Ammoniumverb., z. B. *Cetylpyridinbromid*, zugesetzt. Ein für Eisenbleche geeignetes Heizbad besteht z. B. aus einer auf 90° erhitzten Lsg. von 1,75 Teilen Octadecyl-Pyridinbromid in 100 000 Teilen einer 7%ig. H₂SO₄. (E. P. 397 553 vom 26/2. 1932, ausg. 21/9. 1933.) GEISZLER.

Harold J. Kersten, Cincinnati, Ohio, *Elektrolytische Niederschlagung von Metalllegierungen*. Zur Erzielung von Überzügen konstanter Zus. wendet man einen Elektrolyten an, der in bezug auf das Salz des einen Metalles gesätt. ist. So werden z. B. Weißgoldüberzüge aus auf 30° erhitzten Lsgg. hergestellt, die im 1 g Au in Form von Kaliumgoldcyanid enthalten u. die mit Nickelformiat gesätt. sind. (A. P. 1 924 439 vom 18/4. 1932, ausg. 29/8. 1933.) GEISZLER.

Z. H. Rikagaku Kenkyusho, Tokyo (Erfinder: **S. Miyata**, Tokyo), *Herstellung von korrosionsfesten Überzügen auf Aluminium*. Al oder Al-Legierungen werden mit wss. Lsgg. von Basen gekocht. Dann wird das auf der Oberfläche abgeschiedene kolloidale Al-Hydroxyd oder Aluminat mit Hochdruckwasserdampf oder CO₂ behandelt. (Japan. P. 102 470 vom 15/11. 1932, ausg. 11/10. 1933.) BUCHERT.

T. B. Unger Fabrikker A/S., Fredrikstad, *Abwaschbares Schutzmittel für Öltanks*, dad. gek., daß es aus einer Mischung von Wasserglas u. BaSO₄ mit oder ohne Zusatz von anderen Stoffen besteht. (N. P. 52 517 vom 2/7. 1932, ausg. 8/5. 1933.) DREWS.

Earl S. Greiner and others, The alloys of iron and silicon. London: Mc Graw-Hill 1933. 8°. 30 s. net.

IX. Organische Industrie.

Charles H. Lewis, Harpster, übert. von: **Oliver M. Urbain**, Columbus, Ohio, V. St. A., *Entfernung von organischen Verbindungen aus ihren wässerigen Lösungen*. W. wird von in ihm gel. *Alkoholen*, *Aminen* u. *Phosphorsäureestern*, die eine Aminogruppierung in ihrem Molekül enthalten, wie *Lecithin*, durch Behandlung mit geeigneten Säurechloriden, wie Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Benzolsulfochlorid oder Chloriden anorgan. Säuren, bei einem pH > 7, vorzugsweise von 8,5—10, in Ggw. von Salzen von Metallen, die in verschiedenen Wertigkeitsstufen auftreten u. durch den im W. gel. O₂ zu einer höheren Stufe oxydiert werden können, oder kolloidal gel. Metallen befreit. Dabei werden in W. unl. *Ester* bzw. *Säureamide* gebildet. Die Metallsalze oder kolloidalen Metalle wirken katalyt. in der Richtung, daß die Ester- bzw. Amid-

bldg. gegenüber der Hydrolyse der Säurechloride begünstigt wird. (A. P. 1 928 399 vom 24/10. 1931, ausg. 26/9. 1933.) R. HERBST.

Standard Alcohol Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **Benjamin T. Brooks**, Grunwich, Connecticut, V. St. A., *Herstellung von Äthylalkohol*. Aus KW-stoffölen gewonnenes Crackgas, das neben Äthylen noch höhere Olefine enthält, wird zur Abtrennung der höheren Olefine, komprimiert, abgekühlt u. bzw. oder mit einem höhere Olefine absorbierenden Öl behandelt, worauf das mit Äthylen angereicherte Gas unter Druck u. bei Temp. zwischen 70 u. 100° zwecks Absorption des Äthylens in Schwefelsäure von 90–100% eingeleitet wird. Durch Hydrolyse der Absorptionssäure wird in bekannter Weise A. erhalten. (A. P. 1 919 618 vom 22/8. 1931, ausg. 25/7. 1933.) R. HERBST.

Paul Askenasy und Alfred Heller, Karlsruhe, *Gleichzeitige Erzeugung von Äthylenglykol und Acetaldehyd*. Äthylenchlorid wird in einem Autoklaven bei 160–180° in Ggw. einer so großen Menge W., daß eine ca. 10%ig. Lsg. von Äthylenglykol resultiert, mit einem Carbonat eines Erdalkalimetalles, insbesondere BaCO₃ während einer 60 Min. nicht überdauernden Zeit, vorzugsweise ca. 1/2–3/4 Stde. lang behandelt, wobei ein Teil der Dämpfe kontinuierlich abgelassen, aus diesen der höher sd. Anteil kondensiert u. in den Autoklaven zurückgegeben wird, während der *Acetaldehyd* aus dem flüchtigeren Anteil des Dampfes gewonnen wird. Durch die beschriebene Arbeitsweise wird eine Polymerisation bzw. Verharzung des als Nebenprod. gebildeten Acetaldehyds vermieden. Nach dem Verf. wird eine Ausbeute an *Äthylenglykol* von ca. 75%, an *Acetaldehyd* von ca. 12% der theoret. Mengen erzielt. (A. P. 1 928 240 vom 26/6. 1930, ausg. 26/9. 1933.) R. HERBST.

British Celanese Ltd., London, **Horace Finningley Oxley und Walter Henry Groombridge**, Spondon bei Derby, England, *Verfahren zur Behandlung aliphatischer Säuren*. Essigsäure u. andere aliphat. Carbonsäuren werden zuerst mit einem tiefer als die Säure sd. Lösungsm., wie Ä., das möglichst kein azeotrop. Gemisch mit W. bildet, durch Extraktion u. Entfernung des Extraktionsmittels, wenigstens zum Teil, vorkonz., z. B. auf 60–70% u. anschließend die Konz. durch Entfernung des restlichen W. als azeotrop. Gemisch, z. B. mit *Bzl.*, *Äthylendichlorid*, *Dichloräthylen*, *Trichloräthylen*, *Äthyl-* oder *Butylacetat* vollendet. Das Verf. kann kontinuierlich ausgeführt werden. (E. P. 899 529 vom 7/3. 1932, ausg. 2/11. 1933.) DONAT.

Gesellschaft für Kohlentechnik m. b. H., Deutschland, *Cyanwasserstoffgewinnung*. CNS-Verbb. werden in h., überschüssigen O₂ enthaltenden Verbrennungsgasen verdampft oder es werden Lsgg. schwerflüchtiger CNS-Verbb. in solchen Gasen verstäubt u. das Gasgemenge wird durch eine Oxydationskammer geführt. Es kann mit oder ohne Katalysator- oder Fremdgasgg. bzw. Abwesenheit von Begleitstoffen der CNS-Verbb. gearbeitet werden. (F. P. 752 296 vom 11/3. 1933, ausg. 20/9. 1933. D. Prior. 16/3. 1932.) MAAS.

Wilhelm Pip, Darmstadt, *Verfahren zur thermokatalytischen Herstellung von Blausäure* durch Überleiten von HCONH₂ u. indifferenten Gasen bei erhöhten Temp. über Katalysatoren, dad. gek., 1. daß die inerten Gase, Dämpfe oder Gasdampfgemische auf solche Temp. vorerhitzt werden, daß die Reaktionswärme durch das vorerhitzte inerte Gas geliefert wird, so daß eine Beheizung des Katalysators zur Durchführung der Rk. überflüssig ist. 2. daß die vorerhitzten Gase, Dämpfe oder Gasdampfgemische vor Einführung in den Reaktionsraum mit HCONH₂-Dampf gemischt bzw. beladen werden. (D. R. P. 586 861 Kl. 12 k vom 22/2. 1927, ausg. 27/10. 1933. A. Prior. 20/2. 1926.) MAAS.

Arthur Becket Lamb, Cambridge, *Herstellung von Harnstoff* durch Erhitzen von (NH₄)₂CO₃ in einem Autoklaven in Ggw. von überschüssigem NH₃ bei Temp. von 150–200°, dad. gek., daß der Überschuß wenigstens 100 bis zu 300% der gewichtsmäßigen NH₃-Menge beträgt, die im verwendeten Ausgangsmaterial an CO₂ gebunden ist. — Die Rk.-Mischung soll höchstens 5 Stdn. erhitzt werden. (Hierzu vgl. F. P. 680 128; C. 1932. II. 442.) (N. P. 52 867 vom 26/6. 1929, ausg. 31/7. 1933. A. Prior. 27/6. 1928.) DREWS.

General Aniline Works Inc., New York, übert. von: **Hermann Wagner**, Bad Soden am Taunus und **Herbert Kracker**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Derivaten des 1,4-Dialkoxybenzols*. Man diazotiert 2-Amino-1,4-dimethoxybenzol u. führt die Diazoverb. nach dem Verf. von SANDMEYER in das 2-Chlor-1,4-dimethoxybenzol vom Kp._{17–18} 124–126° über. In gleicher Weise wird aus 2-Amino-5-nitro-1,4-dimethoxybenzol das 2-Chlor-5-nitro-1,4-dimethoxybenzol vom F. 144–145° erhalten.

Letzteres liefert bei der Red. das 2-Chlor-5-amino-1,4-dimethoxybenzol vom F. 118—119° (A. P. 1919580 vom 10/10. 1930, ausg. 25/7. 1933. D. Prior. 11/12. 1923.) NOUVEL.

Ludwig Valik und Irene Valik, Amerika, *Herstellung von aromatischen Alkoholen*. Aromat. KW-stoffe werden mit Alkylenoxyden, denen Luft oder inerte Gase (N₂, CO₂) beigemischt sind, in Ggw. von Kondensationsmitteln (AlCl₃) bei Temp. von 5—55° kondensiert. Die entstehende HCl wird mittels aliphat. oder aromat. Aminen gebunden. Eine vollständige Reinigung des A. erfolgt durch Behandlung mit Mineralölen oder Wachsen, KMnO₄ u. Natriumbisulfit. (E. P. 398 136 vom 23/5. 1933, ausg. 28/9. 1933. A. Prior. 1/6. 1932.) G. KÖNIG.

Kemika dioničko društvo za kemijsku i farmaceutičku industriju, Zagreb, *Stabilisieren kristallisierter organischer Peroxydverbindungen* durch Zusatz von sauer oder neutral reagierenden Stoffen, wie Citronensäure, Weinsäure, Benzoe-Salicylsäure, H₂PO₄ usw. in einer Menge, daß 100 cem Lsg. etwa 4 cem 1/10-n. Lauge zur Neutralisation erfordern. (Jugoslaw. P. 9774 vom 14/11. 1931, aus. 15/2. 1933.) SCHÖNFELD.

Selden Co., Pittsburg, übert. von: **Frank A. Canon**, Crafton, Pa., V. St. A., *Apparat für chemische Umsetzungen*. Für die Umwandlung von Salzen mehrbas. Säuren, wie Ca-Phthalat, in Salze einbas. Säuren, wie Ca-Benzozat, in Ggw. von Ca(OH)₂ u. CaCO₃ wird ein App. vorgeschlagen, der aus einem feststehenden, horizontalen, kon. Teil mit der Spitze nach oben besteht, der ein bei der Rk.-Temp. sd. Bad, z. B. eine bei 437° sd. Hg-Pb-Legierung enthält u. einen Rückflußkondensator für Dämpfe aus diesem Bad besitzt, sowie aus einem geeigneten rotierenden auf dem kon. leicht beweglichen Teil. Mit Hilfe eines trichterförmigen Aufsatzes kann die pulverige Ausgangsmischung zwischen beiden Teilen hindurchgeführt werden. Eine Zeichnung erläutert den App. (A. P. 1 929 624 vom 22/7. 1930, ausg. 10/10. 1933.) DONAT.

Y. Asahina, M. Ishidate, K. Tamura und T. Kihara, Tokyo, *Herstellung von 2,5-Diketocamphancarbonsäure*. 2,5-Diketocamphan wird in Bzl., Toluol- oder Xylol-lsg. bei 100—140° in Ggw. von metall. Na oder K mit CO₂-Gas behandelt. (Japan. P. 102 453 vom 28/10. 1932, aus. 11/10. 1933.) BUCHERT.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus aromatischen Kohlenwasserstoffen*, z. B. von Diphenyl aus Bzl., Dinaphthyl aus Naphthalin, durch Überleiten der Dämpfe bei Temp. oberhalb 700° über Katalysatoren, dad. gek., daß man mit einem Überzug von Glanzkohle versehene saure, unter den Rk.-Bedingungen nicht zum Metall reduzierbare Oxyde solcher Elemente verwendet, die Oxyde mehrere Wertigkeitsstufen bilden können. Es können die Oxyde des Wo, Mo, Mn, Cr, U, Vd verwendet werden. (D. R. P. 586 878 Kl. 12 o vom 11/12. 1930, aus. 27/10. 1933. Zus. zu D. R. P. 584 762; C. 1933. II. 4354.) KINDERMANN.

Imperial Chemical Industries Ltd., London und **Richard Greenhalgh**, Blackley, England, *Herstellung von Diphenylolpropan*. Phenol u. Aceton werden mit 65—75%_{ig}. H₂SO₄ bei 40—50° umgesetzt. Z. B. werden 63 Teile Phenol, 20 Teile Aceton u. 405 Teile 70%_{ig}. H₂SO₄ 6 Stdn. bei 45—50° u. dann 12 Stdn. bei 55—60° gerührt. Man filtriert, wäscht mit W. u. trocknet bei 60°. Es werden 70 Teile 50%_{ig}. Diphenylolpropan erhalten. (E. P. 395 732 vom 21/1. 1932, aus. 17/8. 1933.) NOUVEL.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **John Frei**, Wilmington, V. St. A., *N-Arylierung von α-Naphthylamin*. Man erhitzt 1 Teil α-Naphthylamin (I) u. 1 Teil Anilin in Ggw. von 0,02 Teilen Sulfanilsäure am Rückflußkühler unter gewöhnlichem Druck, wobei NH₃ entweicht. Der Kp. der Mischung steigt innerhalb 20 Stdn. auf 230—235°. Durch Vakuumdest. erhält man N-Phenyl-α-naphthylamin. In gleicher Weise entstehen N-o-, N-m- u. N-p-Tolyl-α-naphthylamin aus I u. o-, m- oder p-Toluidin. Als Katalysator ist auch HCl geeignet. (Hierzu vgl. das Ref. über A. P. 1840576; C. 1932. I. 3499.) (A. P. 1 921 076 vom 12/5. 1927, aus. 8/8. 1933.) NOUVEL.

I. Fukushima, Kyoto, **H. Nishio**, Hyogo-ken, und **Y. Takamatsu**, Kyoto, *Verfahren zum Lösen von Protein*. Protein wird mit W., Oxyden oder Hydroxyden von Erdalkalien u. Oxyden oder Hydroxyden oder Salzen von Cu, Ni oder anderen Schwermetallsalzen verknüpft. (Japan. P. 102 614 vom 18/6. 1932, aus. 23/10. 1933.) BUCHE.

X. Färberei. Farben. Druckerei.

H. Uihlein, *Billiger Färben — billiger Heizen*. Wärmewirtschaftliche Berechnungen über den Dampfverbrauch beim Färben mit substantiven u. Indanthrenfarben u. im Zeugdruck. (Arch. Wärmewirtsch. Dampfesselwes. 14. 293—96. Nov. 1933.) FRIEDE.

Lloyd W. Davis, *Moderne Theorien über sulfonierte Öle*. Vf. definiert „sulfonierte Öle“ als halbgesätt. Schwefelsäureester der Fettsäuren, die mit irgendeinem Alkali zum entsprechenden Alkalisalz abgestumpft sind. Zweck der Sulfonierung ist der, die Öle besser emulgierbar oder emulgierend u. besser netzfähig zu machen. Von den natürlichen Fetten sind nur solche brauchbar, die Hydroxylgruppen oder Äthylen-doppelbindungen enthalten; die hochungesätt. Fette, wie Leinöl oder Fischöl sind unbrauchbar, da sie zu schnell oxydieren u. nachdunkeln. Sulfoniert wird mit H₂SO₄, SO₂HCl u. SO₃. Prakt. wird die Rk. zwischen Säure u. Fetten durch viele Nebenrkk. u. durch Erreichung eines Gleichgewichtszustandes kompliziert. Der Anteil an Schwefelsäureester ist maßgebend für die Dispersion in wss. Emulsionen, aber für andere Zwecke sind die Prodd. der Nebenrkk. nicht unerwünscht; man sulfoniert daher durchweg mit Säureüberschuß. Außer bei Talgprodd. ist vor der Neutralisation der überschüssigen Säure eine Wäsche von nöten. Um den Ester stabil zu machen, ist Neutralisation mit Alkali nötig, die z. B. bei *Monopoleiseife* bis zur vollen Neutralisation der Fettsäure geht. Festigkeit gegen hartes W. erzielt man durch Einführung möglichst vieler SO₃-Gruppen. Ebenso ist ein geringer Geh. an Gesamtalkali der Bldg. l. Ca- u. Mg-Seifen günstig. Dem gleichen Zwecke dient die Blockierung der OH-Gruppe der Fettsäuren durch Einführung von Ester- oder Amidogruppen (so z. B. *Igepon T*). Prodd. von äußerster Kalkbeständigkeit sind durch Herst. echter Sulfosäuren, z. B. von Oleinsäure, erhalten worden. Die *Gardinole* u. *Brillantavirole* leiten sich von hohen Fettalkoholen ab, die durch katalyt. Red. aus Fettsäuren erhalten werden. Zu hohe Sulfonierung macht die Öle für textile Zwecke unbrauchbar, da das nichtveresterte Öl für die Weichheit der Faser nötig ist; auch beim Souplieren der Seide ist ein gewisser Geh. an unverestertem Fett nötig, um die Quellung des Bastes zu bewirken. (Amer. Dyestuff Reporter 22. 634—37. 23/11. 1933.)

FRIEDEMANN.

A. J. Hall, *Netzmittel und neuzeitliche Mercerisationsmethoden*. An Hand der Patentliteratur werden die Netzmittel besprochen, die den Mercerisationsprozeß erleichtern, hauptsächlich diejenigen auf Phenolbasis, so die *Mercerol*-Marken von SANDOZ, ferner Prodd. vom *Pinacontyp*, rohe Acetonöle (*Ketol*) in Verbindung mit Phenolen, *Cyclohexanole*, *Butyl-* u. *Benzylalkohole* u. *Butylenglykolmonomethyläther* in Verbindung mit dem Schwefelsäureester des *n-Amylalkohols* (I. G.). (Amer. Dyestuff Reporter 22. 623—26. 628. 23/10. 1933.)

FRIEDEMANN.

Maurice Déribéré, *Der r_H und die Färberei*. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt 11. 729—73. 1933.)

KRÜGER.

S. M. Neale und W. A. Stringfellow, *Absorption substantiver Farbstoffe durch Cellulose*. Gekürzte Wiedergabe der C. 1933. II. 1253 ref. Arbeit. (Dyer Calico Printer, Bleacher, Finisher Text. Rev. 70. 22—23. 1933.)

SCHÖNFELD.

Paul Poular, *Das Abziehen und Färben der Celluloseacetatseide*. Allgemeine Übersicht über die physikal. Eig. der Acetatseide. Das Abziehen zu dunkler oder verfärbter Partien: Hydrosulfit ist wenig geeignet; Vf. empfiehlt folgende Abziehbäder, Zusätze immer je Liter: 20 g Seife bei 80°; 5 ccm Eau de Javelle 28/30° u. 1 ccm Ameisensäure oder Eisessig bei 15—20°; 2 g akt. Kohle u. 5 g Seife bei 80—85°; 2 g KMnO₄ u. 2 g MgSO₄ in der Kälte. Das Färben: Vf. geht auf die folgenden Gruppen von Acetatfarbstoffen ein: *Acétoquinone* (KUHLMANN); *Cibacète* (CIBA); *Celliton* (I. G.); *Dispersol*, *Durandol* (BRITISH DYESTUFF CORP.); *Acèle* (DU PONT DE NEMOURS); *Artisile* (SANDOZ); *Setacyl* (GEIGY); *Acétate* (SAINT DENIS) u. *Acétamine* (SAINT-CLAIR DU RHÔNE). Zum Schluß empfiehlt Vf. eine Anzahl prakt. bewährter *Celliton-* u. *Cibacel-Farbstoffe*. (Ind. textile 50. 570—73. Okt. 1933.)

FRIEDEMANN.

V. Druhen, *Das Färben von Wirkwaren*. Allgemeines über das Färben von Wirkwaren aus Baumwolle, Wolle, Seide, Kunstseide u. von Mischgewirken aller Art. Schwierigkeiten durch Unregelmäßigkeiten in den Garnen, besonders durch geringwertige Baumwollgarne. (Ind. textile 50. 576—77. Okt. 1933.)

FRIEDEMANN.

L. I. Gilman, *Färben von Pelzen mittels substantiver und saurer Farbstoffe*. Vorschläge für einen vollständigen oder teilweisen Ersatz der *Ursolpelzfarbstoffe* durch substantive u. saure Farbstoffe russ. Ursprungs. (Anilinfarben-Ind. [russ.: Anilino-krassotschnaja Promyschlenost] 3. 77—79. 1933.)

BERSIN.

S. W. Chludow und K. P. Ssolowow, *Zur Wetterechtlichkeit einiger Naphthole*. An Hand tabellar. zusammengestellter Ergebnisse über die Prüfung von 18 Naphthol-AS-Farbstoffen wird auf die geringe Wetterechtlichkeit (Typ III—IV der deutschen Echtheitskommission) dieser Ausfärbungen hingewiesen. (Anilinfarben-Ind. [russ.: Anilino-krassotschnaja Promyschlenost] 3. 22—27. 1933.)

BERSIN.

A. Vila, *Studium der Bleiweißersatzmittel*. (Rech. et Invent. 1933. 258—83. Sept./Okt. 1933.) SCHEIFELE.

H. J. Wolfe, *Trockenstoffe für Druckfarben*. Pastenförmige Trockner, Japantrockner, konzentrierte oder Öltrockner u. Kobalttrockner. (Paint Colour Oil Varnish Ink Laquer Manuf. 3. 287—90. Okt. 1933.) SCHEIFELE.

R. Berthold, *Neue Ergebnisse der Gemäldeprüfung mit Röntgenstrahlen*. Es werden — unter Auslassung der Erörterung method. oder apparativer Fragen — einige besonders schöne u. interessante Fälle besprochen. (Abbildungen.) (Ergebn. techn. Röntgenkunde 3. 175—82. 1933. Berlin.) SKALIKS.

