Chemisches Zentralblatt.

1926 Band I. **Nr. 18.** **5. Mai.**

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Edgar F. Smith, *Vergessene Chemiker.* Vf. beschäftigt sich kurz mit STEPHEN FRANZ GEOFFROY, 1672—1731, WILHELM FRANZ ROUELLE, 1703—1770; ANDREAS SIGISMUND MARGGRAF, 1709—1782; JOHANN GOTTSCHALK WALLERIUS, 1709 bis 1785; JEAN A. DE LUC, 1727—1817; JOHAN INGENHOUZ, 1730—1799; JOHN CHRISTIAN WIEGLEB, 1732—1800, RICHARD KIRWAN, 1733—1812; TORBERN BERGMANN, 1735—1784; VON DIEMANN, 1743—1807 (?); JOHANN FRIEDRICH GMELIN, 1748—1804; FRANZ CARL ACHARD, 1753—1821, SIGISMUND FRIEDRICH HERMBSTAEDT, 1760—1833; JOSEPH VON JACQUIN, 1766—1839; JOHANN BARTHOLOMÄUS TROMMSDORFF, 1770—1837 u. AMBROSE GODFREY, 1669 (?)—1756 u. reproduziert bisher unbekannt gebliebene Bilder von ihnen. (Journ. Chem. Education **3**. 29—40. Philadelphia, Univ. of Penn.) BEHRLE.

Karl Goldschmidt †, *Nochmals „Die Entdeckung des Aluminiums“.* Antwort an BJERRUM (S. 2645) u. an MATIGNON auf die dem Aufsatz des Vfs. angefügten Bemerkungen (S. 293). (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 375—76. Seeheim a. d. Bergstr.) JUNG.

Elliot Q. Adams, *Der Gebrauch von tief- und hochgestellten Exponenten in der Chemie.* Vf. weist auf die Bedeutung von tief- u. hochgestellten Exponenten in der Mathematik hin, analog müßte $H^2O \equiv HHO$ u. Li_6 u. Li_7 verschiedene Atomarten desselben Elements Li bedeuten. Vf. meint, daß die danach unkorrekte Anwendung der Exponenten in der Chemie Verwirrung anrichten könnte, zumal da man auch in die Lage kommen könnte, Formeln der Art $PCl^3{}_{35}Cl^2{}_{37}$ schreiben zu müssen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 708—09. Cleveland [O.], NELA Research Labor.) JOS.

Linus Pauling und **Sterling B. Hendricks**, *Die Voraussage der relativen Stabilitäten isosterer isomerer Ionen und Moleküle.* Moleküle oder Ionen, welche dieselbe Kern- u. Elektronenanordnung besitzen, wie z. B. N_2, CO, CN^- u. das Acetylidion C_2^- werden isoster genannt (vgl. LANGMUIR, Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1543; C. **1920**. I. 356). In einigen Fällen sind isostere Moll. oder Ionen auch isomer, also aus denselben Atomen zusammengesetzt, u. unterscheiden sich nur in der Rumpfanordnung, wie z. B. das Cyanation u. der Knallsäurerest $(NCO)^-$ u. $(CNO)^-$. Die relativen Stabilitäten solcher isosteren Isomeren hängen von ihren freien Energien ab, die wie ihre Energieinhalte Funktionen ihrer intramolekularen Energien sind. Aus den relativen Werten der potentiellen Energie des Kerns u. der K-Elektronen lassen sich die relativen Stabilitäten aller möglichen isosteren Isomeren voraussagen. Die größere Stabilität kommt jeweils der Verb. mit der kleineren potentiellen Energie zu. Aus solchen Betrachtungen ergibt sich, daß CO_2 die Konfiguration OCO hat u. nicht COO, N_2O NON u. nicht NNO. Danach müßten N_2O-Moll. ein permanentes elektr. Moment besitzen; die dielektr. Daten dieser Substanz lassen noch keine Bestätigung dieser Voraussage zu. Aus den Energiewerten folgt, daß das *Cyanation* die Konfiguration NCO^- u. das weniger beständige *Knallsäureion* die Formel CNO^- hat; die Konfiguration CON^- existiert wegen ihrer großen Instabilität nicht. — Theoret. müssen die *i-Cyanate* mit der Konfiguration RNCO beständiger sein als die Cyanate mit der Konfiguration ROCN, was auch mit dem chem. Verh. in Einklang steht, denn n. Ester der Cyansäure sind bisher wahrscheinlich wegen der Leichtigkeit, mit der sie sich in Ester der Cyanursäure umwandeln, nicht isoliert worden. Weiter folgt,