K. Würth, *Einwirkung von Röntgenstrahlen auf Bildschichten*. An Bildern alter Meister, die röntgenograph. untersucht worden waren, traten nach Ablauf einiger Jahre Veränderungen (Risse u. Sprünge verbunden mit Schrumfungerscheinungen) auf, die sich vorläufig noch nicht erklären lassen. (Chemiker-Ztg. 57. 893—94. 11/11. 1933. Leverkusen-Schlebusch, Mal- u. anstrichtechn. Vers.-Anst.) LESZYNSKI.

R. O. Hall, *Die Prüfung der Echtheitseigenschaften gefärbter Gewebe. Ein neues Instrument zur Bestimmung der Echtheitseigenschaften gefärbter Textilstoffe gegen Licht*. Inhaltgleich mit der C. 1933. II. 1769 ref. Arbeit des Vf. (Canad. Text. J. 50. Nr. 21. 27—29. 20/10. 1933.) FRIEDEMANN.

Chester W. Meyers, *Schnellmethode zur Bestimmung der „Mischbarkeit“ von Rohseide*. Rohseiden verschiedener Herkunft in einem Gewebe oder Gewirk verarbeitet, können zu Farbstreifigkeit Anlaß geben. Neben Titer u. Eigenfarbe ist die Farbstoffaufnahme zu prüfen. Vf. verfährt so, daß er Muster von 14 den. ($\pm 0,25$ den.) in einer Lsg. eines, am besten sauren, Farbstoffs von 0,01% ausfärbt. Je besser die Seide anfärbt, um so mehr Farbstoff entzieht sie der Färbelsg. Das gebrauchte Bad wird mit Standardlsgg. verglichen, die durch Verdünnung der Stammlsg. von 100% bis hinunter zu 10% der Stammstärke eingestellt sind. Muster, bei denen das erschöpfte Bad gleich dunkel ist, können ohne weiteres zusammen gefärbt werden. (Amer. Dyestuff Reporter 22. 644—45. 23/11. 1933.) FRIEDEMANN.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, Fred Scholefield und Walter Francis Anthony Ermen, Manchester, und **William Todd**, Blackley, Manchester, England, *Netzmittel*. Als solches kann eine Mischung aus x Teilen eines Prod. gemäß E. P. 274611 (C. 1927. II. 2573) oder E. P. 311885 (C. 1929. II. 1596), y Teilen von handelsüblichem Kienöl oder Terpeneol oder eines ähnlichen Terpenalkohols u. z Teilen W. verwendet werden, wobei $x + y + z = 100$ u. x u. y einer Zahl zwischen 40 u. 55 u. z einer solchen zwischen 9 u. 18 entsprechen. (E. P. 399 537 vom 1/4. 1932, ausg. 2/11. 1933.) R. HERBST.

K. Yamada, Yokohama, *Reservepaste zum Heißfärben*. Casein wird in Essigsäure gel., die Lsg. wird mit Reiskleister versetzt u. die entstandene Paste mit Chlorzink gemischt. (Japan. P. 102 604 vom 26/1. 1932, ausg. 23/10. 1933.) BUCHERT.

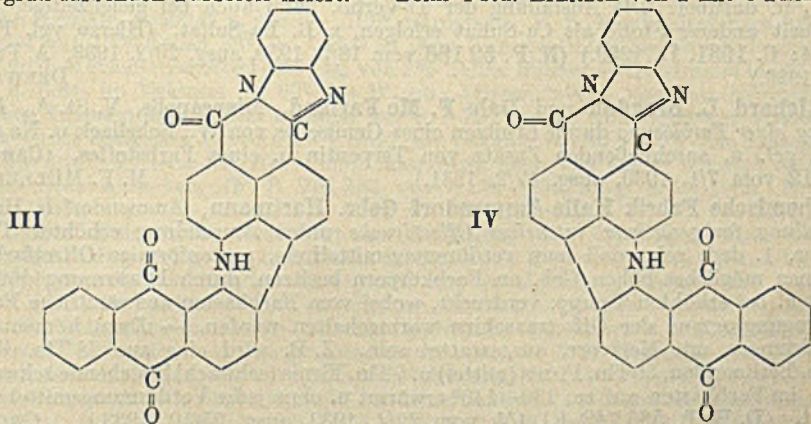
Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Verfahren zum Färben von Pelzen*, dad. gek., daß man Farbstoffe verwendet, die Metall in komplexer Bindung enthalten. Genannt sind *Mono-* u. *Polymetalverbb.* von *Mono-* u. *Polyazofarbstoffen*, z. B. die Cr-, Cu-, Ni-, Co-, Ti-, V-, Mn- u. Fe-Verbb., ferner *Cr-Verbb.* von *Anthrachinonderivv.* Zweckmäßig werden die Pelze vor dem Färben mit Mitteln behandelt, welche die Hautteile gegen höhere Temp. schützen, wie Chromalaun, Alkalibichromat, Chromsulfat u. bas. Lsgg. von Chromoxydsalzen. Ferner ist es vorteilhaft, die Pelze noch weiter mit Mitteln vorzubehandeln, welche die Aufnahmefähigkeit der Haare für Farbstoffe erhöhen u. egalisierend wirken, wie Alkalihypohalogenite oder Phosphate. Die Färbungen sind sehr reib- u. lichtecht. (Schwz. P. 161 814 vom 2/6. 1932, ausg. 1/8. 1933.) SCHMALZ.

Alfred Rieche, Erlangen, *Verfahren zur Darstellung von 2-[2'-Oxy-1'-naphthyl]-benzoesäure*, dad. gek., daß man 1,8-Phthaloxyl-2-naphthol mit Alkalihydroxyden in alkoh. Lsg. behandelt. — Z. B. wird 1 Teil 1,8-Phthaloxyl-2-naphthol mit 70 Teilen 30%ig. methylalkoh. KOH 5 Stdn. gekocht. Beim Ansäuern erhält man 0,7 Teile 2-[2'-Oxy-1'-naphthyl]-benzoesäure. Diese geht sofort in ihr Lacton über (goldgelbe Nadeln, F. aus Eg. 220°), das sich in konz. H₂SO₄ mit orangeroter Farbe löst. Sie gibt mit Dimethylsulfat den *Methoxynaphthylbenzoesäuremethylester* (F. 158°) u. mit Eg. das *Acetoxynaphthylbenzoesäureessigsäureanhydrid* der Formel C₂₁H₁₆O₅ (F. aus A. 187°). Die Prodd. dienen zur Herst. von *Farbstoffen*. (D. R. P. 584 859 Kl. 12q vom 12/7. 1932, ausg. 26/9. 1933.) NOUVEL.

Dow Chemical Co., übert. von: Ernest F. Grether, Midland, Mich., V. St. A., *Arylide von Oxynaphthoesäuren*. Diese Ausgangsstoffe für Azofarbstoffe werden aus freien *o*-Oxynaphthoesäuren, wie 1,2- oder 2,3-Oxynaphthoesäure oder ihren Chloriden, durch Kondensation mit 3-Halogen-4-phenoxyanilin, z. B. 3-Chlor- oder 3-Brom-4-phenoxyanilin mit Hilfe von PCl_3 , PCl_5 , POCl_3 oder SOCl_2 , gegebenenfalls in Ggw. eines Lösungsm., wie Toluol, Xylol, hergestellt. Z. B. werden äquimol. Mengen 2,3-Oxynaphthoesäure u. 3-Chlor-4-phenoxyanilin mit PCl_3 durch 3–5-std. Erhitzen unter Rückfluß in Ggw. von Toluol kondensiert. Durch übliches Aufarbeiten wird 2,3-Oxynaphthoesäure-3'-chlor-4'-phenoxyanilid als fast weißes, feines Pulver vom F. 210–212° erhalten. (A. P. 1 925 801 vom 2/2. 1931, ausg. 5/9. 1933.) DONAT.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und Frank Lodge, Blackley, Manchester, *Herstellung von Anthrachinonderivaten*. Zur Herst. von N-substituierten 1-Amino-2-sulfoanthrachinonen behandelt man 1-Halogen-2-sulfoanthrachinone, die keine weiteren SO_3H -Gruppen enthalten, mit einem Amin in An- oder Abwesenheit von Cu-Katalysatoren. — Eine Lsg. des Na-Salzes der 1-Chloranthrachinon-2-sulfonsäure in W. erhitzt man mit Methylamin u. Cu-Bronze 3 Std. unter Rühren auf 40 bis 45°, filtrierte u. versetzt mit HCl; das erhaltene Hydrochlorid zers. man mit verd. wss. Alkali u. fällt mit NaCl das Na-Salz der 1-Methylaminoanthrachinon-2-sulfonsäure, blaurotes bis violettes Pulver, ll. in k. W. in H_2SO_4 gelbbraun. 1,4-Brom-1-chloranthrachinon-2-sulfonsäure gibt mit *p*-Toluidin in analoger Weise das Na-Salz der 1,4-Di-*p*-toluidinoanthrachinon-2-sulfonsäure, dunkles blaugrünes Pulver, in CH_3OH grün, in H_2SO_4 graubraun l., fast unl. in k. W., es färbt Wolle aus schwach saurem Bade dunkelgrün. In ähnlicher Weise erhält man 1-Anilinoanthrachinon-2-sulfonsäure aus 1-Chloranthrachinon-2-sulfonsäure u. Anilin. (E. P. 399 528 vom 4/3. 1932, ausg. 2/11. 1933.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe*. 4- α -Anthrachinonylaminoaphthalin-1,8-dicarbon säureimide oder 4- α -Anthrachinonylamino-1,8-naphthoylenarylimidazole oder Mischungen dieser Imidazole erhitzt man mit Ätzalkalien. Die Ausgangsstoffe erhält man aus 4-Halogen-1,8-naphthalindicarbonsäureanhydrid u. einem α -Aminoanthrachinon u. darauffolgende Einw. eines primärenamins oder o-Diamins. — 4-Brom-naphthalsäureanhydrid (I) kondensiert man mit α -Aminoanthrachinon (II) in Nitrobenzol, das erhaltene Prod., rotbraune Krystalle aus Chlornaphthalin, F. etwa 400°, gibt beim Erhitzen mit o-Phenylendiamin auf 230° eine Verb., rotbraune Krystalle, die nach dem Entfernen des überschüssigen o-Phenylendiamins bei etwa 373° schm. u. beim Verschmelzen mit KOH einen Baumwolle aus der Küpe grün färbenden Farbstoff liefert. Das Kondensationsprod. aus I u. II gibt beim Kochen mit Anilin ein rotbraunes Prod., das nach dem Verschmelzen mit KOH bei 230° einen Baumwolle aus der Küpe blaugrün färbenden Farbstoff liefert. — Beim 4-std. Erhitzen von I mit o-Phenyl-



diamin in Eg. entsteht Brom-1',8'-naphthoylenbenzimidazol, F. 241–243° in 90% der Theorie. Kondensiert man diese Verb. mit II in Nitrobenzol, so erhält man eine Verb., F. 367–368°, die beim Verschmelzen mit KOH bei 230–240° den gleichen grünen Farbstoff liefert. — Durch Krystallisieren aus Chlorbenzol kann man das Brom-1',8'-

naphthoylenbenzimidazol in zwei Isomere trennen, von denen die in Chlorbenzol leichter l. bei 223° u. die wl. bei 283° schm. Durch Kondensation der bei 223° schm. Verb. mit II entsteht eine rotbraun krystallisierende Verb., F. 380°, die beim Verschmelzen mit KOH u. A. einen grünen *Farbstoff III*, Nadeln aus Nitrobenzol, F. 342—343°, gibt. Durch Kondensation des Bromnaphthoylenbenzimidazols vom F. 283° mit II erhält man eine rotbraun krystallisierende Verb., F. etwa 400°, beim Verschmelzen mit KOH u. A. erhält man einen gelbgrün färbenden *Küpenfarbstoff IV*, Nadeln aus Nitrobenzol, F. 363°. I gibt beim Kochen mit *p*-Chlor-*o*-phenyldiamin in Eg. *4'*-Brom-*1'*,*8'*-naphthoylenchlor-*4*-benzimidazol, gelbe Krystalle, F. 230°; durch Kondensation mit II erhält man eine Verb., braune Nadeln, die beim Verschmelzen mit KOH einen Baumwolle dunkelgrün färbenden Küpenfarbstoff liefert. Beim Erhitzen von I mit dem Hydrochlorid des *o,o'*-Diaminobenzidins in Eg. u. wasserfreiem Na-Acetat erhält man *Di*-(*4'*-brom-*1'*,*8'*-naphthoylenbenzimidazol), rotbraunes Pulver, F. über 360°; durch Kondensation mit II erhält man eine Verb., die mit KOH u. A. beim Erhitzen einen Baumwolle gelbgrün färbenden Küpenfarbstoff liefert. Kondensiert man die Verb. aus I u. II mit *Monomethylamin* u. verschmilzt das Prod. mit KOH u. A., so entsteht ein Baumwolle grau olive färbender Küpenfarbstoff. (E. P. 399 724 vom 27/3. 1933, ausg. 2/11. 1933. D. Prior. 26/3. 1932. F. P. 753 185 vom 27/3. 1933, ausg. 9/10. 1933. D. Prior. 26/3. 1932.) FRANZ.

Peter Spence & Sons Ltd., Manchester, Lancaster, England, *Verfahren zur Herstellung fein verteilten und wasserfreien Calciumsulfates als Farbe* oder Farbenbestandteil, gek. durch die Verwendung eines Ca-Sulfates, das durch Mischung krystallwasserhaltiger CaSO₄ mit mehr oder weniger konz. H₂SO₄ u. Innehaltung einer solchen Konz. der H₂SO₄, daß weder das spezif. Gewicht der H₂SO₄ nach Aufnahme des gesamten Hydratwassers nicht unter 1,3 sinkt, noch eine Lsg. des CaSO₄ bzw. eine Bldg. von l. saurem CaSO₄ bei der Reaktionstemp. eintritt, entsteht. — 100 Teile zerkleinertes oder pulverisiertes wasserhaltiges CaSO₄ werden mit 30 Teilen H₂SO₄ (D.₁₆ 1,7) innig gemischt u. auf 140° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Mischung mit W. verd., ausgewaschen, bis sie säurefrei ist, u. getrocknet oder getrocknet u. calciniert. Vgl. F. P. 676 640; C. 1930. I. 2942. (D. R. P. 586 007 Kl. 22 f vom 14/6. 1929, ausg. 14/10. 1933. E. Prior. 14/6. 1928.) M. F. MÜLLER.

Titanium Pigment Co., Inc., New York, *Herstellung von komplexen Titanpigmenten*, welche Calciumsulfat enthalten, dad. gek., daß man Ti-Verbb. auf rundliche, äußerst fein verteilte Partikelchen von die Struktur des Anhydrits aufweisendem Ca-Sulfat ausfällt, worauf das ausgefällte Prod. gewaschen u. bei 1200—1500° geglüht wird, aber ohne Zusatz von Neutralisations- u. Sinterungsmitteln vor oder während des Glühens. — Das Ca-Sulfat wird hergestellt durch Mischen einer Ca-Verb., z. B. Kalk, Kalkhydrat oder Ca-Carbonat, mit Schwefelsäure mit einem Geh. von 78% H₂SO₄ u. darüber. Die Ausfällung der Ti-Verbb. kann auch bei gleichzeitiger Anwesenheit anderer Stoffe als Ca-Sulfat erfolgen, z. B. Ba-Sulfat. (Hierzu vgl. F. P. 704044; C. 1931. II. 1200.) (N. P. 52 186 vom 18/9. 1930, ausg. 20/2. 1933. A. Prior. 24/9. 1929.) DREWS.

Richard L. Bragdon und Dale F. Mc Farland, Minneapolis, V. St. A., *Herstellung einer Farblösung* durch Erhitzen eines Gemisches von W., Schellack u. Na₂CO₃ in W. gel. u. anschließenden Zusatz von Terpentin u. eines Farbstoffes. (Can. P. 308 612 vom 7/1. 1930, ausg. 17/2. 1931.) M. F. MÜLLER.

Chemische Fabrik Halle-Ammendorf Gebr. Hartmann, Ammendorf b. Halle, *Herstellung farbgesättigter intensiver Offsetdrucke* unter Anwendung erhöhter Temperatur, 1. dad. gek., daß man verdünnungsmittelfreie, pastenförmige Offsetfarben, die einen möglichst hohen Geh. an Farbkörpern besitzen, durch Erwärmung dünnfl. macht u. bei erhöhten Temp. verdrukt, wobei vom Farbkasten aus sämtliche Farbübertragungsorgane der Offsetmaschine warmgehalten werden. — Dazu können die Einrichtungen mit Heizvorr. ausgestattet sein. Z. B. wird eine aus 28 Tln. Ruß, 15 Tln. Berlinerblau, 50 Tln. Firnis (mittel) u. 7 Tln. Firnis (schwach) bestehende schwarze Farbe im Farbkasten auf ca. 130—140° erwärmt u. ohne jedes Verdünnungsmittel verdrukt. (D. R. P. 586 742 Kl. 15k vom 22/4. 1932, ausg. 25/10. 1933.) GROTE.

Ed. Justin-Mueller, Les bleus dérivés du cyanogène. Bleu de Prusse, bleu de Turnbull, bleu soluble, bleus à l'étain. Paris: A.-L. Stoffel 1933. (77 S.) 8°.

XI. Harze. Lacke. Firnis. Plastische Massen.

Allgemeine Elektrizitäts-Ges., Berlin, *Herstellung von Kunstharzen*, dad. gek., daß *mehrwertige Alkohole* mit den Spaltungsprod. kondensiert werden, die bei der oxydativen Spaltung von *Naphthalin*, ohne daß Phthalsäure isoliert wird, entstehen. — Als Katalysatoren für die oxydative Spaltung benutzt man *S-Chlorür* oder auch PCl_5 . Bei der Verwendung des letzteren entstehen während der Rk. Phosphorsäureester, die weich machend auf das Endprod. wirken. Die Spaltung selbst wird z. B. mit einem Gemisch von Dichromat u. Salzsäure vorgenommen. — Beispiel: 10 g PCl_5 werden in 100 g Glycerin gel. Hierzu gibt man 200 g Naphthalin u. in der Kälte langsam unter Umrühren 75 g konz. Schwefelsäure. Die Temp. wird langsam auf ca. 120° gebracht. Nach 4 Stdn. ist die Bldg. des Kunstharzes vollendet u. man kann es in einer Mischung gleicher Teile A. u. Aceton lösen. Mit Hilfe von Druck u. Hitze erfolgt die Härtung in üblicher Weise. (N. P. 52 550 vom 10/11. 1931, ausg. 22/5. 1933.) DREWS.

Plastix Corp., übert. von: **Joseph V. Meigs**, Jersey City, V. St. A., *Herstellung von Harzen aus Kohlehydraten*. Die nach dem Verf. des A. P. 1 593 342 (C. 1926. II. 1595) oder des A. P. 1 868 215 (C. 1933. I. 321) aus *Kohlehydraten* u. *Phenolen* erhältlichen *Harze* werden für sich oder in Ggw. von hochsd. Lösungsmm. 1—3 Stdn. auf 240—270° erhitzt, wodurch sie widerstandsfähiger gegen NH_3 werden. Die Härtung erfolgt alsdann mit *Hexamethylentetramin* oder *Anhydroformaldehydanilin* in Form eines *Lackes* oder einer *Preßmischung* gemäß dem Verf. des A. P. 1 868 216; C. 1933. I. 321. (A. P. 1 923 321 vom 15/1. 1927, ausg. 22/8. 1933.) NOUVEL.

Herbert Hönel, Wien, *Verfahren zur Herstellung härtpbarer hochmolekularer Kondensationsprodukte* bei Anwendung von erhöhten Temp. u. unter Verwendung der im D. R. P. 563 876 u. 565 413 genannten annähernd neutralen Stoffe einerseits u. der dort genannten härtpbaren Phenolformaldehydkondensationsprod. andererseits, dad. gek., daß die Mengen der annähernd neutralen Stoffe niedriger als beim Verf. des Hauptpatents bzw. Zusatzpatents, aber noch im Überschuß gewählt werden u. die Rk. in einem Stadium abgebrochen wird, in dem die Rk.-Prodd. noch l. sind. — Z. B. erhitzt man ein alkal. kondensiertes zähfl. Prod. aus 50 g *Thymol* u. 70 g 30%ig. CH_2O mit 500 g *Holzölleinstandöl* bis 160°. Man erhält ein hochviscoses Öl, das bei 1-std. Erhitzen auf 160—200° zu einem zähen Film gehärtet wird. Ähnliche Ergebnisse erhält man aus CH_2O -Kondensationsprod. des *o-Kresols* mit *Trikresylphosphat*, des *Butylphenols* mit *Phthalsäureeinstandöl*, des *o-Kresols* mit *Trikresylphosphat*, des *Butylphenols* mit *Stearinpechholzkondensationsprod.* sowie aus dem Kondensationsprod. aus *o-Kresol* u. *Methyläthylketon* mit *Phthalsäurestearinsäureglycerinester*. (D. R. P. 584 858 Kl. 12 q vom 23/4. 1929, ausg. 27/9. 1933. Zus. zu D. R. P. 563 876; C. 1933. I. 1694.) NOUV.

Dr. F. Raschig G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung von Resitolen*. 1 Mol. Phenol wird mit mehr als 1,5 Moll. CH_2O kondensiert. Dann wird bei großer Oberfläche langsam gehärtet u. bei 80—100° getrocknet. Z. B. kondensiert man 940 Teile *Phenol* mit 1000 Teilen 30%ig. CH_2O in Ggw. von 14 Teilen *Hexamethylentetramin*, gibt zu dem erhaltenen *Resol* eine Lsg. von 230 Teilen *Hexamethylentetramin* in 230 Teilen W. u. dest. im Vakuum bis 60° das W. ab. Darauf breitet man das Harzpulver in flachen Pfannen aus, erhitzt so lange bei 60—70°, bis der *Resitol*zustand erreicht ist, u. trocknet nach dem Pulvern 1—2 Stdn. im Vakuum bei 70—100°. Die Formgebung erfolgt durch Pressen bei 160—180°. Man kann auch von einem *Novolak* statt von einem *Resol* ausgehen. (F. P. 751 161 vom 21/2. 1933, ausg. 28/8. 1933. D. Prior. 27/2. 1932.) NOUVEL.

Isidor Feinmann, Braunschweig, *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten*. Man zerlegt die in üblicher Weise, sei es in saurem, neutralem oder alkal. Medium gewonnenen Kondensationsprod. aus Aldehyden u. Phenol oder Harnstoff durch Behandeln mit reinem W. in Gruppen, die sich durch ihre verschiedene Affinität zum W. unterscheiden, u. setzt aus diesen Gruppen das Endprod. zusammen, aber in anderem Verhältnis, als im Ausgangsprod. vorhanden. — Z. B. vermischt man 100 (Teile) eines h. Kondensationsprod., das man aus 40 Harnstoff u. 110 30%ig. CH_2O in bekannter Weise hergestellt hat, mit 25 dest. W., u. läßt abkühlen. Es bilden sich zwei Schichten, von denen die untere die Gruppe A mit 65,75 Teilen darstellt. Die obere Schicht gleich 59,25 Teilen wird mit 59,25 Teilen W. vermischt, wobei sich unter Gruppe B mit 6,6 Teilen abscheidet, oben Gruppe C mit 111,9 Teilen. Zur Herst. des Endprod. vermischt man 65,75 A, 5,25 B u. 11,25 C. Aus dem so erhaltenen Prod. kann man klare, nicht springende Gußstücke herstellen, die man aus dem Anfangsprod. nicht gewinnen

kann. (E. P. 397 909 vom 2/3. 1932, ausg. 28/9. 1933 u. F. P. 752 431 vom 31/1. 1933, ausg. 22/9. 1933. E. Prior. 2/3. 1932.) SARRE.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Verfahren zur Herstellung farbiger Phenol-Aldehyd-Harzmassen durch Zusatz von organ. Farbstoffen zu den Massen, gek. durch die Verwendung von indigoiden oder anthrachinoiden Küpenfarbstoffen. — Die Farbstoffe werden den Harzen in gelöstem oder festem Zustande beigegeben. Auch kann man den Farbstoff mit Phenol zusammenschmelzen u. diese Schmelze mit CH₂O kondensieren. Als Farbstoff verwendet man z. B. *Bis-1,2-naphthothiophenindigo* oder *2-Thionaphthen-2'-acenaphthenindigo*. (D. R. P. 585 961 Kl. 39b vom 23/6. 1931, ausg. 13/10. 1933. Schwz. Prior. 19/6. 1931.) SARRE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Kitt-, Überzugs- und Aufstrichmassen aus Phenolaldehydharzen, dad. gek., daß man zu einer Phenolaldehydmasse, die gerade so weit kondensiert ist, daß sie sich in fl. Zustand befindet, in der Kälte kondensierend wirkende neutrale Metalloxyde oder arom. Sulfochlorido oder neutrale Salze, z. B. neutrale alkylschwefelsaure Salze, zusetzt. — Den neutralen Verb. setzt man gegebenenfalls außerdem noch säurefeste Füllstoffe bzw. wärmeleitende u. säurefeste Füllstoffe zu. — Beispiel: 100 Teile Kittmehl, bestehend aus 70% Quarzmehl, 20% Kieselsinter u. 10% p-Toluolsulfochlorid werden mit 25—30 ccm fl. Phenolaldehydkunstmasse ausgerührt. Die Mischung ergibt eine gut verarbeitbare Kitt- u. Spachtelmasse. — Ersetzt man in diesem Beispiel das p-Toluolsulfochlorid durch o-Toluolsulfochlorid u. rührt man mit 75—85 ccm fl. Phenolaldehydkunstmasse aus, so erhält man einen dünnen, als säurefesten Überzug geeigneten Brei. (N. P. 52 058 vom 2/6. 1931, ausg. 23/1. 1933. D. Prior. 7/6. 1930.) DREWS.

Bakelite Ges. m. b. H., Berlin (Erfinder: Fritz Seebach, Erkner b. Berlin), Verfahren zur Herstellung von plastischen Massen, 1. dad. gek., daß man in fetten Ölen gel. Novolake durch Zusatz von Härtungsmitteln in härtbare Harze überführt. — 2. dad. gek., daß man die in den Ölen gel. Novolake in Harze im B-Zustand überführt. — 3. dad. gek., daß man mehr Härtungsmittel verwendet, als zur Überführung der Novolake in härtbare Harze an sich nötig ist. — Z. B. erhitzt man 50 kg eines Novolaks u. 50 kg Lackleinöl zusammen so weit, auf etwa 300°, bis eine Spur von Phenol bzw. Kresol sich verflüchtigt. Nach Abkühlen auf 100° setzt man 3 kg Hexamethylentetramin zu u. erwärmt nochmals auf 130—150°. Die M. ist bei gewöhnlicher Temp. fest u. härtet bei 120° in einem Tage aus. Als Öle kann man auch Holzöl, Perillaöl, Sonnenblumenöl, Ständöl usw., u. als Härtungsmittel auch Furfurol oder Chinon verwenden. (D. R. P. 587 576 Kl. 39b vom 26/11. 1929, ausg. 4/11. 1933.) SARRE.

Bakelite Corp., New York, Herstellung von formbaren Massen bzw. von geformten Gegenständen, die körnige Füllstoffe u. harzartige Bindemittel, z. B. Phenolaldehydharze, enthalten, dad. gek., daß man einen Teil des harzartigen Bindemittels in fl. oder gel. Form verwendet, während der übrige Teil des Bindemittels in pulverisierter Form zugesetzt wird, worauf die M. getrocknet, kalt geformt u. durch Erhitzen gehärtet wird. — Man verwendet soviel fl. oder gel. Harz, bis der Füllstoff befeuchtet ist bzw. einen Überzug erhalten hat. (Hierzu vgl. F. P. 695 699; C. 1931. I. 1531.) (N. P. 52 473 vom 4/4. 1930, ausg. 24/4. 1933.) DREWS.

Bakelite G. m. b. H., Berlin, übert. von: Otto Single, Feuerbach, Herstellung von Formstücken. Mehrfarbige Reliefs enthaltende Formstücke, z. B. für Aschbecher, Pfeifenköpfe, Lichtschirme u. dgl. aus Kunstharzen, insbesondere Bakelit erhält man durch gleichzeitiges Verpressen von verschiedenen gefärbten Massen, die in einer Form scharf voneinander getrennt angeordnet werden. (E. P. 390 212 vom 2/10. 1931, ausg. 27/4. 1933. D. Prior. 6/10. 1930.) ENGEROFF.

Gvozden Blagojević, Jugoslawien, Massen für Schultafeln. Galalith wird 24 Std. mit Glycerin bei 40—60° erwärmt. Mittels Ag-Lsg. lassen sich dann auf den Galalith Striche ziehen. (Jugoslaw. P. 9553 vom 5/1. 1932, ausg. 1/2. 1933.) SCHÖNFELD.

Aktiebolaget Reno-Kragar, Stockholm, Verfahren zum Lackieren von gestärktem und geglättetem Leinen. Da der Lacküberzug schlecht eindringt, wird das Leinestück von der Rückseite mit einer geeigneten Vorr. evakuiert u. dann der Lack mit hohem Druck aufgespritzt. (E. P. 396 653 vom 7/3. 1933, Auszug veröff. 31/8. 1933. Schwed. Prior. 6/10. 1932.) BRAUNS.

Louis F. Rahm, Plastic molding, an introduction to the materials, equipment and methods used in the fabrication of plastic products. New York: Mac Graw-Hill 1933. (256 S.) 8°. 3.00.

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

L. Grand, *Herstellung von Isoliermaterialien auf der Basis von Kautschuk*. Die einzelnen Phasen der Herst. bis zum Schleifen u. Polieren werden beschrieben. (Caoutchouc et Guttapercha 30. 16557—59. 15/10. 1933.) H. MÜLLER.

Charles Dufraisse, Nicolas Drisch und Denise Pradier-Gibello, *Ist Bleiglätte ein Antioxydans oder ein Prooxydans für den Kautschuk? Praktische Folgerungen*. Bleiglätte mindert die Schädlichkeit des Sauerstoffs gegen Kautschuk. Diese Wrkg. ist stärker ausgeprägt in der Kälte als in der Wärme. (Rev. gén. Caoutchouc 10. Nr. 94. 3—23. 1933.) H. MÜLLER.

Dominion Rubber Co. Ltd., Montreal, übert. von: **Willis Alexander Gibbons und Eardley Hazell**, New York, *Gegenstände aus Kautschukmilch*. Kautschukmilch strömt aus einem Gefäß in ein zweites, das ein Koagulationsmittel enthält, innerhalb dessen sich eine Rolle befindet, auf die das Koagulat aufgewunden wird. Das Vorratsgefäß mit der Kautschukmilch wird seitlich zu dem Koaguliergefäß bewegt. (Can. P. 305 665 vom 21/9. 1928, ausg. 11/11. 1930.) PANKOW.

International Latex Processes Ltd., Guernsey, übert. von: **Ernest Jacob Joss**, Rhode Island, *Herstellung von Kautschukfäden*. Aus Kautschukplatten geschnittene, aus Kautschukmischung gespritzte oder aus Kautschuklsg. oder Kautschukmilch hergestellte Fäden werden gestreckt u. erwärmt, wodurch die Spannung der Fäden ganz oder teilweise aufgehoben wird. Mit dem Erwärmen kann gleichzeitig die Vulkanisation der Fäden erfolgen. (E. P. 397 419 vom 31/3. 1933, ausg. 14/9. 1933. A. Prior. 16/4. 1932.) PANKOW.

Oskar Schmidt, Greifenstein, *Herstellung von profilierten oder glatten Gummigegenständen, insbesondere von Fußbodenbelag*, wobei das kalanderte, unvulkanisierte Gummiband, gegebenenfalls in Verb. mit Gewebestoff, zusammen mit einer biegsamen Matrize auf eine Trommel aufgewickelt wird, u. wobei die Trommel mit der aufgewickelten Schicht in einen Vulkanisierkessel gelangt, dad. gek., daß die Abwicklung von der Matrize unter dem Druck eines mitlaufenden gespannten Wicklungsstoffes erfolgt. — Die Matrize besteht aus einer vulkanisierten Gummipolplatte, die mit einer passenden Oberfläche versehen ist. Der Wicklungsstoff ist zusammen mit einem anderen, als Matrize dienenden Textilstoff vulkanisiert. (N. P. 52 274 vom 15/11. 1930, ausg. 6/3. 1933.) DREWS.

Goodyear Tire & Rubber Co., übert. von: **Albert M. Clifford**, Akron, *Alterungsschutzmittel für Kautschuk*, bestehend aus dem Rk.-Prod. von Benzaldehyd u. Anilin (Nachtrag zu E. P. 346 079; C. 1931. II. 645). (Can. P. 308 362 vom 30/12. 1929, ausg. 3/2. 1931.) PANKOW.

Imperial Chemical Industries, Ltd., London, und **Wilfred Rodney Cousins**, Northwich, *Gas entwickelnde Mischungen zum Aufblasen von Gummibällen oder dgl.* Zu den Kügelchen üblicher Zus. — sie enthalten NH_4Cl u. Alkalinitrit oder Weinsäure u. NaHCO_3 bzw. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ — gibt man eine geringe Menge eines Stabilisators, bestehend aus einem entwässernd wirkenden Mittel, das keinen nennenswerten Einfluß auf die Gasentw. ausübt. Man verwendet z. B. einen Zusatz von 0,5—5% wasserfreiem Na_2CO_3 bzw. Na_2SO_4 . (E. P. 399 173 vom 24/2. 1932, ausg. 26/10. 1933.) DR.

Goodyear Tire & Rubber Co., Ohio, *Überzüge für hohle aufgeblasene Kautschukgegenstände* wie Innenschläuche von Reifen, Bälle, Blasebälge u. a. Man spritzt auf diese Gegenstände Schichten aus einer Mischung von Kautschukmilch oder -lsg., einem gelbildenden hydrophilen Koll. wie Gelatine, Leim, Casein, Hämoglobin u. einem Weichmacher wie Polyglycerin, Glycerin oder Türkischrotöl mit abnehmendem Kautschukgeh. Man kann die Kautschukmilch auch ganz fortlassen. Der z. B. so überzogene Schlauch wird so auf dem Dorn vulkanisiert u. dann gewendet u. fertiggestellt oder von dem Dorn gezogen, gewendet u. dann nach Fertigstellung vulkanisiert. (E. P. 397 467 vom 16/11. 1931, ausg. 21/9. 1933. A. Prior. 17/3. 1931.) PANKOW.

Goodyear Tire & Rubber Co., V. St. A., *Überziehen von Metall wie Eisen oder Stahl mit Kautschuk*. Man überzieht das Eisen, z. B. Draht, durch Tauchen in die Schmelze, elektr. Nd., Aufspritzen oder Zementieren mit einem gegen Cu elektropositiven Metall wie Zn, Pb, Pb-Legierungen, Al, Cd u. taucht darauf in eine Lsg. eines Cu-Salzes. Die entstehende Cu-Schicht wird mit Kautschuk überzogen. Die Cu-Salzlsg. kann geringe Mengen anderer Metallsalze wie Ag-, Co-, Sn-, Zn-Salze enthalten. (F. P. 749 030 vom 13/1. 1933, ausg. 17/7. 1933. A. Prior. 1/3. 1932.) PANKOW.

XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

Otto Gerhardt, *Die Riechstoffchemie und Parfümerie in den letzten 3 Jahren.* (Seifen-Fachbl. 5. 33—35. 1933.) SCHÖNFELD.

Alfons M. Burger, *Der Ginster.* Gewinnung von natürlichen Blütenprodd., Geruchscharakteristik, Verwendung zum Aufbau von Parfüms. — Vorschriften für Kompositionen. (Riechstoffind. u. Kosmetik 8. 159—61. 1933.) ELLMER.

B. N. Rutowski, K. Gussewa und L. Korolewa, *Über die Zusammensetzung des ätherischen Öles von Juniperus Polycarpus Koch.* Durch Dest. der Blätter von *Juniperus Polycarpus Koch* mit W.-Dampf u. nachfolgende Rektifikation mit W.-Dampf wurde ein Öl von folgenden Eigg. erhalten: D_{20}^{20} 0,8598; $\alpha_D = +27,08^\circ$; $n_D^{20} = 1,4710$; SZ. 0; EZ. 9,44; EZ. nach der Acetylierung 23,0. Das Öl enthält etwa 55% *d*- α -Pinen (Nitroschlorid, F. 95—96°; Nitrolbenzylamin, F. 122°; Oxydation zu Pinonsäure, F. 69—70° u. $[\alpha]_D = +71,17^\circ$ in äthylalkoh. Lsg.) u. *d*-Camphen, etwa 20% eines vermutlich *aliph.* Terpens (D_{20}^{15} 0,8378; $\alpha_D = +18,94$; $n_D = 1,4694$), etwa 5—20% Cedrol, geringe Mengen eines primären oder sekundären Sesquiterpenalkohols ($n_D^{20} = 1,4960$) u. etwa 5% eines Sesquiterpens, vermutlich Cedren. (Riechstoffind. u. Kosmetik 8. 161—62. 1933.) ELLMER.

Marston Taylor Bogert und Victor G. Fourman, *Einige Versuche mit Citral.* Vff. führten mit *Citral a* (Kp.₁₂ 110—112°) eine Anzahl chem. Rkk. aus. *Citrylidencyanessigsäure*. Mit Na₂CO₃ neutralisierte Chloressigsäurelsg. wird mit Cyannatrium versetzt u. erhitzt. Nach dem Erkalten wird NaOH u. sodann tropfenweise *Citral* unter Rühren zugegeben. Verdünnen mit W. u. Ausfällen mit konz. HCl. Gelbe Prismen, F. 122°. — Beim Dest. von 1 Mol.-Gew. *Citral* mit 1 g Jod tritt bei etwa 110° W.-Abspaltung ein u. es entsteht in einer Ausbeute von 68% *p*-Cymol (Kp.₇₅₂ 174 bis 176°; $n_D^{20} = 1,4903$). Bei Anwendung von nur 0,33 g Jod wurden nur 50% *p*-Cymol erhalten u. etwa 13% einer bei 310—315° unzers. dest. viscosen Fl., die auch bei 0° nicht erstarrte. — *Citrylidencyclohexanon*, C₁₆H₂₄O. Wurde durch Kondensation von *Citral* mit *Cyclohexanon* in alkoh. Lsg. u. Ggw. von Natriumäthylat bei —5 bis 0° erhalten. Geruchlose Fl.; Kp.₂₋₃ 156—160°; D_{20}^{20} 0,9498; $n_D^{20} = 1,54363$; als Nebenprod. *Dicitrylidencyclohexanon*, C₂₈H₃₈O, dickes, gelbes Öl von schwachem *Pseudojonongeruch*; Kp.₂ 196—200°. — *Cyclocitryliden-Cyclohexanon*, C₁₆H₂₄O, durch Kochen von *Citrylidencyclohexanon* mit 85%ig. Ameisensäure. Öl von cedernähnlichem Geruch, der beim Verdünnen an *Jonon* erinnert. — Mit Phosphorsäure oder Schwefelsäure konnte die Cyclisierung von *Citrylidencyclohexanon* nicht erreicht werden. (Amer. Perfumer essent. Oil Rev. 28. 345—47. Sept. 1933.) ELLMER.

Josef Augustin, *Lanolinbestandteile für Kosmetica.* Besprechung der unter dem Namen Wollwachs oder Wollfettalkohole bekannten Alkohole des Wollfettes mit besonderer Berücksichtigung des *Cholesterins*, ihre Verwendung u. Wrkg. in Haarwässern u. Cremes. (Amer. Perfumer essent. Oil Rev. 28. 348—50. Sept. 1933.) ELLMER.

F. Marsek, *Kosmetica, ihre Wirkung auf die Haut.* (Manufactur. Chemist pharmac. Cosmetic Perfum. Trade J. 4. 299—302. Okt. 1933.) ELLMER.

Adolf Schnitzler, *Fortschritte in der Haarkosmetik.* Besprechung von *Haarwässern* mit pflanzlichen Bestandteilen als Grundlage, von *Festlegemitteln* aus Pflanzenschleimen, Fetten u. Ölen, von *Haarkräuselwässern* unter besonderer Berücksichtigung der alkalihaltigen für das „Dauerwellenverf.“ u. der neueren, diese Haarpflegemittel betreffenden Patente. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. 19. 283—86. 1933.) ELLMER.

Th. Ruemele, *Über Haarfixative.* Sie enthalten hauptsächlich klebende Substanzen, wie Pflanzenschleime, Gummi arabicum, Gelatine, Leinsamen u. alkal. Verbb., wie Soda, NH₃, Borax, Benzoat usw. Daneben gibt es auch Haarkräuselessenzen, die Benzoe, Lärchenterpentin usw. enthalten. (Seifensieder-Ztg. 60. 814—15. 8/11. 1933.) HLOCH.

J. A. Radley, *Die Prüfung von Riechstoffen im ultravioletten Licht.* Fluoreszenzerscheinungen können zur groben Unterscheidung von Verbb. in vielen Fällen gute Dienste leisten. — Es werden für eine Anzahl äth. Öle, Tinkturen, Extraktionsprodd. von Blüten u. Riechstoffindividuen die unter dem Einfluß des ultravioletten Lichts auftretenden Fluoreszenzen beschrieben. (Manufactur. Chemist pharmac. Cosmetic Perfum. Trade J. 4. 296—98. Okt. 1933.) ELLMER.

Ernst Zillen, *Mikrophotographische Untersuchungen einiger Markenhautcrems.* Abbildungen u. Beschreibung. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. 19. 315—18. 25/10. 1933.) ELLM.

XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

Shigeru Komatsu, Shinsaku Ozawa und Yasuo Makino, *Biochemische Untersuchungen über die Reife des Zuckerrohrs*. (Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. Ser. A. 16. 1—125. 1933. Lab. of Organic & Biochem., Kyoto Imp. Univ., u. Lab. of Factory Analysis, Syoka Tyuryo, Niitaka Seito Kabusiki Kaisya.) LINSER.

J. Vondrák und M. Černý, *Bericht über die Zusammensetzung der Rüben und Säfte aus der Kampagne 1932/1933*. (Vgl. C. 1933. II. 1608.) (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. 58 (15). 73—77. 3/11. 1933.) TAEGENER.

Ferdinand Kryž, *Über die Litergewichte und spezifischen Gewichte von Sauerschnitzeln mit verschiedenen Wassergehalten*. Die Trockensubstanz, auch die spezif. u. Litergewichte von eingemieteten sauren Schnitzeln zeigten in den mittleren u. untersten Zonen höhere Werte, als in den oberen Schichten. Das durchschnittliche spezif. Gewicht der Sauer schnitzel liegt etwas höher als das der frischen Preßlinge. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. 58 (15). 96. 17/11. 1933.) TAEGENER.

H. Claassen, *Die Steinbildung in den Verdampfern und ihre Verhütung durch Korrektivverfahren, gleichzeitig ein Beitrag zur Verdampfungsfrage*. Die Steinbildung in Verdampfern unterscheidet sich von derjenigen in Dampfkesseln darin, daß außer den anorgan. Ca- u. Mg-Salzen u. der SiO₂ auch organ. Kalksalze in den Säften enthalten sind, u. auch der Zucker bzw. sein steigender Geh. (beim Eindampfen) die Löslichkeit u. Art der Ausfällung der Steinbildner beeinflusst. Auch der anders geartete Vorgang beim Eindampfen der Säfte ist zu berücksichtigen. Vf. untersucht die zur Verhütung von Kesselstein in Dampfkesseln angewendeten sog. Korrektivverf. auf ihre Anwendungsmöglichkeit zur Verhütung der Steinbildung in Verdampfapp. daraufhin, ob die durch die Saffreinigung zu beseitigenden Steinbildner in der Verdampfung selbst als schlammartige Ndd. u. nicht als feste Steinansätze auf den Heizflächen niedergeschlagen werden. Um dies zu ermöglichen, muß der Betrieb der Verdampfungsanlagen so geleitet werden, daß der Saft an den Heizflächen mit möglichst großer Geschwindigkeit vorbeiströmt u. Dampfblasen sich entweder erst im strömenden Saft bilden, oder so schnell von der Heizwand abgelöst werden, daß unter ihnen keine trockenen Stellen entstehen können. Der Erfüllung dieser Forderungen steht aber die Art des heutigen Betriebes der Verdampfungsanlagen, ihre Bauart u. auch die Verbindung der einzelnen Verdampfer untereinander entgegen. (Zbl. Zuckerind. 41. 843—44. 25/11. 1933.) TAEG.

Karl Žert, *Aktivkohle in der Zuckerfabrik*. Zusammenfassend bespricht Vf. krit. die neuesten Erfahrungen über die Entfärbung von Dünn-, Mittel- u. Dicksäften u. im Verdampfapp. während des Verkoehens durch Aktivkohle. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. 58 (15). 77—79. 3/11. 1933.) TAEGENER.