daß die Knallsäure u. ihre anorgan. Salze die Formeln HCNO u. MCNO haben u. nicht die häufig angenommenen Formeln HONC u. MONC. Die *Nitriloxyde* werden als Ester der Knallsäure angesehen, ihnen kommt die Formel RCNO zu. Die gewöhnlich angenommene Struktur R—C(=O)—N erscheint nach den Energiebetrachtungen als sehr unwahrscheinlich. Verbb. mit den am wenigsten beständigen Strukturen RONC, RCON u. RNOC sind nicht bekannt. Auch die Beobachtung, daß die *Nitrile* RCN beständiger sind als die *i-Cyanide* RNC wird durch die energet. Berechnungen erklärt. Die Struktur HCN für *Cyanwasserstoffsäure*, $(M^+)(CN^-)$ für ihre Alkalisalze u. MCN für die Schwermetallsalze stehen im Einklang mit ihren chem. Eigenschaften. Für *Cyan* ergibt sich die Formel NCCN, für die *Cyanhalogenide* NCX u. nicht die allgemein übliche CNX, die nicht bewiesen, sondern aus dem analogen Verh. dieser Verbb. zu denen, die Halogen an N gebunden enthalten, aufgestellt worden ist. Die sämtlichen vorausgesagten Konfigurationen werden durch chem. Rkk. bestätigt, was noch durch Elektronenschreibweise der Rk.-Gleichungen veranschaulicht wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 641—51. Pasadena [Cal.], Inst. of Technology.) Jos.

Ernst Jänecke, *Etwas über Phasengleichgewichte bei Sulfaten.* Vf. wendet sich gegen eine Arbeit von Schenk über chem. Gleichgewichte zwischen PbS u. seinen Röstprodd. (vgl. S. 806). Im Gegensatz zu Schenk, der annimmt, daß der Dampf, der im Gleichgewicht mit festem PbS u. Sulfaten ist, lediglich aus PbS u. SO_2, oder bei Sauerstoffüberschuß nur aus SO_2 u. O_2 besteht, nimmt Vf. auf Grund der Dampfdrucke von PbS u. Pb an, daß Pb neben PbS in dem System Pb-S-O im Dampf nicht vernachlässigt werden darf. Anschließend setzt Vf. für einen einfachen Fall im System M-S-O (M = Metall) die Gleichgewichte zwischen Dampf, dem Metall M u. den Verbb. MO, MS u. MSO_4 unter Benutzung graph. Darstst. auseinander. Zum Schluß erklärt Vf. das Verh. beim Rösten eines Sulfids u. weist auf die Übertragung der Betrachtungen auf kompliziertere Fälle hin. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **151**. 289—308. Heidelberg.) Gottfried.

A. Schidlof, *Die Entartung der Gase und die Eigenschaften der Flüssigkeiten bei tiefen Temperaturen.* (Vgl. Arch. Sc. phys. et nat. Genève [5] **6**. 381; C. **1925**. I. 1570.) Ein quantenstatist. Aufbau der Zustandsgleichung führt in erster Annäherung zur Gleichung $p\,v = R\,T$, in zweiter Annäherung zur Gleichung $p\,v = R\,T - a/v\sqrt{T}$, worin $a = N^3\,h^3/4\sqrt{2\,R}\,(2\,\pi\,M)^{3/2}$ ist. Die Größe a, die dem van der Waalsschen a formal analog ist, aber eine ganz andere Bedeutung hat (die Kohäsionskräfte werden in Vfs. Theorie überhaupt nicht berücksichtigt), beträgt für *He* $5{,}76 \cdot 10^{-3}$ Liter.^{2} at. grad$^{1/2}$. — Für den Ausdruck $N\,h^3/V\,(2\,\pi\,k\,m\,T)^{3/2}$ leitet Vf. eine Reihenentwicklung ab, die im Konvergenzbereich ihrer Abgeleiteten höchstens den Wert 2,62 erreichen kann, der also die obere Grenze des Ausdruckes darstellt. Daraus ergibt sich für die Größe $V \cdot T^{3/2}$ ein Mindestwert. Im Falle des He wird er bei 2,9° absolut erreicht; bei noch tieferen Tempp. muß also V wachsen, was mit der Erfahrung (Dichtemaximum des He) übereinstimmt. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [5] **8**. 5—22.) Bikerman.