K. Ledvinka, *Der Alkaligehalt des technischen Kalkes*. Der Alkaligeh. einiger gebräuchlicher Kalkstein- u. Kalkmilcharten wurde nach der konduktometr. Methode untersucht. Mit Rücksicht auf die Beziehung der elektr. Leitfähigkeit zum Geh. an alkal. Salzen wurden die Umrechnungsfaktoren experimentell kontrolliert, u. auch der Einfluß des Vol. des unl. Kalkes auf den Alkaligeh. des Kalkwassers ermittelt. Das Kalklösen wird von dem verwendeten W. (Betriebs-W. oder Absüßer) bzw. dessen Alkaligeh. beeinflusst. Im techn. Kalk der Zuckerfabriken schwankte der ‰-Geh. an Alkalien (als KCl berechnet) von 0,05—0,70. Kalkwasser aus techn. Kalkmilch enthält ca. 0,1 bis 0,2‰ Alkalien, je nach dem Alkaligeh. der zum Lösen verwendeten Fl. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. 58 (15). 89—93. 17/11. 1933.) TAEGENER.

Q. Jedlicka, *Studium über die durch die Zersetzung des Invertzuckers bei der Klärung hervorgerufenen Änderungen der Alkalität und des Gehaltes an gelösten Salzen*. Eine 15‰ig. Saccharoselg. wurde mit verschiedenen Mengen Invertzucker in Form einer 20‰ig. Lsg. versetzt, die auf 85° erhitzte Mischung zu dem gelöschten Kalk zugegeben, 15 Min. bei 85° geklärt u. darauf saturiert. Aus den Leitfähigkeits- u. Alkalitätswerten wurden die Saturationskurven berechnet, aus deren Verlauf sich ergab, daß die ursprüngliche Leitfähigkeit der Lsg. von Kalk in Saccharose mit wachsender Invertzuckermenge regelmäßig steigt. 1‰ Invertzucker verbrauchte bei der Zers. den größten Teil der freien Alkalität der zum Klären verwendeten 0,3‰ CaO. Bei der Saturation mit Oxalsäure bis zur Neutralität (Phenolphthalein) wird nur der freie Kalk entfernt. Durch weitere Zugabe von Oxalsäure wird die Leitfähigkeit stark erhöht. Die Zers. des Invertzuckers ist schon innerhalb weniger Sek. vollständig. Die durch die Zers. des Zuckers bedingten Alkalitätsabnahmen lassen eine ungefähre Proportionalität zwischen der Menge des Invertzuckers u. den Kalkmengen, die durch die Zers.-Prodd. des Invert-

zuckers neutralisiert werden, erkennen. Ein Teil der gebildeten organ. Ca-Verbb. wird bereits bei der Scheidung im Nd. zurückgehalten. (Z. Zuckerind. öchoslov. Republ. 58 (15). 81—86. 10/11. 1933.) TAEGENER.

Alexander Wegner, *Näheres über den Zerkrall des Melassebehälters einer schlesischen Zuckerfabrik während der Kampagne 1932*. Zusammenstellung einiger Gutachten über oben genannten Vorfall. (Dtsch. Zuckerind. 58. 849—50. 886—87. 11/11. 1933.) TAEG.

David D. Peebles und Paul D. V. Manning, Kalifornien, *Herstellung von Milchsucker enthaltenden Präparaten*. Man spritzt Milchsucker enthaltende Prodd., z. B. Molken, in fein verteiltem Zustand in ein gasartiges Medium bei erhöhter Temp., verteilt in letzterem Feuchtigkeit, um die Teilchen mit W. zu beladen, läßt sie dann sich längere Zeit absetzen, um hauptsächlich die Umwandlung des Milchsuckers in Monohydrat zu bewirken, ohne daß eine zusammenhängende M. entsteht. (A. P. 1 928 135 vom 15/2. 1932, ausg. 26/9. 1933.) SCHÜTZ.

Akt.-Ges. für Chemische Industrie, Fabrik Rannersdorf, Rannersdorf (Niederösterreich) (Erfinder: **Wilhelm Goldlust**, Wien), *Verfahren zur Herstellung von Quellstärke* durch trockenes Vermischen von unvorbereiteter Rohstärke oder stärkehaltigen Rohmaterialien mit Ätzalkalien ohne Zufuhr von Wärme, gek. durch einen Zusatz von Metallsalzen oder Oxyden der zweiwertigen Metalle, wie z. B. Zn oder Cd. (Oe P. 135 000 vom 2/12. 1931, ausg. 25/10. 1933.) M. F. MÜLLER.

XV. Gärungsgewerbe.

Felix Wagner, *Absoluter Alkohol, Motorspirit*. Zusammenstellung einschlägiger Literaturangaben und Patente seit 1930. (Z. Spiritusind. 56. 243—45. 9/11. 1933.) SCHIND.

A. E. Williams, *Alkohol von Kartoffeln*. Es werden die techn. Alkoholgewinnungsmethoden, besonders Deutschlands, aufgeführt. Würzeherst., Vergärung, Dest. u. Nebenprod.-Verwertung. (Chem. Trade J. chem. Engr. 93. 335—36. 10/11. 1933.) SCHINDLER.

K. R. Dietrich, *Der Amingehalt des Branntweins und seine mengenmäßige Ermittlung*. Die Entstehung der Amine beruht wahrscheinlich auf einer bakteriellen Zers. des Betains in Würzen, die bis zur Aufarbeitung einige Zeit stehen gelassen werden. Durch Rektifikation lassen sie sich nur schwer aus dem Branntwein entfernen, wenn sie nicht vorher durch Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure gebunden werden. Der Geh. an Aminen, berechnet auf Methylamin, schwankt im Liter Branntwein von 2—15 mg, doch sind auch schon Mengen bis zu 200 mg gefunden worden. Vf. gibt die quantitative Bestimmungsmethode bekannt. (Z. Spiritusind. 56. 220. 12/10. 1933.) SCHINDLER.

Erich Walter, *Geschmacksbeeinflussung der Weinbrände durch die Säuren*. Es wurden mehrere Verss. durchgeführt, die das Verhältnis der flüchtigen u. nicht flüchtigen Säuren im Originaldestillat u. den daraus hergestellten Verschnitten klarstellen, wobei man auf Grund der erhaltenen Werte ermitteln kann, ob ein Destillat typiert ist oder nicht bzw. ob das Weindestillat eine längere Lagerzeit hinter sich hat oder nicht. (Destillateur u. Likörfabrikant 46. 533—35. 9/11. 1933.) SCHINDLER.

M. Goethals, *Einige Beobachtungen über die Gersten des Jahres 1933*. Bericht über die Eignung der Gersten für Brauzwecke. (Bull. Ass. anciens Elèves Inst. supér. Fermentat. Gand 34. 246—52. Nov. 1933.) SCHINDLER.

Em. Dehaye, *Der Stickstoff der Gerste*. Es werden Unterss. über den N-Geh. engl. Gersten besprochen, die sich infolge klimat. Verhältnisse u. Kulturbedingungen durch einen geringen Geh. an N-Verbb. auszeichnen, wobei die Sortenauswahl eine große Rolle spielt. (Bull. Ass. anciens Étudiants École supér. Brasserie Univ. Louvain 33. 158—66. Okt. 1933.) SCHINDLER.

K. Boldt, *Biospäne — ein Fortschritt*. Es werden die Vorteile der Anwendung von Biospänen bei w. Lagerkellern u. zwingweisem Ausstoß sehr jungen Bieres beschrieben. (Wschr. Brauerei 50. 316—18. 7/10. 1933.) SCHINDLER.

R. Seibel, *Die deckenlose Gärung mit Blattspänen*. An Stelle der Verwendung von Blattspänen im Lagergefäß wurden Verss. mit diesen im Gärbottich ausgeführt. Die Vers.-Anordnung wird beschrieben u. an Hand einer Skizze erläutert. Es ergeben sich n. Gärung mit besonders hohen Kräusen u. vollkommen einwandfreie Hefe. (Wschr. Brauerei 50. 315—16. 7/10. 1933.) SCHINDLER.

Heinrich Lüers und Franz Leiss, *Flüchtige Bukettstoffe der Würzegärung*. Es wurden die nach dem NATHANSchen Bierherstellungsverf. aufgefangenen CO₂-Mengen über Aktivkohle geleitet u. die mit den flüchtigen Nebenprod. angereicherte Kohle durch Wasserdampfregenerierung erschöpft. 1,5 hl dieses sodann kondensierten Wasserdampfes wurden einer systemat. fraktionierten Dest. unterworfen u. die so gewonnenen u. isolierten Nebenprod. einer qualitativen Unters. zugeführt. Es ergab sich, daß rund 8 l Äthylalkohol neben 20 ccm Gärungsamylalkohol in diesem Kondensat enthalten waren. Außerdem wurden mit Sicherheit gefunden: Isobutyl-, n-Propyl- u. Isopropylalkohol, Essig-, Propion-, Butter-, Capron- u. schweflige Säure. Ferner Essigsäureäthyl- u. -amylester, Capronsäureamylester, Acetaldehyd u. Furfurol. Schließl. Schwefelwasserstoff, mercaptanähnliche Schwefelverb. u. Ammoniak. (Wschr. Brauerei 50. 373—77. 381—84. 11/11. 1933. München, T. H., Labor. f. angew. Chemie; Zürich, Nathan-Inst.) SCHINDLER.

P. Petit, *Beobachtungen über Haltbarkeit und Geschmack des Bieres*. Beide sind abhängig von Zahl u. Lebensfähigkeit der im Bier enthaltenen Hefen, Sarcinen u. Milchsäurebakterien, von der Sterilität der Gebinde u. schließlich von der Natur des Bieres selbst. Letztere wiederum ist veränderlich je nach dem Geh. an kolloidalen Stoffen u. dem Eiweißgeh. Der Säuregeh. u. Metallspuren wirken sich ebenfalls auf Haltbarkeit u. Geschmack aus. Vf. fordert daher die mkr. Unters. sowohl bei gewöhnlicher Temp. als auch bei 4—5°. (Brasserie et Malterie 23. 241—48. 5/11. 1933.) SCHINDL.

Fr. Van Maele, *Fremdartiger Geschmack und Geruch im Bier*. Es werden die Ursachen besprochen, aus denen nichtnormaler Geschmack u. Geruch im Bier entstehen können. Es sind dies vor allem Stoffe, die aus dem Malz u. Hopfen in das Bier gelangen können, wenn sie nicht sachgemäß gelagert wurden. Aber auch Hefen, die zu oft im Betrieb geführt wurden u. mangelnde Sauberkeit u. Sterilität von Fässern u. Flaschen bedingen oft widerlichen Geschmack. (Petit J. Brasseur 41. 1136—39. 10/11. 1933.) SCHINDLER.

P. T. H. Pickford und V. L. S. Charley, *Probleme bei der Apfelbereitung*. Prakt. Angaben u. Winke bei der Rohstoffbeschaffung, Lagerung u. Verarbeitung der Früchte, Einw. von Apfelsaft auf Metalle, Konservierungsmittel, Reinhefen, Filtern u. Zentrifugieren des Apfelweins, Krankheiten desselben. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 52. 742—45. 15/9. 1933.) GROSZELD.

Hermann Ohler, *Allgemeines über die Süßmostbereitung*. Prakt. Angaben, besonders über Pasteurisierung u. chem. Konservierung. (Oesterr. Spirituosen-Ztg. 32. Nr. 43. 2—3. 26/10. 1933. Coburg.) GROSZELD.

W. A. Davis, J. G. Maltby und F. E. Salt, *Die Stickstoffbestimmung in der Hefe und anderen Brauereirohstoffen*. An Hand zahlreicher Verss. wurde festgestellt, daß die KJELDAHL-GUNNIG-ARNOLD-Methode die gleichen Resultate ergibt wie die nach CHRISTENSEN-FULMER. Dagegen sind für die genannten Zwecke ungeeignet die DUMAS- u. TER MEULEN-Methode. (Vgl. C. 1933. II. 2470.) (J. Inst. Brewing 39 ([N. S.] 30). 577—81. Nov. 1933.) SCHINDLER.

O. Heinisch, *Die Bestimmung der Keimfähigkeit physiologisch unreifer Gerste*. Da keins der bisher bekannten Verf. es ermöglicht, unmittelbar nach der Ernte n. Keimziffern zu erzielen, wurde ein näher beschriebenes Verf. hierzu ausgearbeitet, das darin besteht, daß vorerst die Spelzen der Gerste entfernt werden. Die so behandelten Körner keimen dann bereits einige Tage nach Erreichen der botan. Reife u. geben dann n. Keimziffern. (Wschr. Brauerei 50. 305—08. 30/9. 1933.) SCHINDLER.

Svenska Jästfabriks Aktiebolaget, Stockholm, *Züchten von Mikroorganismen, insbesondere von Hefe o. dgl. in einer in einem Gefäß befindlichen Fl., welche sich im Kreislauf bewegt, unter Entlüften u. Einblasen von Luft*. Die Luft wird in eine oder mehrere abgegrenzte Abteilungen des Behälters derart eingeleitet, daß die in dieser Höhe steigt, als sie das Fl.-Niveau in der oder in den anderen Abteilungen, die mit den ersteren kommunizieren, aufweist. Die Lüftung erfolgt erst nach Abgabe des größten Teils der Luftblasen, bevor die Fl. in die letztgenannte Abteilung zurückströmt. Die Zufuhr der Nährstoffe zu der so im Kreislauf gehaltenen Fl. erfolgt nacheinander an einer oder mehreren Stellen, so daß sie sich in der vorbeiströmenden Fl. schnell u. gleichmäßig verteilen. (N. P. 52 772 vom 22/12. 1931, ausg. 10/7. 1933.) DREWS.

XVI. Nahrungsmittel. Genußmittel. Futtermittel.

Vernon L. S. Charley, *Neue Produkte aus englischen Früchten*. Erörterung der Herst. von Fruchtsirupen, Fruchtsaftkonzentraten u. Fruchtweinen. (Food Manuf. 8. 371—73. Nov. 1933. Long Ashton, Bristol, The Research Station.) GROSZFELD.

N. Baiardo und E. Lucchetti, *Sardinische Gärmilch*. Zus. Milchzucker, D. des Serums, SZ. des Fettes, Amid- u. Amin-N, Milchsäure, Casein, Albumin, Hemialbumin, Pepton, Aminosäuren) der in Sardinien Miz z u r a d d u oder G i o d d u genannten Gärmilch in 4 verschiedenen Reifungsstadien. Die Mikroflora wird an mkr. Figuren beschrieben. Wachstumsoptimum bei $pH = 6,4-4,0$. (Ann. Chim. applicata 23. 396—404. 1933. Sarsari.) GRIMME.

Virgilio Martini, *Photochemische Reduktion von Methylenblau durch Milch und deren Glutathiongehalt*. Die Milch der verschiedenen Säugetiere zeigt eine verschiedene Reduktionskraft gegenüber Methylenblau im Licht. Am stärksten wirkt Schafmilch, welche schon in wenigen Sek. entfärbt. Kuhmilch verliert am Licht ziemlich schnell die Reduktionskraft, so daß die Rk. als Kriterium für den Frischezustand dienen kann. Diese Eig. der Milch hängt nicht mit dem Fettgeh. zusammen, sondern mit einem hitzebeständigen, wasserl. Bestandteil, wahrscheinlich Glutathion. Schafmilch enthält etwa die doppelte Menge Glutathion (16 mg-%) wie Kuhmilch. Im Lichte wird es oxydiert. (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 6. 773—75. Genua.) GRIMME.

Harry Kenneth Dean und Thomas Percy Hilditch, *Einige weitere Beobachtungen über Faktoren, die die Zusammensetzung der Fettsäuren der Butter beeinflussen*. (Vgl. C. 1932. I. 1591.) Die Verss. erstreckten sich auf 4 Jahre. Es wurde eine jahreszeitlich bedingte plötzliche Änderung bei Beginn der Weide festgestellt, die sich in einer Steigerung des Geh. an Ölsäure (u. Linolsäure) zeigte zugleich mit einer Verminderung der Butter- u. Stearinsäure. Die Zunahme an ungesätt. Säuren betrug 4% (Mole). Eine zweite Änderung ist durch das Altern der Kühe bedingt: eine fortschreitende Zunahme der ungesätt. Anteile des Milchfettes auf Kosten der Palmitinsäure, die in 4 Jahren von 29 auf 22—23% abnahm; das Alter der Tiere war zu Beginn 4½ Jahre. (Biochemical J. 27. 889—97. 1933. Liverpool, Univ., Dep. Indust. Chem.) SCHWAIBOLD.

Valio Co-operative Butter Export Association und Artturi Ilmari Virtanen, Helsingfors, *Konservieren von Nahrungsmitteln, Viehfutter, Textilprodukten, Leder, Holzwaren o. dgl.* Man verwendet *Isothiocyansäureester* in Mengen von 0,01—0,0001 Gew.-% des zu konservierenden Prod. Erwähnt wird die Konservierung von Preiselbeersaft mit dem Äthylester der Isothiocyansäure, ferner die Konservierung von Grünfutter mit einer Mischung von Allyl- u. Phenylisothiocyansäureester u. endlich die Behandlung von feuchter Zellstoff- oder Holzmasse mit Chlorphenylisothiocyansäureester. (N. P. 52 910 vom 12/9. 1932, ausg. 7/8. 1933.) DREWS.

International Patents Development Co., übert. von: **John M. Krno und Adolf Schildberger**, New York, *Herstellung von Gummidrops, Gelees u. dgl.* Die Prodd. werden durch Verkochen von *Dextrin* u. *Dextrose* hergestellt, wobei die letztere im Überschuß von 20% auf Trockensubstanz berechnet, vorhanden ist. Man kann dem Gemisch noch *Rohrzucker* zusetzen. (A. P. 1 928 901 vom 5/3. 1931, ausg. 3/10. 1933.) SCHÜTZ.

Carriér Lufttechnische Ges. m. b. H., Stuttgart, *Befeuchten von hygroskopischen Stoffen, insbesondere von Tabak*, wobei das zu befeuchtende Gut, das z. B. gebündelt ist, in einen künstlich durch Zerstäuben von Fl. hervorgebrachten Nebel gebracht wird, dad. gek., daß das Gut im Behandlungsraum von allen Seiten von in Ruhe befindlichem k. Nebel, d. h. übersätt. Luft, umgeben ist. (Hierzu vgl. E. P. 368 733; C. 1933. I. 2855.) (N. P. 52 079 vom 7/11. 1931, ausg. 23/1. 1933.) DREWS.

Erwin A. A. Suchs, New York, *Konservierung von lebensfähigen Bakterien, z. B. Bac. acidophilus und Bac. bulgaricus*. Man befreit die Bakterien von dem fl. Nährboden, z. B. Milch, in dem sie gewachsen sind u. bringt sie in ein anderes Medium, z. B. in ein Nahrungsmittel, z. B. Eiskrem, worauf man das letztere gefrieren läßt u. im gefrorenen Zustand aufbewahrt. (A. P. 1 929 085 vom 1/12. 1932, ausg. 3/10. 1933.) SCHÜTZ.

Walter Strauß, Berlin, *Verfahren zur Messung des Fettgehaltes von Milch* durch objektive Best. der Lichtdurchlässigkeit der Milch, dad. gek., daß als lichtempfindliche Elemente Thermosäulen verwendet werden, u. daß die Milch in einer Verdünnung von annähernd 1 : 50 untersucht wird. — Verss. haben ergeben, daß eindeutige Abhängigkeit der Lichtdurchlässigkeit vom Fettgeh. besteht, wenn zur Trübungsmessung Licht von

im wesentlichen 1μ Wellenlänge verwendet wird. Das wird hier durch die Thermosäule erreicht. (D. R. P. 586 762 Kl 421 vom 1/6. 1932, ausg. 26/10. 1933.) HEINRICH'S.

XVII. Fette. Wachse. Wasch- u. Reinigungsmittel.

Hans Jungwirth, *Palmölgewinnung auf Sumatra und Java*. Eingehende Beschreibung einer Fabrikanlage. (Chem. Apparatur 20. 137—39. 165—68. 1933.) HLOCH.

W. Schaefer und **G. Bitter**, *Die Entfärbung von Palmöl mit Bleicherden*. Sie gelingt am besten bei Ggw. geringer Mengen von Säuren, insbesondere H_2SO_4 u. etwas höheren Temp., als allgemein vorgeschrieben. Beides muß durch Vorvers. für jede Palmölprobe bestimmt werden, z. B. wird rohes Lagos-Palmöl mit 4% „Montana B“ bei 130° eine Minute gerührt, 0,30% konz. H_2SO_4 zugesetzt u. 10 Min. weitergerührt. (Seifensieder-Ztg. 60. 789—91. 2/11. 1933.) HLOCH.

Fred. W. Freise, *Beeinflussung der Qualität von Feinseifen durch Packung und Lagerung*. Gegen die auf Farbe u. Geruch ungünstig einwirkenden Einflüsse des Lichts werden dunkelfarbige, am besten chlorophyllgrüne Verpackungen vorgeschlagen. Die Lagerräume sollen staubfrei u. frei von CO , SO_2 u. dgl. sein. (Seifensieder-Ztg. 60. 833—34. 15/11. 1933.) HLOCH.

Josef Augustin, *Spezialseifen*. Neben einer sog. „Seidenseife“, die neben Seife fein gemahlene Naturseide enthält u. die außer zur Reinigung von Seidenstoffen auch als kosmet. Waschseife empfohlen wird, wird eine Seife gegen Säureschmutz, die Fettalkoholsulfonate, z. B. laurinalkoholsulfosaures Na enthält, beschrieben. (Seifensieder-Ztg. 60. 827—28. 15/11. 1933.) HLOCH.

Carl Becher jun., *Ultramarinblauimitation und Waschblau*. Sie werden hergestellt durch Aufbringen von Farblacken oder Anilinfarben auf anorgan. Substrate wie Schwerspat, Chinaclay, Bleicherden usw. Herstellungsvorschriften u. Rezepte von Ultramarinblau-Imitationen u. Waschblau in Pulver-, Tafel- u. Pastenform, sowie von Waschblaupapier u. fl. Waschblau werden angegeben. (Seifensieder-Ztg. 60. 743—44. 764—66. 781. 799—800. 2/11. 1933.) HLOCH.

Pauline Beery Mack, **Polly Belle Kessinger**, **Elsa Irene Ottinger** und **Mary Elizabeth Deck**, *Nichtwässerige Reinigungsflüssigkeiten für den Haushalt*. Unters. über Zus., Feuergefahr, Reinigungseffekt (verglichen wird die Lichtreflexion gereinigter Wäschestücke gegenüber einer Standard-MgO-Platte im Spektrophotometer), Giftigkeit, Einw. auf die Haut u. über die Kosten der Handelspräparate im Vergleich zu den Marktpreisen der Bestandteile. (J. Home Econ. 25. 789—807. Nov. 1933.) HLOCH.

R. Heublum, *Die Probenahme von Ölkuchen*. Statt der bisherigen Probenahme, gemäß welcher die Kuchen diagonal zersägt u. das Mehl untersucht wird, schlägt Vf. das Durchbohren der Kuchen u. die Entnahme von unter Berücksichtigung des Ölgeh. u. des Gewichts der einzelnen Zonen proportionalen Gewichtsanteilen vor. (Seifensieder-Ztg. 60. 807—08. 828. 15/11. 1933.) HLOCH.

Hetzer, *Bestimmung des Gebrauchswertes von Schaum-, Netz-, Wasch- und Reinigungsmitteln u. dgl.* I., II. Seifen, die unter Verwendung verschiedener Fette hergestellt sind, zeigen Unterschiede bzgl. der Schaumkraft ihrer wss. Lsgg.; Seifen aus Palmkernöl u. Hartfetten liefern beständige Lsgg., während unter Mitverwendung von Talg bereitete Seifen sehr empfindlich gegen den Einfluß von Luft sind. Seifen letztgenannter Art liefern bei der *Schaumzahlbest.* in Gefäßen mit großem Schüttvol., oder bei Methoden, bei denen der Schaum durch Einblasen von Luft erzeugt wird, wenig übereinstimmende Werte. Gut übereinstimmende Werte erhält man bei Verwendung eines Schüttelzylinders von etwa 120 ccm. (Chemiker-Ztg. 57. 715—16. 735—37. 1933.) SCHÖNFELD.

N. V. Grasso's Maschinenfabriken 's-Hertogenbosse **Machinefabriek**, 's-Hertogenbosch, *Kühlen von Fettemulsionen o. dgl.* Die Emulsionen werden in dünner Schicht auf der Oberfläche einer rotierenden Trommel ausgebreitet, die auf der Innenseite durch Verdampfung eines fl., normalerweise gasförmigen Kühlmittels gekühlt wird. Man verwendet eine Trommel mit einfachen Wandungen u. benutzt soviel Kühlmittel, daß sich im Unterteil der Trommel stets eine gewisse Menge des Kühlmittels befindet, die durch geeignete Mittel mit den oberhalb der fl. befindlichen Trommelwandungen in Berührung gebracht wird. Gegebenenfalls wird das Kühlmittel aus der Trommel herausgesaugt u. nach dem Verflüssigen wieder zurückgeführt. Zwecks Ersparnis von Kühlmittel kann das Innere der Trommel mit passendem Material ausgekleidet werden, z. B. mit Metallgaze oder einem anderen porigen Stoff, der die

Kühlfl. aufnimmt u. den entwickelten Dampf leicht entweichen läßt. (N. P. 51 976 vom 20/3. 1931, ausg. 9/1. 1933.) DREWS.

Procter & Gamble Co., Cincinnati, und **Colgate-Palmolive-Peet Co.**, Chicago, Herstellung eines aus kleinen Teilchen bestehenden Seifenproduktes durch Zerstäuben von geschm. Seife mit verhältnismäßig hohem Geh. an festen Stoffen in einem erwärmten Luftstrom, dad. gek., daß die Temp. der Seife, der Zerstäubungsdruck sowie die Anfangstemp. der Druckluft so geregelt werden, daß ein aus dünnwandigen, hohlen u. im wesentlichen kugelförmigen Partikeln bestehendes Prod. erhalten wird. — Die Anfangstemp. des Trockengases soll im Augenblick der Einw. auf die Seife wenigstens 150° betragen. Die Seife wird vor dem Zerstäuben auf mindestens 95° erhitzt. Bei einem W.-Geh. der Seife von ca. 30% wird die Seife auf wenigstens 105° erhitzt, während die Temp. der Trockengase nicht wesentlich unter 175° liegen soll. Beträgt der W.-Geh. der Seife 40%, so sollen die Trockengase eine Temp. von mindestens 230° aufweisen. (Hierzu vgl. E. P. 314 483; C. 1930. I. 2490.) (N. P. 52 323 vom 20/8. 1927, ausg. 20/3. 1933.) DREWS.

Chemische Fabrik Budenheim A.-G., Mainz, *Spül-, Entfettungs- und Reinigungsmittel*. Zu Schwz. P. 159 626; C. 1933. II. 1448 ist nachzutragen, daß das Trinatriumphosphat mit soviel Aluminium- u./oder Zinnverb. vermengt wird, daß die wss. Gebrauchslsg. mit dem durch Umsetzung entstandenen Al- oder Sn-Phosphat gesätt. ist. (N. P. 52 359 vom 23/11. 1931, ausg. 27/3. 1933.) DREWS.

XVIII. Faser- und Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunststoffe.

Charles B. Ordway, *Neue Möglichkeiten für die Ölung von Textilfasern*. Vf. glaubt, ein ideales Schmiermittel in dem *Aquaresin GM* gefunden zu haben. Die Verss. wurden mit Rohbaumwolle ausgeführt, die in einem Falle mit Na₂CO₃, im anderen mit Türkischrotöl abgekocht war. Die Baumwolle wurde dann mit 1. direkten, 2. Schwefel- u. 3. Küpenfarbstoffen gefärbt, gut gespült u. dann mit folgender Waschlsg. gewaschen: 5% NaCl, 2% Türkischrotöl u. 1,5% *Aquaresin GM* für Schwefel- u. Küpenfarben bzw. 1% für direkte Farben; darauf wurde die Baumwolle in üblicher Weise versponnen. Die Resultate waren, auch bei den bekannt harten Schwefelfärbungen, sehr gut, der Faden war weich, hygroskop. elektr. gut leitend u. griff die Metallteile der Spinnmaschinen nicht an. *Aquaresin* ist in W. l. u. kann bei 170—180° F ausgewaschen werden; auch für Kunstseide ist es geeignet. (Amer. Dyestuff Reporter 22. 638—40. 23/11. 1933.) FRIEDEMANN.

L. M. Tailfer, *Die Rasenbleiche*. Allgemeines über die *Rasenbleiche des Leinen* u. über ihren völligen oder teilweisen Ersatz durch Chlorbleiche. (Ind. textile 50. 577 bis 578. Okt. 1933.) FRIEDEMANN.

—, *Härte des Wassers beim Waschen*. Nach Erfahrungen der Wollwäscher wird der Schweiß bei Benutzung von W. von der Härte 0 leichter entfernt, als bei W. von 4—5° Gesamthärte, aber bei mäßig hartem W. ist die Farbe u. die Entfernung des Schmutzes besser. Beim Waschen mit mäßig hartem W. bilden sich Kalkseifen, die den Schmutz adsorbieren. Diese Kalkseifen bewirken auch das Zurückbleiben einer gewissen Menge Fettsäure in der Wolle, was für den Griff vorteilhaft ist. Mit völlig enthärtetem W. läßt sich die Seife schwer auswaschen, da dann selbst kleinste Mengen Seife Schaum bilden. Für Wollstück u. Wirkwaren gilt das gleiche wie für lose Wolle. Auch nach dem Färben mit sauren Farbstoffen behalten die mit W. von 4—5° Härte behandelten Waren ihren weichen Griff, da sie rund 0,35% Fettsubstanz zurückhalten. Sehr wertvoll im Waschbade ist Trinatriumphosphat, das mit Ca- u. Mg-Salzen in sehr günstiger Weise reagiert. Ebenso ist der Zusatz von *Igepon*, *Gardinol* u. *Melioran* nützlich. (Wool Rec. Text. Wid. 44. 1053—55. 2/11. 1933.) FRIEDEMANN.

C. H. Edwards, *Die Behandlung der Wolle gegen Schrumpfen*. Anwendung in der *Betriebspraxis*. (Vgl. C. 1932. II. 2392.) Vf. hat auf Grund seiner Laboratoriumsverss. Wolle in größerem Maßstabe chloriert; er fand, daß feine Wollen 1,85%, mittlere 2,00% u. grobe 2,30% absorbierten Chlors brauchen, um den genügenden Nichtschrumpfungseffekt zu zeigen. Dabei nehmen alle Sorten rund 50% des im Bade vorhandenen Chlors auf. Vf. gibt dann eine Anzahl von Rezepten u. zeigt durch Verss., daß die Walke auf die Chloraufnahme keinen Einfluß hat. Kleine Löcher, die in gechlorten Wirkwaren auftraten, erwiesen sich als Folge von Eisenflecken; Kupfer tut

keinen Schaden, da es beim Chloren restlos entfernt wird. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 52. Trans. 192—95. 30/6. 1933.)

FRIEDEMANN.

T. Callan, *Nichtschrumpfende Wollwaren*. Bemerkungen zu der C. 1933. II. 1276 ref. Arbeit von S. R. TROMAN; Vf. stellt fest, daß die Verwendung von wss. Lsgg. von Cl u. Br zum Krumpfreinmachen von Wolle bereits 1914 bekannt war u. von der SEEDHILL FINISHING CO. LTD., JAMES ROSS u. Vf. in betriebsmäßigem Umfang ausgeführt wurde. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 52. 544. 30/6. 1933.)

FRIEDEMANN.

Edgar Mórath, *Die chemische Widerstandsfähigkeit der wichtigsten einheimischen Holzarten*. Vorzüge des Holzes gegenüber den Metallen. (Wbl. Papierfabrikat. 64. 743—45. 21/10. 1933.)

FRIEDEMANN.

Ernest A. Rudge, *Untersuchungen über die Zersetzung von Holz unter technischen Bedingungen*. I. Grünholz. Grünholzpfähle (*Nectandra Rodioei*), die 40 Jahre in dauernd feuchtem Zustand in ein aus Klinker, Sand, Schlamm u. kalkigen Stoffen bestehendes Medium eingebettet gewesen waren, zeigten in den äußeren Teilen Less.; zwischen dem verfallenen u. dem gesunden Holz bestand eine scharfe Trennungslinie, die nicht mit der Grenze zwischen Kern u. Splint zusammenfällt u. beiderseits derer sehr erhebliche Unterschiede in bezug auf mechan. Festigkeit, Aschegeh. u. Zus. der Mineralbestandteile vorhanden sind. Der Verfall des Holzes ist von einer Infiltration von Ca- u. Al-Verbb. begleitet. Das verfallene Holz zeigt eine hohe Acidität, die von einer noch nicht definierten Säure, wahrscheinlich einem Zers.-Prod. des Holzgewebes, herrührt. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 52. Trans. 283—85. 1933. Cardiff, Techn. Coll.)

KRÜGER.

K. Eichstädt, *Das Veredeln von Sperrholzoberflächen mittels Druckverfahren*. Beschreibung des „*Masa-Verfahrens*“, bei dem auf Sperrholz Maserungsmuster aufgedruckt werden, die auf photograph. Wege von ausgesuchten Edelhölzern abgenommen u. durch Ätzung auf Druckplatten übertragen sind. (Sperrholz 5. 141—42. 153—55. Okt. 1933.)

FRIEDEMANN.

J. von Lassberg, *Fortschritte in der Zellstoff- und Papierzeugung*. Allgemeiner Überblick. Behandelt werden: die Zwangsumwälzung der Kochlauge, mechan. Füllen der Kocher, Wärmewirtschaft, Trocknen der Zellstoffe, *Bleiche* (THORNESCHES TURMVERF., BELLMERSCHER BLEICHHOLLÄNDER, DICKSTOFF- u. CHLORGASBLEICHE), Aufschluß von Stroh nach W. SCHACHT, Ablaugenverwertung, Schleiferei, die Papierherst. auf schmäleren, aber schnellaufenden Maschinen, Druckluftförderung des Stoffes u. die Forschung auf dem Gebiete des Zellstoffes, des Papiers u. der Papierverarbeitung. (Z. Ver. dtsh. Ing. 77. 1193—96. 4/11. 1933.)

FRIEDEMANN.

Leslie G. Cottrall, *Neuere Fortschritte in der Erkenntnis der Cellulose und der Faserstruktur und ihre Beziehung zum Mahlprozeß*. Überblick über die Struktur der Cellulose u. die Fasermorphologie. Die Zunahme der Festigkeit u. die Veränderung anderer Eig. beim Mahlen wird auf Vergrößerung der Adhäsion durch Vergrößerung der Fläche vollständiger Berührung zwischen den Fasern zurückgeführt. Sitz der Adhäsion sind die Hydroxylgruppen benachbarter Fibrillen. Die Hydratation (Bldg. eines wahren Hydrats mit <2% W.) erfolgt vor der Mahlung, u. wird durch die Mahlung nicht erheblich vergrößert. Die Ursache der verschiedenen Fibrillierbarkeit von Zellstoffen u. der Einfluß der Nichtcellulosestoffe werden diskutiert u. einige prakt. Folgerungen gezogen. (Wld. Paper Trade Rev. 100. 1216. 48 Seiten bis 1590. 1933.)

KRÜGER.

George H. Young und **B. N. Rowland**, *Die Beziehung zwischen Hydrationsfähigkeit und Pentosengehalt von Weichholz Zellstoffen*. Aus dem Strukturmodell der Cellulose wird hergeleitet, daß die Ggw. von Pentosanen die Cellulosemolekül den Widerstand gegen den Eintritt negativer Ionen in die Cellulosemicelle schwächt, also z. B. die Quellung (Eintritt negativer OH-Ionen) erleichtert. Bei Zellstoffen aus Weichhölzern wird tatsächlich eine nahezu lineare Zunahme der Quellung mit dem Pentosengeh. gefunden. Die Art der vorhandenen Pentosane u. die Ggw. anderer Nichtcellulosestoffe werden auf diese Beziehung von Einfluß sein. Das abweichende Verh. von Zellstoffen aus Harthölzern beruht vielleicht auf verschiedener Bindungsweise des Pentosans in der Cellulose bei Zellstoffen aus Weich- u. Harthölzern. (Paper Trade J. 97. Nr. 15. 44—46. 12/10. 1933.)

KRÜGER.

W. F. Chatzkow und **A. G. Laube**, *Gewinnung technischer Papiersorten aus russischen Halbfabrikaten*. Nach Anführung der für Kabel- u. Telefonpapiere verlangten Normen werden Verss., auch techn. Maßstabes, mitgeteilt, die einen Ersatz der als Ausgangsmaterial aus Finnland u. Schweden eingeführten Kraftcellulose erstrebten. Das Verf. nach SSUDAKOW (Extraktion von Birkenholzspänen mit 1,5% Jg.

Ätznatron in der Kälte) lieferte eine M., welche in 50%_{ig}. Mischung mit Sulfitcellulose nach geeigneter Vermahlung brauchbares Schwachstrompapier liefert. Es werden die bei der Fabrikation einzuhaltenden Bedingungen beschrieben, u. die Charakteristiken der auch aus 100%_{ig}. Sulfitcellulose erhaltenen Telephonpapiere mitgeteilt. (Papier-Ind. [russ.: Bumashnaja Promyschlennost] 1932. Nr. 7. 40—48.) BERSIN.

N. I. Truchow, *Sulfit-Halbzellstoff*. Da sich das an sich vorteilhafte Verf. von SSUDAKOW nicht zur Darst. von Halbzellstoff aus Tannenholz eignet, wurde in Anlehnung an CURRAN, MONSSON u. CHIDESTER (C. 1930. II. 332) das Verf. des D. R. P. 282 050, allerdings mit wenig Erfolg, untersucht. Ein Ersatz des Zellstoffs durch den so erzeugten Halbzellstoff kommt kaum in Frage; nach Vf. könnte eher durch Chlorierung u. nachfolgende Behandlung mit Alkali ein brauchbares Prod. erhalten werden. (Papier-Ind. [russ.: Bumashnaja Promyschlennost] 1932. Nr. 9. 60—65.) BERSIN.

S. Rogowin und **M. Schlachower**, *Über die Dispergierung der Cellulose bei der Herstellung der Viscoseseide*. I. An Celluloseproben derselben Partie, die in verschiedenen Stadien der techn. Herst. der *Viscoseseide* regeneriert worden waren, werden Viscosität in Kupferammin, Löslichkeit in 8%_{ig}. NaOH, Kupferzahl, Hydrolysezahl u. Hydrolysedifferenz u. Jodzahl bestimmt. Die Viscosität fällt während der Mercerisation u. Zerfaserung auf ca. die Hälfte, bei der Vorreife nur wenig, bedeutend erst wieder beim Sulfidieren; beim Sulfidieren ohne Vorreife findet jedoch ein solcher Abfall der Viscosität nicht statt. Nach der Sulfidierung bis zur fertigen Seide bleibt die Viscosität fast unverändert. Die Menge der in 8%_{ig}. NaOH l. Prodd. nimmt in allen Stadien nur wenig zu. Die Kupferzahl fällt durch die Mercerisation wegen Weglösung reduzierender Bestandteile, steigt nach dem Spinnen durch Mitausfällung reduzierender Stoffe im sauren Medium u. fällt wieder stark nach dem Entschwefeln (alkal. Medium). Nach der Mercerisation u. Zerfaserung findet eine bedeutende Erhöhung der Hydrolysezahl statt, entsprechend einer Vergrößerung der akt. Oberfläche; nach dem Vorreifeprozess fast keine, beim Sulfidieren bedeutende Vergrößerung der akt. Oberfläche, bei den folgenden Prozessen fast keine Änderung. Die Jodzahl ist bei der Vorreife beständig u. steigt stark nach dem Sulfidieren. (Cellulosechem. 14. 17—20. 1933. Moskau, Wissensch. Inst. f. Kunstseide.) KRÜGER.

Heinrich Lotze, *Die Zähigkeit der Viscose und ihre Messung*. Arbeiten, die die Gesetze der Viscosität lyophiler Koll. u. die Best. der Viscosität zum Gegenstand haben, sind krit. besprochen. (Kunstseide 15. 378—83. Nov. 1933.) SÜVERN.

P. P. Schorygin, *Über das Wesen der Struktur hochmolekularer Substanzen und über die Möglichkeit der Gewinnung von Kunstfasern aus synthetischen Produkten*. Entgegen der Behauptung von K. G. HESS, daß Cellulosefasern ihre charakterist. Eigg. einem hypothet. „Fremdhautsystem“ verdanken, wird auf Grund der Arbeiten von MEYER, MARK, STAUDINGER u. CAROTHER gezeigt, daß für den chem. u. phys. Charakter der Cellulose die Micellarstruktur der fadenförmigen Moleküle maßgebend ist. Brauchbare künstliche Fasern müßten kristallin sein u. aus langen Fadenmolekülen von einem durchschnittlichen Mindest-Mol.-Gew. 12000 bestehen. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] 10. Nr. 2. 13—16. 1933.) BERSIN.

—, *Einige Bemerkungen über die Herstellung von Viscose-Transparentpapier. Die Naßmaschine*. (Rayon Rec. 7. 181—83. 231—32. 5/5. 1933.) KRÜGER.

A. Herzog, *Mikrophotographie und Papierprüfung*. Allgemeines über die Mikrophotographie bei der Unters. u. Begutachtung von Papieren, sowie bei der Analyse der Füll- u. Leimstoffe. Im Original zwei Bildertafeln. (Papier-Ztg. 58. 1486—88. 4/11. 1933.) FRIEDEMANN.

Moritz Freiberger, Berlin, *Behandlung von Faserstoffen mit alkalischen Flüssigkeiten*. Um die Netzfähigkeit von Mercerisierlaugen, alkal. Reinigungsbädern u. dgl. zu erhöhen, fügt man ihnen Prodd. zu, die man durch Zers. von Eiweißstoffen in bekannter Weise mittels Alkalien, Säuren, Oxydationsmitteln, Pektasen, Dampf usw. erhält, wobei Albumosen, Peptone, Peptide, Polymerisationsprodd., Ester u. Aminosäuren entstehen. (A. P. 1 927 363 vom 20/5. 1932, ausg. 19/9. 1933. D. Prior. 23/12. 1927.) BEIERSDORF.

Humberto L. Bueno, Astoria, V. St. A., *Verfahren zum Entbasten von Naturseide und Entschlichten von Kunstseide*. Für den genannten Zweck eignen sich Lsgg. von mit Ozon vorbehandelten Salzen schwacher Säuren, wie Alkalicarbonate, Alkaliborate oder Alkaliphosphate. (A. P. 1 927 022 vom 17/12. 1931, ausg. 19/9. 1933.) BEIERSDORF.

K. Watanabe, Yokohama, *Verbesserung von pflanzlichen Fasern*. Ein Keratin, Kollagen oder ähnliches tier. Eiweiß enthaltendes Material (Wolle, Federn, Haare, Horn) wird durch Behandlung mit Alkalien oder Erhitzen unter Druck löslich gemacht u. gegebenenfalls unter Zusatz von Casein oder Gelatine, in Ammoniak, Hydrazin, Aminin, CS₂, Glycerin oder Glykol gelöst. Mit dieser Lsg. werden pflanzliche Fasern, die in W.-haltiges Gel übergeführt sind, überzogen. Nach dem Trocknen wird das Material in eine Lsg. von Schwefel, Gerbsäure, einer anderen organ. Säure oder Formaldehyd eingetaucht. Dadurch wird das auf die Faser gebrachte Eiweiß fixiert. Die so behandelten Fasern zeigen in Glanz, Griff u. färber. Eig. die Natur tier. Fasern wie Seide oder Haar. (Japan. P. 102 327 vom 29/2. 1932, ausg. 2/10. 1933.) Bu.

Textile Machinery Corp., Delaware, übert. von: **Charles F. Goldthwait**, Mount Lebanon Township, V. St. A., *Umwandlung von Baumwolle in eine Faser*, deren Röntgendiagramm das charakterist. Merkmal einer hochorientierten Cellulose zeigt. Mercerisiertes zweifach Baumwollgarn wird in 35%ig., Netzmittel enthaltender NaOH einer freiwilligen Schrumpfung überlassen, ausgequetscht, mittels Rollen in einem Rahmen auf seine ursprüngliche Länge gestreckt u. während des Waschens in k. W. um weitere 4% gestreckt. Das Garn wird im gestreckten Zustand neutralisiert, in loser Form gewaschen, nochmals gestreckt u. in üblicher Weise in der Wärme getrocknet. (A. P. 1 901 095 vom 4/6. 1931, ausg. 14/3. 1933.) ENGEROFF.

Carl Schmittutz, Bad Kissingen, *Imprägnieren von Holz*, wobei das Imprägnierungsmittel im Holz mit Hilfe von Osmose verteilt wird, dad. gek., daß frisch gefällte, ganze Baumstämme nach dem Entrinden u. Entbasten mit einem wss. Brei (Paste) der ganzen Länge nach oder auch nur an einigen Stellen belegt u. darauf gelagert werden, entweder unter wasserdichter Abdeckung des Holzstapels oder nach Umhüllung der einzelnen Holzteile mit wasserundurchlässigen oder teilweise wasserdurchlässigen Wickelbandagen. — Das Verf. läßt sich auch so durchführen, daß feuchte entrindete u. entbastete Holzstämme ganz oder teilweise mit einem Band umwickelt werden, welches mit der Imprägnierungspaste belegt ist. Ist das zu behandelnde Holz nicht feucht genug, so wird es durch Einlegen in W. auf die Osmosebehandlung vorbereitet. (Hierzu vgl. Ind. P. 18 675/1932; C. 1933. II. 1809.) (N. P. 52 444 vom 13/1. 1932, ausg. 18/4. 1933.) DREWS.

Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag, Stockholm, *Verhindern des Blauwerdens von Hölzern*. Das Holzwerk wird einer kurzen, vorzugsweise auf der Oberfläche wirkenden Behandlung (Eintauchen, Besprühen, Bestreichen) mit einem wasserl. antisept. Mittel unterworfen. Man verwendet borsäure Alkalisalze, wie Na-Tetraborat oder Na-Metaborat, u. damit komplex verbundene oder gleichzeitig gel. Chlorphenole, z. B. Chlormetakresol. (N. P. 52 064 vom 30/12. 1931, ausg. 23/1. 1933.) DREWS.

Wessel Waal, Oslo, und **Bror Natanael Segerfelt**, Tschechoslowakei, *Abscheiden von in Flüssigkeiten aufgeschlämmten Stoffen, insbesondere von Zellstoffasern und Papiermassefasern*. Das Abscheiden bzw. Sortieren erfolgt mit Hilfe eines Plansiebes ohne mechan. Schütteleinrichtung o. dgl. Die Ober- oder Unterseite des Siebes wird schnell aufeinander folgenden pneumat. Über- oder Unterdruckimpulsen durch einen außen angebrachten Pulsator ausgesetzt. (N. P. 52 661 vom 17/12. 1929, ausg. 12/6. 1933.) DREWS.

Intercontinental Rubber Co., New York, *Hydratisieren von Papiermasse*, dad. gek., daß die M. nach Befreiung von störenden Beimengungen der Einw. von gummi-bekleideten Metallkugeln in einer Kugelmühle in Ggw. von W. ausgesetzt wird. — Die Kugeln haben einen Kern aus Schwermetall. (N. P. 52 102 vom 30/11. 1929, ausg. 30/1. 1933.) DREWS.

Maschinenfabrik Imperial G. m. b. H., Messen, *Entwässern von Zellstoffbahnen o. dgl.* Die mit Spuren versehene Oberfläche der Preßwalze ist aus Gummi hergestellt. — Gegebenenfalls ist der Walzenkörper mit Ringen aus elast. Material bekleidet. Als elast. Material ist Gummi genannt. (N. P. 52 549 vom 24/5. 1932, ausg. 15/5. 1933.) DREWS.

Leonard Foss und Ruby Foss, Oakland, *Pergamentlampenschirm mit einem Überzug von Celluloidlack*. Die Oberfläche des Schirmes wird während des Trocknens des Lackes aufgeraut. Das in das Öl getauchte Papier wird mit einem schnell trocknenden Celluloidlack überzogen u. unmittelbar danach mit einem harten Pinsel behandelt. Das Papier wird auf diese Weise vollständig wasserdicht, während der Lack das Eindringen des Farbstiftes in das Papier verhindert. Das Anbringen von Verzierungen erfolgt mit Hilfe von Schablonen. Die äußeren Begrenzungslinien der Ver-

zierungen werden mit erhöhten Linien aus einem mit Celluloidlack angerührten Mineralfarbstoff versehen. (Hierzu vgl. E. P. 338 545; C. 1931. I. 2288.) (N. P. 52 256 vom 22/7. 1929, ausg. 6/3. 1933.) DREWS.

Albert E. Nielsen, Oslo, *Herstellung von Zellstoff*. Das Füllen der Zellstoffkocher mit den Holzsplittern erfolgt unter Vakuum, so daß die Splitter eingesaugt werden. Gleichzeitig kann Luft, Dampf oder ein anderes Gas mit eingesaugt werden. (N. P. 52 144 vom 11/9. 1930, ausg. 6/2. 1933.) DREWS.

Patentaktiebolaget Gröndal-Ramén, Stockholm, *Gewinnung von Abfallaugen* mit hohem Geh. an organ. Stoffen bei der Sulfitcellulosekochung, dad. gek., daß die Holzschnitzel vor der Kochung entweder im Kocher oder in einem besonderen Behälter mit einer Kochsäure, die in üblicher Weise ohne Zusatz von Abfallaugen aus früheren Kochungen gewonnen wurde, gesätt. u. vollständig eingetaucht werden, worauf der nach der Sättigung vorhandene Rest ganz oder teilweise abgezapft wird, während die Schnitzel anschließend mit einer Kochsäure behandelt werden, die unter Zusatz von Abfallauge von früheren Kochungen erhalten wurde. — Die Sättigung der Holzschnitzel mit Kochsäure vor dem Kochen kann unter Druck vorgenommen werden. (Hierzu vgl. D. R. P. 554 826; C. 1932. II. 1860.) (N. P. 52 730 vom 18/2. 1930, ausg. 26/6. 1933.) DREWS.

Industrikemiska Aktiebolaget, Stockholm, *Eindampfen von Flüssigkeiten, z. B. von Sulfillauge bzw. von Schwarzlauge*. Bei derartigen, auf geeigneter Wärmeüberführung beruhenden Verf. leitet man ein Gas durch die Fl., so daß Schaumbldg. u. inniger Kontakt zwischen Gas u. Fl. eintritt. Die Gaszufuhr, die Oberflächenspannung der Fl., die Höhe der Fl.-Schicht sowie die Gasgeschwindigkeit werden so geregelt, daß der Schaum aus einer Schicht verhältnismäßig großer Gasblasen besteht, die im wesentlichen plane Grenzflächen aufweisen, die sich unter einem Winkel von ca. 120° treffen. Das Verf. eignet sich ferner zum Waschen von Röstgasen, von Sodaschmelzofengasen usw. (N. P. 52 214 vom 14/11. 1928, ausg. 27/2. 1933.) DREWS.

Edward G. Goodell, Stevens Point, *Gewinnung des Alkaligehaltes von Schwarzlaugen*. Schwarzlaugenrückstände werden in dem verhältnismäßig tiefen Bett eines Schmelzofens verbrannt, wobei man nur eine beschränkte Luftmenge zutreten läßt, so daß reduzierende Bedingungen aufrecht erhalten bleiben. Der Alkaligeh. der Rückstände wird auf diese Weise ausgeschmolzen. Zu den entweichenden Gasen leitet man Luft u. verbrennt sie. Die auf diese Weise entstandene Wärme dient unmittelbar zur Erhitzung eines Dampferzeugers. Die h. u. nun inerten Verbrennungsgase werden mit den fein zerteilten Schwarzlagen in direkte Berührung gebracht, so daß sie entwässert werden. Die getrocknete pulvrige Schwarzlauge wird nun mit einem Teil der inerten Gase in den Ofen gebracht. (Hierzu vgl. D. R. P. 572 850; C. 1933. I. 3520.) (A. P. 1 931 536 vom 25/7. 1931, ausg. 24/10. 1933.) DREWS.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M., *Veredeln von Cellulose* durch Behandeln mit Chlor, nachfolgende Alkalibehandlung bei höherer Temp. u. anschließende Bleichung, dad. gek., daß die abschließende Bleichung mit Hilfe von akt. O₂ enthaltenden Bleichmitteln, z. B. Na₂O₂ o. dgl., durchgeführt wird, wobei man unter Ausschluß oder begrenztem Zugang von Luft arbeitet, anschließend wäscht u. säuert. (N. P. 52 072 vom 30/8. 1930, ausg. 23/1. 1933. D. Prior. 11/9. 1929.) DREWS.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M., *Veredeln von Zellstoff*. Vor die Chlorbleichung wird eine alkal. Vorbehandlung des Materials bei erhöhter Temp. in Ggw. oder Abwesenheit von Luft eingeschaltet. Bei diesem Verf. kann von einer Alkalibehandlung zwischen der Chlor- u. Sauerstoffbleiche Abstand genommen werden. Die Alkalibehandlung erfolgt durch Kochen des Materials bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck in Natronlauge. (N. P. 52 417 vom 24/9. 1930, ausg. 10/4. 1933. D. Prior. 23/11. 1929. Zus. zu N. P. 52 072; vgl. vorst. Ref.) DREWS.

Carbide and Carbon Chemicals Corp., New York, *Lösungsmittel für Celluloseester*. Man verwendet als Lösungsm. für Celluloseester einen Dialkyläther des Äthylenglykols, insbesondere des Dimethyläthers. (D. R. P. 585 530 Kl. 22 h vom 8/4. 1925, ausg. 10/10. 1933.) ENGEROFF.

Algemeene Kunstzijde Unie, N. V., Arnheim, *Behandlung von Kunstseide mit Flüssigkeiten*, darin bestehend, daß dem Spinnkuchen innerhalb des geschlossenen Spinntopfes, während dieser sich in Ruhestellung befindet, durch zwei getrennte Zuleitungen Wasch-, Bleich- o. dgl. Flüssigkeit u. gleichzeitig ein indifferentes Gas,

z. B. Luft, letzteres unter Druck, zugeführt werden. (Holl. P. 27 418 vom 18/2. 1930, ausg. 16/3. 1933.) ENGEROFF.

Thomas F. Murray jr. und **Cyril J. Staud**, Rochester, V. St. A., *Herstellung von Celluloseacetatschichten* von krystallinem bzw. narbenförmigem oder auch mattem Ausschlag für Toilettengegenstände, Modeartikel, photograph. Filme u. dgl. Je nach dem gewünschten Effekt setzt man der Celluloseesterlsg., z. B. einem Celluloseacetat mit 36—42% Acetyl-, Cellulosebutyrat, -acetostearat oder -acetomalat 30—50% *Dibenzylanilin* zu. (A. P. 1 912 718 vom 9/6. 1932, ausg. 6/6. 1933.) ENGEROFF.

Oswald Richard Schultz, Amerika, *Plastische Masse aus Cellulosederivaten*, insbesondere für Klischees u. photograph. Reproduktionen unter Verwendung von Reliefs aus gehärteter, gegebenenfalls mit Celluloid überzogener Gelatine. Man verarbeitet ein Gemisch von Cellulosenitratn verschiedenen Viscosität, z. B. 50% einer 1/2 Sek. Nitrocellulose, 10% einer 4 Sek. Nitrocellulose u. 40% einer 40 Sek. Nitrocellulose mit bis zu 5% Weichmachungsmitteln. Als Lösungsm. eignen sich am besten Mischungen von Butylacetat mit Äthylacetat. Es empfiehlt sich für die Herst. der Lsg. auf 12 bis 35% feste Stoffe 65—80% Lösungsm. zu verwenden. Gleichgute Ergebnisse gibt auch Celluloseacetat. (F. P. 744 201 vom 24/8. 1932, ausg. 15/4. 1933. A. Prior. 27/8. 1931.) ENGEROFF.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Herstellung geschichteter Preßkörper* aus Faserstoffbahnen u. einem harzartigen Bindemittel, dad. gek., daß man als Bindemittel ein Harz aus der Gruppe des *Anhydro-p-aminobenzylalkohols* u. seiner Kernhomologen verwendet. Diese Harze erhält man durch Kondensation von primären arom. Aminen mit ungefähr 1 Mol. CH₂O in Ggw. von mindestens 1/4 Mol. Säure u. nachherige Entfernung der Säure oder durch Umlagerung von Anhydroformaldehydanilin mit Säuren u. Entfernung der Säure oder durch Anhydrierung bzw. Kondensation des Aminobenzylalkohols. Die bei 100—200° schmelzenden Harze sind nicht härtbar, so daß die Schichtkörper, z. B. Wickelkörper, nicht nachgehärtet zu werden brauchen. (Schwz. P. 161 570 vom 27/4. 1932, ausg. 1/7. 1933.) SARRE.

Jonas Jonsson, Stockholm, *Herstellung von Faserplatten*, dad. gek., daß Holz in Form von Splittern o. dgl. ohne vorangehende chem. Behandlung defibriert wird, während man es gleichzeitig zerkleinert, schleift u. zwischen Walzen eines einzigen Walzenpaares preßt, wobei man die Walzen so rotieren läßt, daß die eine der beiden gleichzeitig rotierenden Walzen eine um wenigstens 75-mal größere Umfangsgeschwindigkeit aufweist als die andere, worauf die Platten in üblicher Weise aus der so erhaltenen M. mit oder ohne Zusatz von Bindemitteln hergestellt werden. (N. P. 52 663 vom 25/7. 1930, ausg. 12/6. 1933.) DREWS.

Suberit-Fabrik A.-G., Mannheim, *Herstellung von Korkformstücken* durch Behandlung von Korkabfall mit strömendem Dampf in Mischtrommeln u. nachfolgendes Pressen, dad. gek., daß die Behandlung mit gesätt. W.-Dampf von ca. 100—110° erfolgt u. bis zur völligen Erweichung u. maximaler Vol.-Vergrößerung fortgesetzt wird, worauf das Material in Formen gebracht, einem verhältnismäßig schwachen Preßdruck (ca. 0,08 at) ausgesetzt u. darauf in der geschlossenen Form auf ca. 350° erhitzt wird. (N. P. 52 190 vom 20/8. 1931, ausg. 20/2. 1933.) DREWS.

E. Russel Harrap, Chorltonville, Manchester, und **Robert Heap Turner**, Cheshire, England, *Wandbelag*. Derselbe besteht aus einer Asbestschicht, die oberflächlich mit einer Sperrholzplatte, einer Linoleum- oder Papierschicht versehen ist. Die Oberfläche kann mit einem Celluloselack lackiert werden. (E. P. 398 171 vom 3/3. 1932, ausg. 5/10. 1933.) SEIZ.

Vedag Vereinigte Dachpappen-Fabriken-A.-G., Berlin, *Zweigniederlassung Muttenz* b. Basel, *Wandbelag*, bestehend aus einer Bitumen- oder Teerdachpappe, die mindestens auf einer Seite mit gekrepptem Papier zu einem Ganzen vereinigt ist, so daß der Belag ohne Reißen des Papiers rollbar ist. — Der Wandbelag besteht aus einer an sich feuchtigkeitsundurchlässigen u. schalldämpfenden Dachpappe, die mindestens einseitig mit gekrepptem, d. h. Erhöhungen u. Vertiefungen aufweisendem Papier zu einem Ganzen vereinigt ist. Das gekreppte Papier kann also event. auf der einen oder auf beiden Seiten der Dachpappe angeordnet sein. Bei der einseitig versehenen Pappe kann die unbedeckte Seite mit einer bituminösen Überzugsschicht versehen sein, die wieder mit Sand, Talkum, Säge- oder Korkmehl abgestreut sein kann. Das Krepppapier kann wasserdicht imprägniert sein. (Schwz. P. 161 824 vom 14/5. 1932, ausg. 1/8. 1933. D. Prior. 23/5. 1931.) SEIZ.

Stedfast Rubber Co., Inc., übert. von: **James Joseph Clifford**, Mattapan, Boston, V. St. A., *Herstellung von Kunstleder*. Doppelknotiger Baumwollflanell wird zunächst beiderseitig mit einer Lsg. einer Mischung aus 70 Teilen Kautschuk, 3 Teilen Cumaronharz, 20 Teilen ZnO, 7 Teilen Farbpigment, in Naphtha bestrichen, in einem Trockenraum auf Trockenwalzen getrocknet u. unter Druck gewalzt. Dann wird die eine Seite des Gewebes auf einer Stärkemaschine mit Kartoffelstärke gestärkt, u. die andere, ungestärkte Seite mit einem Anstrich einer Lsg. von 50 Teilen reinem Kautschuk, 17 Teilen Füllstoffen, 2 Teilen Vulkanisationsmittel u. 1 Teil Farbpigment in Naphtha unter Zus. von 30 Teilen Baumwollflocken versehen. Hierauf wird mit SCl₂-Dämpfen vulkanisiert u. anschließend in einer Kammer mit NH₃-Gasen neutralisiert u. diese Seite mit einer Stärkelsg. gestärkt. (Aust. P. 7900/1932 vom 20/6. 1932, ausg. 13/7. 1933.) SEIZ.

Società Invenzioni Brevetti Anonima-Torino, Turin, *Kunstleder*. Zu der wss. Suspension animal. Faserstoffe werden ein Vulkanisierungsmittel sowie ein Beschleuniger, die in W. l. oder dispergierbar sind, zugesetzt, so daß jede einzelne Faser davon bedeckt wird. Kurz vor der Entfernung des W. setzt man Latex u. ein Koagulieremittel zu, so daß die Koagulierung des Latex während der Abscheidung des W. erfolgt u. die Vulkanisierung gleichzeitig beginnt. Zum Schutz des Prod. kann man der wss. Suspension ein l. oder leicht dispergierbares Antioxydationsmittel zusetzen. Verwendet man als Ausgangsmaterial Abfälle von gegerbten Häuten, so wird die wss. Fasersuspension zuerst entgerbt, darauf einer Gerbung u. Einfettung unterworfen. Anschließend folgt Neutralisieren u. Zusatz des Vulkanisierungsmittels, des Beschleunigers, des Antioxydationsmittels, des Latex u. Koagulieremittels. Kommen ungegerbte Hautabfälle zur Verwendung, so werden die in der Suspension befindlichen Fasern zuerst gegerbt u. gefettet. Hierauf folgt Neutralisierung der M., Zusatz des Vulkanisationsmittels usw. Der Latex u. der Gerbstoff können durch Lignin ersetzt werden. Die tier. Fasern können einen Zusatz von Pflanzenfasern erhalten. (N. P. 52 258 vom 5/7. 1930, ausg. 6/3. 1933. A. Prior. 5/7. u. 20/9. 1929.) DREWS.

Brown Co., Berlin, übert. von: **Georg A. Richter**, Berlin, *Herstellung von Kunstleder*. Eine Gewebeschicht wird zunächst beiderseitig mit einer Kautschukschicht belegt. Auf diese Kautschukschicht werden beiderseitig noch Gewebsbahnen, die auf ihrer unteren Seite mit einer Kautschuklg. versehen sind, aufgeklebt u. dieser Schichtkörper zur Imprägnierung durch eine Kautschuklg. oder w. Kautschukdispersion, die noch mit Vulkanisationsmassen u. -beschleunigern versetzt sein kann, gezogen. Nach der Trocknung wird getrocknet u. mit SCl₂-Dämpfen vulkanisiert. (A. P. 1 926 599 vom 18/1. 1929, ausg. 12/9. 1933.) SEIZ.

Brown Co., übert. von: **George Alvin Richter**, New Hampshire, *Kautschuk-kunstleder* durch Vereinigen einer porösen M. aus verfilzten Fasern mit einer Kautschukplatte u. Imprägnieren der M. mit einer Kautschuk enthaltenden Fl. (Can. P. 308 322 vom 12/12. 1929, ausg. 3/2. 1931.) Pankow.

Seiichi Yamamoto, Tokio, *Verfahren zur Herstellung eines Lederersatzmittels*, 1. dad. gek., daß man die Rinde des *Kayutarapbaumes* (*Artocarpus Kunstleri*), gegebenenfalls nach der Extraktion des Tannins, bis zu einem groben Fasernetzwerk ausarbeitet u. mehrere solcher Flächengebilde mit Kautschuk, Balata o. dgl. vorzugsweise unter Kreuzung der einzelnen Lagen miteinander unter Vulkanisation vereinigt, so daß die Rindenfasern als sehnartig wirkendes Verfestigungsmittel des erhaltenen Prod. wirksam werden. — 2. dad. gek., daß die Kayutaraprinde bei Anwendung der Röste mit Hilfe von Walzen von nichtfaserigem Material befreit u. die so erhaltenen rohen Stücke zunächst längsweise aneinander gereiht werden. — 3. dad. gek., daß die durch Strecken in das rohe Netzwerk verwandelte u. mit Kautschukmilch unter Zusatz eines Vulkanisierungsmittels imprägnierte Kayutaraprinde zunächst zu einem Block übereinandergelegt wird, daß alsdann aus diesem Block Schrägschnitte hergestellt, u. daß schließlich die so gebildeten Stücke mit ihren Rändern übereinandergelegt, erhitzt u. vulkanisiert werden. — 4. Lederersatz aus gegebenenfalls mit einem Prägemuster versehenem Kautschuk, in den ein rohes, aus Kayutaraprinde durch Aufarbeiten gewonnenes Netzwerk als Verstärkungsmittel eingebettet ist. (D. R. P. 584 605 Kl. 8h vom 20/11. 1931, ausg. 22/9. 1933.) BEIERSDORF.

John Massey Preston, *Modern textile microscopy*. London: Emmott 1933. (327 S.) 8°. 15 s. net.

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

A. Cappuyens, *Die Verwendung von Staubkohle in der Industrie*. Geschichtlicher Rückblick. Herst. u. Verwendung von Staubkohle. (Bull. Ass. anciens Étudiants École supér. Brasserie Univ. Louvain **33**. 153—58. Okt. 1933.) SCHINDLER.

W. Miehr, *Die wichtigsten Eigenschaften feuerfester Baustoffe für Braunkohlenfeuerungen*. (Vgl. C. 1933. II. 2440.) Die chem. u. physikal. Eigg. der handelsüblichen u. Sondererzeugnisse der Industrie der feuerfesten Baustoffe werden aufgeführt u. die Güteforderungen einer Kritik unterzogen. Es wird gezeigt, daß für Braunkohlenfeuerungsanlagen nicht nur allein die feuerfesten Baustoffe, sondern in erheblichem Maße auch konstruktive Belange von Bedeutung sind. Richtlinien zur Zusammenarbeit von feuerfester Keramik u. Feuerungstechnik. (Braunkohle **32**. 757—65. 778—83. 21/10. 1933. Stettin.) BENTHIN.

Heinze, *Über die Entgasung von Braunkohlen im Rahmen einer deutschen Treibstoff- und Mineralölversorgung*. Besprechung der Leistungsfähigkeit der jetzt in Deutschland bestehenden Schwelanlagen u. der Entwicklungsmöglichkeiten der deutschen Braunkohlenindustrie überhaupt. (Braunkohle **32**. 773—78. 21/10. 1933. Berlin.) BENTH.

R. C. Bickmore, *Neue Verwendungsgebiete für Kohleleer*. Zusammenfassender Bericht über die Verwendung der Phenole als Ausgangsprod. für Kunstharze (Formaldehydkondensationsprodd.) u. Netzmittel, sowie als Motortreibmittel. Umwandlung von Naphthalin in Bzl. durch Oxydation über die Phthalsäure wird besprochen sowie die katalyt. Hochdruckhydrierung von Teerölen zwecks Gewinnung von Schmierölen. (Chem. Industries **33**. 306. Okt. 1933.) K. O. MÜLLER.