A. W. Francis, *Die relativen Geschwindigkeiten gewisser Ionenreaktionen.* Vf. beschreibt eine Methode zur Best. der relativen Geschwindigkeiten von sehr schnell verlaufenden, sog. „momentanen" Ionenrkk. Die Methode besteht darin, daß Vergleichsverss. angestellt werden, indem zu einem Gemisch zweier Verbb. eine unzureichende Menge eines Reagenses, das mit beiden reagiert, zugegeben wird. Durch Analyse wird die Rk. jeder der beiden Substanzen verfolgt u. daraus das Verhältnis der beiden Rk.-Geschwindigkeiten berechnet. Vf. untersucht die Rk.-Geschwindigkeit der Oxydation einiger anorgan. Red.-Mittel durch Br_2 in wss. Lsg. durch Vergleich mit der Bromierungsgeschwindigkeit organ. Verbb. (vgl. Francis, Hill u. Johnston, S. 61). Die relativen Geschwindigkeiten der Rk. mit Br_2 wurden von fol-

genden Substanzen bestimmt: *$TiCl_3$, $FeSO_4$, $FeCl_2$, HJ, $NaAsO_2$, $K_4Fe(CN)_6$, $SnCl_2$, $NaHSO_3$, $Na_2S_2O_3$, $NaNO_2$, p-, m- u. o-Toluidin, Zimtsäure, Acetanilid, Resorcin, Anilin, o-, m- u. p-Kresol, p-Nitrophenol, m-Hydrobenzoesäure, p-Phenolsulfonsäure, p-Aminophenylessigsäure, 1,2-Xylidin-4, Thiocarbanilid, Diäthylanilin, Dimethylanilin, p-Kresotinsäure, Formanilid, Salicylsäuremethylester, Salicylsäureäthylester, Phenoldisulfonsäure, Zimtaldehyd, Phenylacetanilid, Acetyl-o-toluidin, Phenacetin, Acetyl-p-toluidin, Salicylsäurephenylester, Bromacetanilid, Diphenylguanidin, Benzanilid, Zimtsäuremethylester, Triphenylguanidin, o- u. p-Chloranilin, Metanilsäure, m-Aminobenzoesäure, p-Oxybenzaldehyd, Äthylmetanilsäure, m-Oxybenzoesäure, Anthranilsäure, m-Bromanilin, 2,4-Dichloranilin, 2,4-Dibromanilin.* Die Verhältnisse der Geschwindigkeiten der anorgan. u. organ. Rkk. erweisen sich als prakt. unabhängig von der Temp. u. der Konz. Wird als Lösungsm. statt W. A. genommen, so zeigt sich, daß die Reaktionsfähigkeit der gel. Substanz zunimmt, wenn die Löslichkeit abnimmt, u. wie die thermodynam. Aktivität in gesätt. Lsg. am größten ist. Die Geschwindigkeitskonstanten der 10 anorgan. Verbb. in wss. Lsg. variieren in der Größenordnung von 10^1 bis 10^8. — Vf. vergleicht auch die Rk.-Geschwindigkeiten von $Na_2S_2O_3$ u. $NaHSO_3$ mit *Jod*, wobei sich im Gegensatz zu den Angaben von Eggert (Ztschr. f. Elektrochem. **30.** 501; C. **1925.** I. 628) die Rk.-Geschwindigkeit von $Na_2S_2O_3$ größer als die von $NaHSO_3$ ergibt. — Für die Analyse der gebildeten *Arsensäure* mußte wegen der Ggw. der organ. Substanzen eine neue Methode ausgearbeitet werden, da bei der jodometr. Methode in schwach alkal. Lsg. die organ. Substanzen jodiert würden. Die Arsensäure wird durch 10 Min. langes Kochen mit einem großen Überschuß von $TiCl_3$ in CO_2-Atm. u. Rücktitration des Überschusses mit Ferrialaunlsg. bestimmt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48.** 655—72. Cambridge [Mass.], Inst. of Technol.) Josephy.