C. M. Cawley, *Die Hydrierung einiger Carbonsäuren*. Auf Grund früherer Ergebnisse der Crackhydrierung von Phenolen (C. 1932. II. 1558 u. 1933. I. 1879) wurden Benzoesäure, Natriumbenzoat, Benzophenon, Salicylsäure u. Phthalsäureanhydrid bei 450° mit 100 at Wasserstoff-Anfangsdruck 2 Stdn. ohne sowie in Ggw. von ungeschwefeltem u. geschwefeltem Mo-Katalysator hydriert. Die Benzoesäure wurde außerdem bei 300, 350 u. 400° ohne Katalysator untersucht. Unter den Normalbedingungen lieferte Benzoesäure Bzl., Toluol u. in geringer Ausbeute hochsd. Neutralöle; Rk.-Beginn zwischen 300 u. 350°. Bei den tieferen Temp. bildet sich außerdem Dibenzyl. Natriumbenzoat wird unvollständig in Bzl., Toluol u. Diphenylmethan umgewandelt; ebenso Benzophenon, das als Hauptprod. Diphenylmethan bildet. Salicylsäure ergab Phenol; Phthalsäureanhydrid Bzl. u. Toluol. Der Einfluß der Katalysatoren ist gering; es wird bloß die Bldg. der aromat. KW-stoffe etwas begünstigt. Lediglich bei der Salicylsäure wurde auch der aromat. Kern hydriert. (Fuel Sci. Pract. **12**. 366—70. Nov. 1933. Greenwich.) SCHUSTER.

Fried. W. Landgraeber, *Erdgase und ewige Feuer*. (Kohle u. Erz **30**. 284—85. 1/11. 1933.) K. O. MÜLLER.

Percy Meyer, *Ein theoretischer Vergleich von Erdöldestillationssystemen*. Durch Verss. u. rechner. Ableitung prüft Vf. den Trennungsgrad, der bei einer Dest. von 0—400° eines geradlinig steigenden Siedegemisches in 50% Destillat u. 50% Rückstand errechnet werden kann. Sowohl kontinuierliche als auch diskontinuierliche Dest.-Verf. werden in den Kreis der Unters. gezogen, wobei das Rücklaufverhältnis u. die Plattenzahl in den Fraktioniertürmen jeweils berücksichtigt werden. Tabellen, Diagramme, rechner. Ableitungen, sowie genaue Angaben über Vers.-Durchführung im Original. (J. Instn. Petrol. Technologists **19**. 819—34. Okt. 1933.) K. O. MÜLLER.

E. G. Ragatz, **E. R. Mc Carney** und **R. E. Haylett**, *Beziehung von Druck und Temperatur und Gesamtwärme bei niedrigem Druck von Petroleumfraktionen*. Aus der Abhängigkeit von Siedebereich gleichartiger Petroleumfraktionen bei gleichem Druck von der Temp. wird der Kp. eines hypothet. KW-stoffes ermittelt von gleichem Mol.-Gew., wie ihn das Gemisch aufweist. Die Abhängigkeit der Kpp. dieses „äquivalenten reinen Siedebereichs“ vom Druck scheidet die wirklich gefundene Druck-Temp.-Kurve in einem krit. Punkt, der für techn. Verhältnisse hinreichend mit dem der reinen KW-stoffe von gleichem Mol.-Gew. übereinstimmt. Diese Verhältnisse werden zur Best. der partiellen Verdampfung u. des Gesamtwärmeinhaltes verwendet. (Ind. Engng. Chem. **25**. 975—79. Sept. 1933. Los Angeles, Calif., Union Oil Comp. of California.) J. SCHMIDT.

F. B. Thole und **S. F. Birch**, *Chemische Verwendung von Erdöl*. Allgemeine Betrachtungen über die Gewinnung wertvoller chem. Prodd. wie AA., Athan., Ester, Ketone u. chlorierte Verb. aus Gasen der Paraffinreihe, sowie deren Kondensation

u. Polymerisation zu Motortreibmitteln u. Schmierölen. Die Verwertbarkeit von S-Verbb., u. die Oxydation von höheren KW-stoffen wird besprochen. (Chem. Industries 33. 310—12. Okt. 1933.) K. O. MÜLLER.

Kenneth S. Ritchie, *Das Hypochloritverfahren zur Behandlung von Naturbenzin*. An Hand prakt. Betriebsergebnisse prüft Vf. den Einfluß der Konz., der Temp. sowie Temp.-Steigerung u. Zeit auf die Raffinationswrkg. des Hypochlorits sowie Reinheit u. Stabilität der Raffinate. (Petrol. Engr. 4. Nr. 13. 28—32. Sept. 1933.) K. O. MÜ.

Donald B. Brooks, *Ozon ruft starkes Klopfen hervor*. Vf. beobachtete bei seinen Unters. über die Auspuffgase bei einem C. F. R.-Motor, bei denen er zur Reinigung einen elektrostat. Reiniger (Cottrell) verwendete, daß bei Einschaltung des Starkstromes der Motor stark klopfte. Vf. versucht das Verh. zu erklären, doch konnte er quantitativ die Erscheinung noch nicht erklären. Das durch Reibungselektrizität erzeugte Ozon war von z geringer Konz., um Vergleichsverss. damit anstellen zu können. Aus den Unters.-Befunden geht hervor, daß das Ozon ein neues Mittel darstellt, um die Explosion in Verbrennungsmotoren zu prüfen. Die Wrkg. des Ozons u. Tetraäthylbleis auf Motortreibmittel, wenn auch in entgegengesetzter Richtung, ist von derselben Größenordnung. Verschiedene Mengen Ozon sind erforderlich, um die klopfverhindernde Wrkg., die durch Gebrauch von verschiedenen Antiklopfmitteln erreicht wurden, zu kompensieren. Weiterhin fand Vf., daß die Explosion verschiedener Motortreibmittel durch Zumischen von Ozon zur Ansaugluft verschieden beeinflusst wird. Die Konz. des Ozons hingegen ist ohne meßbaren Einfluß auf die Kraftausbeute, Wirtschaftlichkeit oder optimale Frühzündung. Wird Ozon mit den Motortreibstoffen vermischt, so tritt ein Abfall der Klopfestigkeit ein. Genaue Vers.-Beschreibung u. Tabellen im Original. (J. Instn. Petrol. Technologists 19. 835—44. Okt. 1933.) K.O.M.

S. Popow und T. Prokofjewa, *Säureteer nach der Reinigung von aromatischen Kohlenwasserstoffen*. Der nach Reinigung des durch Pyrogenisation von Leuchtöldestillat erhaltenen Rohbenzols u. Toluols verbleibende Rückstand läßt sich am besten zur Reinigung von Xylol u. Motortreibmitteln verwenden; die Rückstände kann man als Rohmaterial für Firnisersatzprodd. verwenden. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] 1932. Nr. 5. 83—86. Baku.) SCHÖNFELD.

W. T. Sieber, *Hochdruckschmiermittel, wie sie für die neuen Automobilgetriebe gefordert werden*. Vf. gibt zuerst einen Überblick über die in den letzten Jahren erzielten Forschungsergebnisse u. begründet darauf die Eigg., die ein Hochdruckschmiermittel besitzen soll. Er teilt die Hochdruckschmiermittel in 3 Gruppen, 1. Mischungen von Mineralöl u. fettem Öl, das mit Schwefelchlorid behandelt worden ist. Diese Vereinigung der beiden Komponenten (fettes Öl u. S) ergibt die besten Resultate, 2. Mischungen von Mineralöl u. einem verseifbaren Öl, dem elementarer S zugemischt worden ist u. 3. Bleiseisenschmiermittel, denen S zugeführt worden ist oder in denen der S schon von den Mineralölen aus enthalten ist. Vf. stellte in Prüfmaschinen (ALLMAN, FLOYD u. TIMKEN) fest, daß 3 von der WAVERLY OIL WORKS Co., Pittsburgh, hergestellte Hochdruckschmiermittel SAE—90, SAE 110 u. SAE 160 bei gutem Erstarrungspunkt allen gestellten Anforderungen genügen. (Petrol. Engr. 4. Nr. 13. 22—23. Sept. 1933.) K. O. MÜLLER.

Mallison, *Kaltteere für Straßenbau, neue deutsche Normen*. (Vgl. C. 1933. II. 967. 2217.) (Chem. Industries 33. 319—20. Okt. 1933.) K. O. MÜLLER.

Heinrich Rosenberg, *Mikroasbest in der Asphaltindustrie und im Straßenbau*. Fortschrittsbericht. (Petroleum 39. Nr. 45. 1—12. 1933. Wien.) CONSOLATI.

J. Oberbach, *Praktische Erfahrungen mit der Mikronenbestimmung in Teeren nach Dr. Nellensteyn*. Unters. ergeben, daß keinerlei Zusammenhang zwischen der Mikronenzahl u. anderen Kennzahlen der Teere festzustellen ist. Die Praxis hat gezeigt, daß ein Teer für Straßenbauzwecke durchaus geeignet ist, auch wenn er bei der Mikronenunters. eine wesentlich niedrigere Mikronenzahl ergibt, als die von NELLENSTEYN geforderte Mindestzahl von 14 Millionen. (Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. 33. 814—16. 1933. Köln.) CONSOLATI.

George P. Spencer, New York, V. St. A., *Behandlung von Kohle*. Zur Verschönerung des Aussehens u. zur Verhinderung des Staubens soll die Kohle mit einer wss. Lsg. von Ligninsulfonsäuren, wie sie beim Holzaufschluß erhalten werden, behandelt werden, wobei man gegebenenfalls Mineralöle oder Farbstoffe zusetzen kann. (A. P. 1916 539 vom 11/12. 1929, ausg. 4/7. 1933.) DERSIN.

Thomas Herbert Parry, Northwich, **William Johnson** und **Henry Alexander Sherwin Gothard**, London, *Schmelzung von Kohle*. Die Kohle wird mit *Teer* oder *Pech* gemischt u. in Behälter aus Stahl, die auf einer Schleppkette befestigt sind, eingefüllt u. mit dieser in die zur Schmelzung dienenden Retorten eingeführt. Man erhält einen stückigen Halbkoks u. eine hohe Ausbeute an Leichtölen. (E. P. 398 160 vom 29/1. 1932, ausg. 5/10. 1933.) DERSIN.

International Bitumenoil Corp., New York, übert. von: **James N. Vandegriff** und **Carl Postel**, V. St. A., *Schmelzung von Kohle*. Die Kohle wird in einem Drehrohren zunächst bei niedriger Temp. unter Absaugen der W.-Dämpfe vorbehandelt u. dann allmählich in eine heißere Zone übergeführt, in der die Schmelzung bei höherer Temp. unter Absaugung der gebildeten Teerdämpfe u. Gase durchgeführt wird. (A. P. 1 916 900 vom 16/8. 1928, ausg. 4/7. 1933.) DERSIN.

André Guagnino, Frankreich, *Verschmelzung von Kohle*. Man verwendet eine senkrechte, nach oben kon. verjüngte gußeiserne Retorte, die im Innern radiale Rippen besitzt, so daß Zellen gebildet werden. In dem von den Rippen nicht erreichten Innenraum der Retorte ist ein kon., nach unten sich verjüngendes Eisenrohr eingesetzt, das nach oben herausgezogen werden kann, u. das dazu dient, die Kohle in die Zellen fest einzudrücken u. den Wärmeübergang auch von innen her zu ermöglichen. (F. P. 751 176 vom 21/2. 1933, ausg. 28/8. 1933.) DERSIN.

Comp. Générale de Construction de Fours, Frankreich, *Verkokung von Kohle*. Feinkohle verschiedener Art wird gemischt u. gegebenenfalls noch mit W., Pech oder Teer versetzt u. in Form kon. Hohlrohre gepreßt, deren Größe so bemessen ist, daß sie aufeinander gesetzt eine senkrechte kon. Retorte ausfüllen, in der sie nach Einsatz eines Kernrohres unter Beheizung von außen u. innen verkokt werden. (F. P. 752 009 vom 6/3. 1933, ausg. 15/9. 1933.) DERSIN.

Pierre Eugène Henri Forsans, Frankreich, *Verkokung von Feinkohle*. Die Kohle wird in einen h. Gasstrom versprüht, entgast u. dabei in feine Kokspartikelchen übergeführt, die mit weiterer Feinkohle oder anderen Bindemitteln gemischt, gegebenenfalls brikiert u. bei höherer oder tieferer Temp. verkokt werden. Die erhaltenen Gase werden vor der Teerkondensation h. u. trocken entstaubt, um einen staubfreien Teer zu gewinnen. Der Teer kann durch Einblasen in einen h. Gasstrom anschließend gecrackt werden. (F. P. 750 366 vom 3/5. 1932, ausg. 9/8. 1933.) DERSIN.

Lehigh Coal and Navigation Co., Philadelphia, übert. von: **Edwin L. Willson**, Glenside, V. St. A., *Verkokung von brikiertem Kohle*. Die Briquette werden auf eine Schicht minderwertiger Kohle, die auf einem Wanderrost ausgebreitet u. durch Einblasen von Luft von unten her glühend gehalten wird, aufgebracht u. dabei verkokt. Die entstehenden Gase werden durch Sekundärluft oberhalb der Briquette verbrannt. Die h. Verbrennungsgase dienen zum Betrieb einer Dampfkesselanlage. Die verkokten Briquette werden von dem Wanderrost allmählich aus der h. Zone herausgeführt u. automat. ausgetragen. (A. P. 1 918 162 vom 1/11. 1928, ausg. 11/7. 1933.) DERSIN.

Alfred Pott, Essen, Ruhr, *Verfahren zum Betrieb von Ferngasversorgungsanlagen mit einem Gas von gleichmäßig hohem Heizwert* nach D. R. P. 567 821, dad. gek., daß ein Teil des noch ungereinigten, zur Fernleitung gesammelten Koksofengases abgezweigt u. zwecks Gewinnung des Regelgases u. Reinigung unter Druck zerlegt wird. (D. R. P. 586 337 Kl. 26c vom 26/10. 1926, ausg. 20/10. 1933. Zus. zu D. R. P. 567 821; C. 1933. I. 2027.) DERSIN.

James Alexander Macdonald, Nakura, *Herstellung von Wassergas, insbesondere zum Betrieb von Verbrennungsmotoren*. In eine Verbrennungskammer wird fester oder fl. Brennstoff, wobei man letzteren z. B. mit der Luft zusammen einführt, verbrannt. Das einen verhältnismäßig geringen Durchmesser aufweisende Luftzuführungsrohr befindet sich nahe am Boden der Kammer. Mit der benötigten Luft wird soviel W. eingeführt, daß der Boden der Kammer dauernd damit bedeckt ist. Der Brennstoff wird durch ein zweites, etwas höher gelegenes Rohr eingeführt. Obwohl die lokalisierte Weißglühzone in der Kammer eine Temp. von 1300° oder mehr aufweist, haben doch die Wandungen der Kammer eine verhältnismäßig niedrige Temp., so daß man Metallbehälter der üblichen Ausführung verwenden kann. Das erhaltene Gas kann nach dem Trocknen ohne weiteres benutzt werden. (N. P. 52 927 vom 28/6. 1930, ausg. 14/8. 1933.) DREWS.

Jacques Gustave Schulz, Frankreich, *Reinigen von Brennstoffgasen, die zum Antrieb von Motoren dienen*. Z. B. durch Carbonisierung von Holz erhaltenes Gas wird zuerst durch Kühlen vom größten Teil der darin enthaltenen kondensierbaren Be-

standteile befreit. Hierauf erhitzt man das Gas, so daß sich die noch darin enthaltenen Dämpfe möglichst weit vom Sättigungspunkt entfernen. Die erhitzten u. trockenen Gase passieren ein Filter u. werden unter solchen Bedingungen gehalten, daß eine Verstopfung des Filters nicht eintritt. (F. P. 752 619 vom 21/6. 1932, ausg. 27/9. 1933.) DREWS.

Gewerkschaft Mathias Stinnes, Essen, *Gewinnung von Schwefel aus Gasreinigungsmasse*. Zu F. P. 699 839; C. 1931. I. 3637 ist nachzutragen, daß der zu behandelnden S-haltigen M. W. zugesetzt wird, falls es nicht in ausreichendem Maße in der M. anwesend ist. Der W.-Geh. der Ausgangsmasse wird so eingestellt, daß er in der zur Filtration kommenden Restmasse eine Höhe von 10—20%_o zweckmäßig 15%_o erreicht. (D. R. P. 588 408 Kl. 12 i vom 19/10. 1929, ausg. 17/11. 1933. Zus. zu D. R. P. 573 868; C. 1932. II. 4508.) DREWS.

Ges. für Kohlentechnik m. b. H., Dortmund-Eving (Erfinder: **Wilhelm Gluud**, Dortmund-Eving), *Verfahren zur Reinigung von rohem Rhodanmonium*, das auf Kokereien anfällt, durch Umkrystallisieren, dad. gek., daß man unter Verwendung k. W. eine kaltgesätt. Lsg. des Salzes herstellt, die festen Verunreinigungen abtrennt, erst dann die Lauge eindampft u. zur Krystallisation bringt. (D. R. P. 586 587 Kl. 12 k vom 8/5. 1932, ausg. 23/10. 1933.) MAAS.

Paul Guillaume, Frankreich, *Herstellung von Holzkohle*. Zur Verkokung sollen gebrauchte, aus Hartholz hergestellte u. mit Kresot imprägnierte Eisenbahnschwellen verwendet werden, die in mit Al₂O₃-haltigen, keram. Massen ausgeschlagenen Retorten trocken dest. werden. (F. P. 751 031 vom 3/2. 1932, ausg. 25/8. 1933.) DERSIN.

Émile Augustin Barbet, Frankreich, *Teergewinnung bei der Holzdestillation*. Man leitet das Gas-Dampfgemisch von oben in eine Vorr., in der sich Flügelräder in schneller Umdrehung befinden, so daß die Teertröpfchen gegen die auf etwa 100° erhitzte Wand der Vorr. fliegen, sich dort vereinigen u. herabfließen. (F. P. 750 670 vom 10/5. 1932, ausg. 16/8. 1933.) DERSIN.

Merrimac Chemical Co., Inc., übert. von: **William S. Wilson**, Boston, Mass., V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von Essigsäure*. Teerfreie Dämpfe der *Holzdest.* werden bei Temp. nicht wesentlich über 100° mit einem aus solchen Dämpfen erhaltenen *Holzöl*, das bei etwa 150—180° zu sieden beginnt, zwecks Herauslösen der Essigsäure behandelt, das gel. W. als konstant sd. Mischung mit dem *Holzöl* abdest. u. hierauf bei höherer Temp. die Essigsäure entfernt. Das aus dem Kondensat durch Schichtentrennung von W. befreite *Holzöl* wird zu neuer Extraktion verwendet. Eine Zeichnung erläutert die verwendete Apparatur. (A. P. 1 928 746 vom 31/8. 1928, ausg. 3/10. 1933.) DONAT.

Eastman Kodak Co., Rochester, New York, übert. von: **Herbert G. Stone**, Kingsport, Tennessee, V. St. A., *Neutralisierung roher Holzessigsäure*. Bei der Neutralisierung dieser Säure mit Alkalicarbonat, z. B. Soda, wird das Schäumen u. damit die Verwendung großer Rk.-Gefäße dadurch vermieden, daß man erst das Carbonat mit einem Teil der Säure, z. B. vorteilhaft mit etwas weniger als der Hälfte der berechneten Menge, in das Bicarbonat umwandelt u. dann zweckmäßig unter Rühren den Rest der Säure zufügt. (A. P. 1 917 338 vom 18/11. 1931, ausg. 11/7. 1933.) DONAT.

Franz Fischer, Mülheim, *Verfahren zur Gewinnung kohlenstoffreicherer Kohlenwasserstoffe durch Erhitzen von Methan*, dad. gek., daß zwei nach dem Regenerativsystem arbeitende Apparaturen zu einer Umsetzungseinheit zusammengeschlossen sind, die eine gemeinsame Zuleitung an der Zusammenfügungsstelle sowie Zu- u. Ableitungsstellen an den der Zusammenfügungsstelle gegenüberliegenden Enden besitzen. Der Umsetzungsraum kann durch eine Vielzahl von ununterbrochenen Kanälen gebildet werden. Aus Leuchtgas werden bei 1100° in 0,18 Sek. *Benzol* u. Homologe gewonnen. (D. R. P. 583 851 Kl. 12 o vom 21/1. 1930, ausg. 13/9. 1933. Zus. zu D. R. P. 578 311; C. 1933. II. 4352.) KINDERMANN.

Tretolite Co., Webster Groves, übert. von: **Melvin de Groote**, St. Louis, *Erdölgewinnung*. Emulsionen aus wss., ca. 15%_{ig} Säure, wie HCl oder HCl u. HNO₃, im Verhältnis 15:1 mit Rohsteinkohlenteeröl oder CCl₄, die mittels öllöslichen Sulfosäuren aus Petroleum-KW-stoffen stabilisiert sind, lassen sich durch die metall. Rohrleitungen von Erdölgewinnungsanlagen ohne Nachteil für diese in den Untergrund einführen, wo sie durch Lsg. des Gesteins die Ergiebigkeit der Erdölquelle erhöhen. (A. P. 1 922 154 vom 9/1. 1933, ausg. 15/8. 1933.) MAAS.

Truman B. Wayne, Houston, Texas, *Trennung von Petroleumemulsionen*. Zur Trennung von Wasser-in-Öl-Emulsionen setzt man der Emulsion eine Lsg. eines Kondensationsprod. eines Phenols u. eines mehrwertigen Alkohols u. eines Stoffes, der die Bldg. harter, unl. Harze verhindert, z. B. einer Fettsäure oder einer kernsubstituierten aromat. Sulfonsäure, zu. Man verwendet z. B. ein Kondensationsprodukt, das aus molekularen Mengen *Phthalsäure*, *Diäthylenglykol* u. *Ölsäure* bei 200—210° erhalten u. das danach bei etwa 90—140° zur Erzielung der Wasserlöslichkeit sulfoniert wurde. (A. P. 1 919 871 vom 31/5. 1932, ausg. 25/7. 1933.)

DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Martin Müller-Cunradi**, **Wilhelm Simmat** und **Erhart Willig**, Ludwigshafen a. Rh.), *Destillationsverfahren*. Verf. der kontinuierlichen Dest. leichte KW-stoffe enthaltender Fll., wie *Mineralöle* o. dgl., unter Anwendung einer Vorerhitzung, dad. gek., daß man die in einem Röhrenerhitzer bis oder annähernd bis zum Endsiedepunkt des zu gewinnenden Destillats unter Druck erhitzten Öle in entspanntem Zustande über von innen beheizte horizontale Rohre in dünner Schicht rieseln läßt. — Die Dest. läßt sich so in außerordentlich schonender Weise durchführen, da das Prod. im Schlangenvorwärmer nur kurze Zeit u. nicht über seinen Siedepunkt hinaus erhitzt zu werden braucht. (D. R. P. 586 436 Kl. 23b vom 24/9. 1929, ausg. 21/10. 1933.)