Antoni Galecki und **Teofil Orlowski**, *Kinetische Untersuchungen über die durch metallisches Zink bewirkte Abscheidung des Kupfers aus Salzlösungen.* Man brachte ein Zn-Stäbchen in eine Cu-Salzlsg ein u. bestimmte die [$Cu^{\cdot\cdot}$] der Lsg. zu verschiedenen Zeiten. Daraus wurde die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k nach der Formel berechnet: $k = \frac{v}{0{,}4343 \cdot t \cdot O} \log \frac{a}{a - x}$ (v = Vol. der Lsg., O = die Oberfläche des Zn-Stäbchens, a die ursprüngliche, x die zur Zeit t herrschende $Cu^{\cdot\cdot}$-Konz., vgl. Nernst, Theor. Chemie, 8—10 Aufl., S. 658). — 1. In einer Versuchsreihe wurde der Elektrolyt dauernd gerührt, wodurch das Haften vom abgeschiedenen Cu am Zn vermieden wurde. k erwies sich ca. proportional der Umdrehungszahl des Rührers (k = 0,193 bei 160 Umdrehungen/Minute, k = 0,667 bei 500 Umdrehungen/Minute; 0,5-n. $CuSO_4$; 25°), sie fällt mit steigender a u. ist vom Anion (SO_4'', Cl') unabhängig. Der Temperaturkoeffizient von k ist zwischen 25 u. 35° 1,89 in 0,5-n. $CuSO_4$, 1,16 in $^1/_8$-n. $CuSO_4$. Die Konstanz von k ist nur mäßig; selbst in den besten Verss. schwankt sie um 30% u. mehr. 2. In einer anderen Versuchsreihe wurde k bestimmt, indem man 6 gleiche Zn-Stäbchen in 6 Reagenzgläser mit derselben Cu-Salzlsg. gleichzeitig eintauchte u. die Konz. des Elektrolyten in den Proben nacheinander in bestimmten Zeitabständen maß; jede k wurde also mit Hilfe von 6 verschiedenen Zn-Stäbchen gemessen. Eine Rührung fand nicht statt. Dennoch waren die k nicht weniger konstant, als im bewegten Elektrolyten. Auch die wiederholte Benutzung derselben Zn-Stäbchen ist — in nicht zu konzentrierten Lsgg. — statthaft. k wuchs mit steigender a; sie war bei gleicher a in *$CuCl_2$*-Lsgg. ca. 2,4-mal so groß, wie in *$CuSO_4$*-Lsgg. (25°). Der Temperaturkoeffizient zwischen 15 u. 25° u. zwischen 25 u. 35° betrug unabhängig von der Konz. 1,31. — Da das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit in $CuCl_2$ u. $CuSO_4$ (ohne Rühren) dem Verhältnis der betreffenden Diffusionskoeffizienten ungefähr gleich ist, so kann als sicher gelten, daß der Reaktionsverlauf vornehmlich durch Diffusionsgeschwindigkeit bedingt wird.

In diesem Falle kann aus den k-Werten im bewegten Elektrolyten die Dicke der Diffusionsschicht berechnet werden (vgl. Brunner, Ztschr. f. physik. Ch. **47**. 56; C. **1904**. I. 911.) Sie ergab sich zu 11 μ in $^1/_8$-n. $CuSO_4$ bei 500 Umdrehungen/Minute bis 108 μ in 0,5-n. $CuSO_4$ bei 100 Umdrehungen pro Minute. (Bull. internat. Acad. polonaise des Sciences et des Lettres **1925**. A. 303—32. Inst. f. physikal. Chemie d. Univ. Posen.) Bikerman.

N. Parravano und **G. Malquori**, *Reduktionsgleichgewichte des Kupferchlorürs und Bleichlorids mit Wasserstoff.* Die Red. eines Halogens mittels H_2 ist eine umkehrbare Rk. u. führt zu bestimmten Gleichgewichtszuständen je nach Temp. u. Druck. Die Beziehung, die zwischen der Gleichgewichtszusammensetzung der Gasphase, Druck u. Temp. besteht, lautet $\lg U/RT + \lg p + \lg K = C$, wo U die Wärmetönung der Rk., p der Druck, dem das System unterworfen ist, K die Konstante des Massenwirkungsgesetzes u. C die Gleichgewichtskonstante bedeutet. Zum Studium der Rkk. gehört die Kenntnis von $Kp = p\,\alpha^2/(100 - \alpha)$ bei verschiedenen Tempp., wo α die Volumprozente Säure in der im Gleichgewicht befindlichen Gasphase u. p der Gesamtgasdruck bedeuten. Vf. bestimmt diese Größen experimentell, u. zwar ausgehend einerseits von den Systemen $Cu_2Cl_2 + H_2$, $PbCl_2 + H_2$ u. andererseits von $Cu + 2HCl$, $Pb + 2HCl$. Die so gefundenen Werte für Kp stehen in ziemlich guter Übereinstimmung mit den nach der Nernstschen Näherungsformel für Kp errechneten Werten. Für das System $Cu_2Cl_2 + H_2$ errechnen sich Werte von 1,86, 1,20, 0,57 bei 500, 445, 400°, während die entsprechenden gefundenen Werte 2,18, 1,53 u. 1,21 sind. (Gazz. chim. ital. **56**. 3—13. Rom.) Gottfried.

N. Parravano und **G. Malquori**, *Über thermische Dissoziation einiger Chloraurate.* Vff. bestimmen die Tensionen von 1. $AgAuCl_4$, 2. $KAuCl_4$ u. 3. $CsAuCl_4$ bei verschiedenen Tempp. zwischen 100 u. 213° bei 1., 250—322° bei 2. u. 302—400° bei 3. Die Drucke können durch folgende Gleichungen errechnet werden:

$$\lg p = 0{,}01171\,t - 0{,}550 \text{ für } AgAuCl_4$$
$$\lg p = 0{,}01122\,t - 1{,}773 \text{ für } KAuCl_4$$
$$\lg p = 0{,}00956\,t - 1{,}770 \text{ für } CsAuCl_4$$

Aus p errechnen Vff. nach der Nernstschen Näherungsformel Q; ferner errechnen Vff. die Tempp., bei denen die Tension 1 at beträgt u. finden für 1. 294°, 2. 414,9° u. 3. 486,0°. Das Verhältnis Q/T ist für 1. 0,033 u. für 2. u. 3. 0,034. (Gazz. chim. ital. **56**. 13—19. Rom.) Gottfried.

Georges Boitard, *Korrespondierende Zustände und Oberflächenerscheinungen.* (Vgl. Journ. de Chim. physique **22**. 349; C. **1925**. II. 1938.) Vf. nennt die Größe $W/p_c v_c$ (W die innere Verdampfungswärme, p_c bezw. v_c der krit. Druck bezw. das krit. Vol.) reduzierte Oberflächenenergie, die Größe $\gamma/p_c v_c^{2/3}$ reduzierte Oberflächenspannung (γ = die Oberflächenspannung). Statt der Eötvösschen Regel findet er $\gamma \cdot v^{2/3} = k \cdot p_c \cdot v_c\,(T_0 - T)/T_c$, worin k u. T_0 für eine Körperklasse charakter. Konstanten sind, T_c die krit. Temp. darstellt. Der Eötvössche Koeffizient hängt also von den krit. Daten ab. (Journ. de Chim. physique **23**. 205—08. Saint-Contest.) Bik.