DERSIN.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Lyman C. Huff**, Chicago, V. St. A., *Destillation schwerer Ölrückstände auf Koks*. Man verwendet eine stehende Blase, die so von Heizzügen umgeben ist, daß der untere Teil nur von der strahlenden Wärme beheizt u. der obere Teil von den aus den Heizzügen austretenden heißen Gasen direkt umspült wird. (A. P. 1 916 319 vom 11/8. 1930, ausg. 4/7. 1933.)

DERS.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Alfred Fisher**, Elizabeth, V. St. A., *Verarbeitung von Petrolkoks zu Brennstoffen*. Der Koks wird gebrochen, durch Erhitzen von flüchtigen Anteilen bis auf 3—5% befreit, dann mit einem Bindemittel, wie *Asphalt*, *Pech* oder *Sulfitaubleue*, versetzt u. brikettiert. Die Brikette können zur Erzeugung rauchloser Brennstoffe noch in einer Retorte verkockt werden. (A. P. 1 916 308 vom 24/6. 1929, ausg. 4/7. 1933.)

DERSIN.

Gasoline Products Co., Inc., Wilmington, übert. von: **Walter M. Cross**, Kansas City, V. St. A., *Druckwärmespaltung von Mineralölen*. Das Rohöl wird unter Druck in einer Rohrschlange auf Spalttemp. erhitzt u. tritt in eine Verdampfungskammer ein, aus der die Dämpfe unter Druckentlastung in eine Kolonne oberhalb des fl. Ölspiegels eingeleitet werden. Unmittelbar darüber ist eine Dispersionszone vorgesehen, die mit Metallspänen, Raschigringen u. dgl. angefüllt ist, durch die die Dämpfe hindurchtreten, während gleichzeitig das Dephlegmat des oberen Kolonnenteils abgezweigt u. nach Durchlauf durch einen Kühler auf die Füllkörper aufgeleitet wird. (A. P. 1 916 205 vom 3/9. 1925, ausg. 4/7. 1933.)

DERSIN.

Fuel Research Board, Physical and chemical survey of the national coal resources. 29, An investigation of the accuracy of routine analytical determinations on coal and coke. London: H. M. S. O. 1933. 9 d. net.

XX. Schieß- und Sprengstoffe. Zündwaren.

K. K. Andreew, *Notiz zur Theorie der Detonation*. Den Unterschied zwischen der Detonation der sog. Initialsprengstoffe u. der Explosion der Sekundärexplosivstoffe sucht Vf. auf folgende Weise zu deuten. Die gesamte Kettenlänge der Rk. wird durch die bekannte Formel $N = (v/1 - a v e^{-u/R T})$ dargestellt, wo N die Länge der primären Kette, a eine für jeden Explosivstoff bestimmte Konstante u. u die Differenz der Aktivierungswärme u. der Energie eines Rk.-Prod. Teilchens bedeuten. $u = E - (Q + E/n)$ wo Q die Rk.-Wärme u. n die Zahl der Rk.-Prod. Teilchen sind. Die krit. Temp., wo die Kette unendlich lang wird, ist proportional u . In der Tat sind diese u -Werte für die Initialsprengstoffe (Bleiazid u. Knallquecksilber) beträchtlich niedriger als die entsprechenden für Trotyl u. Pikrinsäure, so daß bei wesentlich niedrigeren Temp. die erforderlichen unendlich langen Ketten entweder durch adiab. Vorerhitzung der in die Rk. eintretenden Schicht oder direkt durch gerichtete Stoßenergie der Rk.-Prodd. entstehen können. (Physik. Z. Sowjetunion 4. 120—24. 1933. Leningrad, Inst. für chem. Phys.)

BRAUER.

Stan. von Monasterski, *Über die Wirkung der Salpetersäure auf verschiedene Zuckerarten*. Zucker werden von Salpetersäure nitrirt, wenn man die oxydierende

Wrgk. vorhandener Stickoxyde durch Zusatz von *Harnstoffnitrat* (16⁰/₁₀₀ des Zuckers) oder *Pinenchlorhydrat* (30⁰/₁₀₀) ausschaltet. — *Octonitrosaccharose*, C₁₂H₁₃O₂₇N₈. Weiße, glänzende Blättchen, l. in A.-Ä. u. Ä., wl. in Essigester, unl. in W. F. 80—82°, verpufft bei 169—170°, [α]_D²⁰ = +24° (A.). Explosionswärme 950 kcal, TRAUZLblockprobe: 296 ccm für 10 g. — *Octonitromallose*, C₁₂H₁₄O₂₇N₈. Perlmutterweiße Täfelchen vom F. 135°, Verpuffungstemp. 171—180°, [α]_D²⁰ = +39,5° (A.), D. 1,62. Explosionswärme 1025 kcal. — *Maltobenzit*. Octonitromallose wird mit m-Dinitrobenzol im Verhältnis 2:1 in Ggw. von 2 Teilen Bzl. bei 70° gemischt u. geknetet. Verpuffungstemp. ~200°, Explosionswärme 936 kcal. TRAUZLblock: 257 ccm für 10 g. (Z. ges Schieß- u. Sprengstoffwes. 28. 349—50. 1933.) ERLBACH.

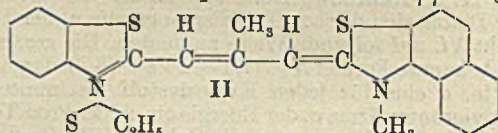
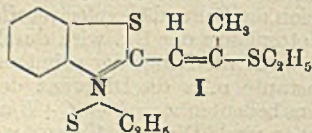
A. Holter, Brevik, *Elastische zusammenpreßbare Vorladung für Geschützmunition* mit regelbarer Preßlänge, bestehend aus einem zusammenpreßbaren Behälter, der einen Kern von zusammenpreßbarem Material enthält, dad. gek., daß dieser Behälter gebildet wird aus zwei ineinander geschobenen Hülsen aus Zellstoff oder aus Zellstoff u. Holzmasse. (N. P. 52 670 vom 3/5. 1930, ausg. 12/6. 1933.) DREWS.

XXIV. Photographie.

Kurt Bratring, *Verwertung von Filmabfall*. Patentübersicht. (Nitrocellulose 4. 161—62. 184—86. Okt. 1933.) FRIEDEMANN.

Filmindustrie, Oslo, *Anbringen von Text auf Films o. dgl.* Zum Erweichen der photograph. Haut verwendet man eine wss. Lsg. von Soda u./oder Formalin. Das Mischungsverhältnis dieser Stoffe wird der Art der zu behandelnden Schicht angepaßt. Bei harten Schichten benutzt man eine stark schwellend wirkende Lsg., bei weichen Schichten dagegen nur eine schwach schwellend wirkende Lsg. (N. P. 52 455 vom 16/6. 1931, ausg. 18/4. 1933.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Polymethin-farbstoffen*. Quaternäre Stickstoffbasen, die in α-Stellung eine reaktionsfähige CH₃ enthalten, läßt man auf Alkylester von Aroylthioimidsäuren einwirken. Die Rk. kann in zwei Stufen ausgeführt werden, in der ersten Stufe verwendet man Essigsäureanhydrid, in der zweiten Pyridin, Piperidin als Kondensationsmittel; das in der ersten Stufe erhaltene Zwischenprod. kann isoliert werden u. dann mit einer anderen quaternären Ammoniumbase zu einem unsymmetr. Farbstoff kondensiert werden, die Sensibilisatoren für photograph. Emulsionen sind. — *2-Methylbenzthiazoläthyljodid* erhitzt man unter Rückfluß 4 Stdn. mit *Äthylthioacetanilid* u. Essigsäureanhydrid, nach dem Kühlen versetzt man mit Ä., dekantiert von der braunen viscosen M. Durch Lösen in A. bei 50—60° erhält man Krystalle (I). Durch Erhitzen dieses Prod. mit Pyridin u. Piperidin unter Rückfluß in 2 Stdn. erhält man nach dem Zusatz von KJ den Farbstoff *1,1'-Diäthylmesomethylbenzthiocarbocyanin*, Krystalle aus A. Das Maximum der Absorption der Lsg. in A. entspricht einer Wellenlänge von etwa 550 μm; eine Sensibilisierung der Bromsilberemulsion mit 4% Jodsilber erfolgt zwischen 490 u. 680 μm. — Durch Erhitzen von I mit dem *Dimethylsulfat* des *2-Methyl-4,5-benzobenzthiazols* u. Pyridin erhält man nach Zusatz von KJ *1-Äthyl-1'-methyl-6',7'-benzmesomethylbenzthiocarbocyaninjodid* (II), dessen Maximum der Absorption etwa bei 565 μm liegt;



eine Sensibilisierung erfolgt zwischen 495 u. 690 μm, im Maximum bei 610 μm. — Man erhitzt I mit dem *Äthyljodid* der *5-Diäthylamino-2-methylbenzthiazol* in Pyridin u. Piperidin, nach Zusatz von KJ erhält man *1,1'-Diäthyl-6'-diäthylaminomesomethylbenzthiocarbocyaninjodid*, Krystalle aus A., das Maximum der Absorption der alkoh. Lsg. liegt bei etwa 585 μm, eine Sensibilisierung erfolgt zwischen 500 u. 725 μm, im Maximum bei 620 μm. — Aus I u. dem *Diäthylsulfat* des *2-Methyl-6,7-benzobenzthiazols* erhält man *1,1'-Diäthyl-4',5'-benzomesomethylbenzthiocarbocyanin*, Krystalle aus A., das Maximum der Absorption der alkoh. Lsg. liegt bei 565 μm, eine Sensibilisierung erfolgt zwischen 500 u. 670 μm, im Maximum bei 595 μm. — Man erhitzt das *Äthyljodid* des

2-Methylbenzselenaazols mit Äthylisothioacetanilid u. Essigsäureanhydrid, es entsteht eine Verb. III, durch Erhitzen von III mit 2-Methylbenzselenaazoljodäthylat in Pyridin u. Piperidin entsteht 1,1'-Diäthylmesomethylbenzselenaazocarbocyaninjodid, dessen Sensibilisierungsbereich zwischen 500 u. 675 μ u. dessen Maximum bei 605 μ liegt. — Durch Erhitzen von III mit dem Äthyljodid des 5-Diäthylaminobenzthiazols in Pyridin u. Piperidin erhält man nach Zusatz von KJ 1,1'-Diäthyl-6'-diäthylaminomesomethylbenzselenaazocarbocyaninjodid, dessen Maximum der Absorption bei 585 μ u. dessen Sensibilisierungsbereich zwischen 500 u. 715 μ , im Maximum bei 620 μ liegt. — Aus III u. dem Dimethylsulfat des 2-Methyl-4,5-benzobenzthiazol entsteht 1,1'-Diäthyl-6,7'-benzomesomethylbenzselenaazocarbocyaninjodid, dessen Maximum der Absorption bei 570 μ u. dessen Sensibilisierungsvermögen zwischen 500 u. 695 μ , im Maximum bei 610 μ liegt. — Man erhitzt das Äthyljodid des 5-Methoxy-2-methylbenzselenaazols mit Äthylisothiopropionanilid in Pyridin auf 130°, nach dem Kühlen auf 50° gibt man CH₃OH u. eine wss. Lsg. von NaClO₄, beim Abkühlen scheidet sich das Perchlorat des 1,1'-Diäthyl-6,6'-dimethoxymesoäthylbenzselenaazocarbocyanin, grüne Krystalle, ab, Maximum der Absorption bei 580 μ , Sensibilisierungsvermögen zwischen 500 u. 710 μ , im Maximum 670 μ . Den gleichen Farbstoff erhält man, wenn man an Stelle des Äthylisothiopropionanilids das Äthylisothiopropionnitranilid oder Äthylisothiopropiontoluid verwendet. — Man erhitzt das Äthyljodid des 2-Methylbenzthiazols u. Äthylisothiopropionanilid, löst den entstandenen festen Rückstand in A. u. versetzt mit Ä., es entsteht eine Verb. IV, F. 185—186°. Aus IV u. dem Jodäthylat des 2-Methyl-5-methoxybenzselenaazol entsteht 1,1'-Diäthyl-6'-methoxymesoäthylbenzthiobenzselenaazocarbocyaninjodid, Krystalle, Absorptionsmaximum 565—570 μ , Sensibilisierungsvermögen von 500—705 μ , Maximum bei 650 μ . — Aus IV u. dem Dimethylsulfat des 2-Methyl-4,5-benzobenzthiazols entsteht der Farbstoff 1-Äthyl-1'-methyl-6',7'-benzomesoäthylbenzthiobenzselenaazocarbocyaninjodid, Absorptionsmaximum bei 570 μ , Sensibilisierung zwischen 500 u. 705 μ , im Maximum 650 μ . — Aus IV u. dem Dimethylsulfat des 2-Methyl-4,5-benzobenzthiazols entsteht 1-Äthyl-1'-methyl-6',7'-benzomesoäthylbenzthiobenzselenaazocarbocyaninjodid, Absorptionsmaximum 570 μ , Sensibilisierungsvermögen zwischen 500 u. 695 μ , Maximum bei 630 μ . — IV gibt mit dem Äthyljodid des 2-Methylbenzthiazols das 1,1'-Diäthylmesoäthylbenzthiobenzselenaazocarbocyaninjodid, Absorptionsmaximum bei 555 μ . — IV u. das Diäthylsulfat des 2-Methyl-6,7-benzobenzthiazols liefert das 1,1'-Diäthyl-4',5'-benzomesoäthylbenzthiobenzselenaazocarbocyaninjodid, Absorptionsmaximum 570 μ , Sensibilisierungsvermögen zwischen 500 u. 680 μ , Maximum bei 620 μ . — Aus IV u. dem Äthyljodid des 2-Methylbenzselenaazols entsteht 1,1'-Diäthylmesoäthylbenzthiobenzselenaazocarbocyaninjodid, Absorptionsmaximum bei 555—560 μ , Sensibilisierungsvermögen zwischen 500 u. 685 μ , Maximum bei 630 μ . — Man erhitzt das Äthyljodid des 2-Methylbenzselenaazols mit Äthylisothiopropionanilid, man erhält eine Verb., Krystalle aus A. (V). Beim Erhitzen von V mit dem Äthyljodid des 2-Methyl-5-methoxybenzselenaazols entsteht nach dem Zusatz von NaClO₄ das 1,1'-Diäthyl-6'-methoxymesoäthylbenzselenaazocarbocyaninperchlorat, Absorptionsmaximum 570—575 μ , Sensibilisierungsvermögen zwischen 505 u. 700 μ , Maximum bei 655 μ . — Aus V u. dem Dimethylsulfat des 2-Methyl-4,5-benzobenzthiazol entsteht 1-Äthyl-1'-äthyl-6',7'-benzomesoäthylbenzselenaazocarbocyaninperchlorat, Absorptionsmaximum bei 575 μ , Sensibilisierungsvermögen zwischen 500 u. 725 μ , Maximum bei 650 μ . Durch Erhitzen des Methyljodids des 2-Methylbenzthiazols mit Äthylisothiopropionanilid auf 165—170°, Lösen des Prod. in A. u. Fällen mit Ä. erhält man eine Verb. VI; diese gibt beim Erhitzen mit dem Diäthylsulfat des 2-Methyl-6,7-benzobenzthiazols 1-Methyl-1'-äthyl-4',5'-benzomesoäthylbenzthiobenzselenaazocarbocyanin, dessen Absorptionsmaximum bei 565 μ liegt, das Sensibilisierungsvermögen liegt zwischen 510 u. 690 μ , das Maximum bei 650 μ . Man erhitzt eine Mischung des Äthyljodids des 2-Methyl-5-methoxybenzselenaazols u. Äthylisothiobutylamid in Pyridin auf 140°, verdampft das Pyridin zur Hälfte, versetzt mit CH₃OH u. einer wss. Lsg. von NaClO₄, das erhaltene 1,1'-Diäthyl-6,6'-dimethoxymesoäthylbenzselenaazocarbocyaninperchlorat, grüne Krystalle aus A., hat ein Absorptionsmaximum bei 585 μ , das Sensibilisierungsvermögen liegt zwischen 500 u. 705 μ , das Maximum bei 665 μ . — Man erhitzt Verb. IV mit dem Äthyljodid des 2-Methylbenzoxazols, das erhaltene 1,1'-Diäthylmesoäthylbenzthiobenzselenaazocarbocyaninjodid, hat ein Absorptionsmaximum bei 525 μ , das Sensibilisierungsvermögen liegt zwischen 500 u. 625 μ , das Maximum bei 560 μ . — Man erhitzt das Äthyljodid des 2-Methyl-5-methoxybenzselenaazols mit Äthylisothiopropionanilid in Pyridin auf 130° u. versetzt mit einer wss. Lsg. von KJ, das erhaltene 1,1'-Diäthyl-6,6'-methoxymesoäthylbenzthiobenzselenaazocarbocyaninjodid, hat ein Absorptionsmaximum bei 585 μ , das Sensibilisierungsvermögen liegt zwischen 500 u. 705 μ , das Maximum bei 665 μ .

benzelenocarbocyaninjodid, Krystalle aus A., dessen Absorptionsmaximum bei 560 μ liegt, besitzt ein Sensibilisierungsvermögen zwischen 525 u. 715 μ mit einem Maximum bei 635 μ . (F. P. 749 334 vom 18/1. 1933, ausg. 22/7. 1933. D. Prior. 18/1. 1932.)

FRANZ.

Michele Martinez, London, *Herstellung von Reliefbildern*. Auf einen Träger, der mit einer lichtempfindlichen, reduzierbaren Metallverb. imprägniert ist, wird ein latentes Bild erzeugt, das mit einem zweiten Träger in Kontakt gebracht wird, der mindestens 50% Gelatine enthält u. in dem hierbei das gleiche Bild erzeugt u. mittels Hitze zum Relief entwickelt wird. So besteht z. B. der erste Träger aus einem Film mit einer Emulsion aus Stärke oder Leim u. einer Ferriammoniumcitratlg., der zweite aus einem Film, Glas oder Metall mit Gelatine u. Oxalsäure. Durch den Kontakt entsteht eine Rk. zwischen dem Metall des latenten Bildes auf dem ersten Träger u. der organ. Säure des zweiten Trägers. (E. P. 399 269 vom 31/5. 1932, ausg. 26/10. 1933. Zus. zu E. P. 390 881; C. 1933. II. 4372.)

GROTE.

A. H. Johnson & Co. (Paper) Ltd. und Michele Martinez, London, *Kolloid-schichten für das Ozobromverfahren*. Bei Verwendung von Pigmentschichten für das Ozobromverf., bei dem diese Schichten mit einem Ag-Bild in Kontakt gebracht u. hierbei die dem Ag entsprechenden Stellen der Pigmentschicht gehärtet werden, üben oft die Pigmente eine härtende Wrkg. auf die Gelatine aus, wodurch die Gradation des Bildes beeinflußt wird. Dieser Nachteil wird durch die Verwendung von alkohol-löslichen Farbstoffen in wss. Lsgg. vermieden. Zur Herst. des Farbstoffes wird eine alkoh. Lsg. des Farbstoffes einer wss. Gelatinlsg. zugesetzt. Diese Farbstoffe lassen sich aus der Gelatine nicht auswaschen. Geeignete Farbstoffe sind z. B. Spritzgelb u. Spritzblau. (E. P. 399 151 vom 21/3. 1932, ausg. 26/10. 1933.)

GROTE.

Foto-Cut Process Corp. übert. von **Harry G. Kneeland**, Amerika, *Photomechanische Darstellung von Reliefdruckformen*. Das auf einem Film oder einer Platte hergestellte Rasternegativ wird im Kontakt auf eine mit einer lichtempfindlichen Halogensilberschicht überzogene Druckplatte kopiert, worauf mit einem nicht härtenden Entwickler entwickelt wird. Durch ein Bad, bestehend aus CuSO_4 , KBr , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3 u. W. werden die Rasterpunkte gehärtet, worauf die ganze Schicht mit h. W. gequollen wird u. dann durch Trocknung die nicht gehärteten Stellen in ihren ursprünglichen, nicht gequollenen Zustand zurückgeführt werden. (A. P. 1 928 899 vom 5/8. 1930, ausg. 3/10. 1933.)

GROTE.

Josef Rieder, Berlin, *Herstellung von geätzten Druckformen auf photomechanischem Wege*, 1. dad. gek., daß die zu ätzende Fläche zuerst mit einer Asphalt-schicht überzogen wird, der zweckmäßig spritzlösliche Harze beigemischt werden, die in Bzn u. dgl. schwer l. sind u. dieser Schicht durch Eintauchen oder Überspritzen mit einer alkoh. Lsg. von Schwermetallverbb., z. B. CdJ, geringe Mengen dieser Verbb. einverleibt werden, worauf in an sich bekannter Weise belichtet, entwickelt u. geätzt wird. — Der Entwicklungssubstanz, z. B. Petroleum, kann ein Verzögerungsmittel, wie Paraffinöl, zugesetzt werden. (D. R. P. 580 816, Kl. 57d vom 30/12. 1931, ausg. 17/7. 1933.)

GROTE.

Georg Schwarz, Nürnberg, *Herstellung von Hochdruckformen* unter Verwendung von Rasternegativen u. Halbtonnegativen, 1. dad. gek., daß das Rasternegativ u. das Halbtonnegativ hintereinander, u. zwar jedes einzeln für sich, auf ein u. dasselbe Pigmentpapier, also aufeinander kopiert werden u. dieses Pigmentpapier auf die Metallplatte gequetscht wird, worauf die Ätzung erfolgt. — Die verschiedene Tönung wird durch die D. der einzelnen Ätzbäder erreicht. (D. R. P. 586 847 Kl. 57d vom 12/2. 1932, ausg. 27/10. 1933.)

GROTE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Blitzlicht*. In einer kugelförmigen Lampe aus Glas oder Celluloseacetat u. dgl., deren Öffnung mit einem Drahtnetz bedeckt ist, wird lose *Mg-Folie*, deren Dicke 0,01 mm nicht überschreitet, also z. B. 0,001 mm beträgt, oder *Mg-Draht* mit einem Durchmesser unterhalb 0,1 mm auf elektr. oder mechan. Wege zur Entzündung gebracht. Die Lampe kann statt mit Luft auch mit O_2 gefüllt sein. In diesem Falle wird sie mit einem Gummistopfen verschlossen. Da weder ein Evakuieren noch eine Gasfüllung der Lampe notwendig ist, sind die Anschaffungskosten niedrig, auch entweicht wegen des Netzverschlusses kein Rauch. Dazu 1 Abb. (E. P. 898 734 vom 27/2. 1933, ausg. 12/10. 1933. D. Prior. 27/2. 1932 u. 17/1. 1933.)

EBEN.