Carlos del Fresno, *Eine Beziehung zwischen Atomvolumen und Ordnungszahl.* Aus einigen Betrachtungen über die Änderung des *Atomvolumens* bei wechselnder Kernladung u. Elektronenzahl kommt Vf. zu einigen Schlüssen, die er folgendermaßen zusammenfaßt: „Innerhalb derselben Gruppe des period. Systems sind bei zunehmender Ordnungszahl die At.-Vol.-Differenzen zwischen den zu fortlaufenden Perioden gehörenden Elementen größer für Perioden höherer Ordnung bei gleichen Ordnungszahldifferenzen. Bei Ungleichheit der letzteren entspricht der größeren die kleinere Atomvolumendifferenz u. umgekehrt.“ Es wird dann gezeigt, daß diese Regel allgemeine Gültigkeit besitzt. Ausnahmen sind Ba u. Ra in der 2. Gruppe u. As in der 5. Daß Ba der Regel nicht folgt, indem es ein zu geringes Atomvol. besitzt, wird dadurch zu erklären gesucht, daß in diesem zwei innere Elektronen-

schalen nicht aufgefüllt sind. Aus dieser Anomalität des Ba erklärt sich das anscheinend abnorme At.-Vol. des Ra, das in Wirklichkeit normal ist. Ähnlich steht es mit dem As, bei dem die Regel infolge des großen At.-Vol. des N nicht erfüllt ist. Die Minima der At.-Voll. finden sich in der 3. Gruppe, wie eine entsprechende Figur zeigt. In den Nebengruppen liegen diese Minima in der 8. Spalte (des Panethschen period. Systems), die Regel des Vfs. hat auch hier Gültigkeit im Gegensatz zu den Elementen der seltenen Erden, von denen sie nicht befolgt wird. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **24**. 47—61. Oviedo, Lab. de Quim. Inorg. d. l. Univ.) Hantke.

Gregory Paul Baxter, *Zweiunddreißigster Jahresbericht des Komitees für Atomgewichte. 1925 veröffentlichte Bestimmungen.* (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 541 bis 552. Cambridge [Mass.], Harvard Univ.) Josephy.

Carl Wagner, *Zur Theorie der Molekulargewichtsbestimmung in Lösungsmittelgemischen.* Ausgehend von der durch Lewis erweiterten Beziehung für Systeme mit beliebig vielen Komponenten berechnet Vf. die Siedepunktsänderung eines binären Lösungsmittelgemisches durch den Zusatz einer geringen Menge eines dritten Stoffes. Die durch eine thermodynam. Ableitung erhaltene Gleichung wird diskutiert. Sie wird durch die Verss. von Drucker u. Weissbach (Ztschr. f. physik. Ch. **117**. 209; C. **1925**. II. 899) u. von Carroll, Rollefson u. Mathews (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 1785; C. **1925**. II. 2245) qualitativ bestätigt. (Ztschr. f. physik. Ch. **119**. 53—58. München, Univ., Lab. f. angew. Chemie.) Hantke.

Michel-Samsoen, *Über die Änderung des Ausdehnungskoeffizienten der Körper im amorphen Zustande.* Untersucht wurden ein Gemisch von KW-stoffen, der *Teer*, ein Alkohol, das *Glycerin*, ein Kohlehydrat, die *Saccharose*, Harze, u. zwar *Kolophonium* u. *Gummilack*, ein Gel, u. zwar *polymerisiertes Acrolein*. Bei den Unterss. wurde je nach der Beschaffenheit des Stoffes der kub. oder der lineare Ausdehnungskoeffizient bestimmt. Es konnte festgestellt werden, daß es für die genannten Stoffe je eine Temp. gibt, bei der sich der Ausdehnungskoeffizient sprungweise ändert, u. zwar steigt er im Durchschnitt auf das Doppelte. Zu erklären versucht wird es mit der Annahme des plötzlichen Überganges vom festen in den zähfl. Zustand. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 517—19.) Haase.

Jean Dubief, *Über das die Zähigkeit der Flüssigkeiten als Funktion ihrer Dichte darstellende Gesetz. Seine Beziehungen zur Zustandsgleichung.* Für das in Vfs. Formel (C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 1164; C. **1925**. II. 128) vorkommende Covolumen b findet er den Ausdruck $b = b_0 - d^2/(v^2 + c)$ (v das spezif. Vol., c u. d Konstanten; vgl. Boltzmann u. Mache, Ann. der Physik [3] **68**. 350 [1899]). Die Größe $b_0 = 0{,}2208 \cdot 10^{-4} \cdot M/\delta_c$, M das Mol.-Gew., δ_c die krit. Dichte, ist in Übereinstimmung mit der Regel Nadejdins (Rech. physiques, Kiew, 1887), wonach das krit. Vol. $2\,b_0$ beträgt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 688—89.) Bikerman.

P. Mondain-Monval, *Über das Gesetz des Tangentenverhältnisses von Löslichkeitskurven.* Vf. verteidigt seine Verss. (Ann. de Chimie [10] **3**. 72; C. **1925**. II. 129) gegen die Angriffe von Cohen u. Bredée (Ztschr. f. physik. Ch. **117**. 143; C. **1925**. II. 1732), die ja dieselben Ergebnisse bekommen haben. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 35—40. Paris, Sorbonne.) Bikerman.

Heinrich Rheinboldt und **Mariette Kircheisen**, *Eine Methode zur Untersuchung binärer Systeme.* 2. Mitt.: *Das „Auftau-Schmelzdiagramm" von Systemen mit Mischungslücken.* (1. vgl. S. 2069.) In vorliegender Arbeit handelt es sich um Stoffe, die im festen Zustand ineinander unl., deren Schmelzen aber nur begrenzt mischbar sind. Man erhält hier Zustandsdiagramme mit mehr oder weniger ausgedehnten „Mischungslücken". — 1. Fall: Die Komponenten bilden keine Verb. miteinander. Die 3 Punkte mit scharfem F. u. die „Auftaukurve" entsprechen dem 1. Fall der vorigen Mitt. Die „Schmelzkurve" weist ein horizontales Stück auf, gekennzeichnet durch die Temp., bei der beim Aufschmelzen die letzten festen Teile

verschwinden u. zwei fl. Schichten entstehen, die sich erst bei höherer Temp. zu einer homogenen Schmelze lösen. Das Maximum der Löslichkeitskurve beider Schmelzen entspricht der „krit. Lösungstemp.“ Sind beide Komponenten ganz unl. ineinander, so ergeben sich zwei über fast das ganze Diagramm verlaufende Horizontalen, die „Auftaukurve“ in Höhe des „Auftaupunktes“ der tiefer schm. u. die „Schmelzkurve“ in Höhe des „Schmelzpunktes“ der höher schm. Komponente. — 2. Fall: Die Komponenten bilden eine Verb. miteinander. Liegt diese außerhalb der „Mischungslücke“, so hat man einfach eine Kombination des vorigen Falles mit Fall 2 oder 3 der vorigen Mitt. Fällt die Verb. in den Bereich der „Mischungslücke“, so weist die „Schmelzkurve“ zwei Eutektika auf. Die „Auftaukurve“ verläuft entsprechend dem 2. Fall der vorigen Mitt., sie berührt die „Schmelzkurve“ bei der Konz. der reinen Komponenten, in den beiden eutekt. Punkten u. bei der Lage der Verb., so daß sich theoret. 5 Punkte mit scharfem F. ergeben.

Versuche. 1. Fall: *Pikrinsäure-Triphenylmethan.* Mischungslücke von 8,5—75% Triphenylmethan bei 114°. Krit. Lösungstemp. 144,5°. Eutektikum (abweichend von Kremann) bei 91,5% Triphenylmethan u. 86°. — *2,4-Dinitrotoluol-Harnstoff.* Beispiel für nahezu völlige Unlöslichkeit ineinander. „Auftaukurve“ bei 68,5°, „Schmelzkurve“ bei ca. 130,5°. — 2. Fall: *m-Phenylendiamin-Triphenylmethan.* Kremann konnte nicht sicher entscheiden, ob eine Verb. vorliegt. Aber das Verf. der Vff. weist durch das Auftreten zweier Eutektika — das eine ist weniger ausgeprägt — auf die Existenz einer Verb. hin, die nach dem Verlauf der „Auftaukurve“ äquimolekular ist. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **112**. 187—95. Bonn, Univ.) Lb.

G. Malquori, *Doppelchloride des Cäsiums und dreiwertigen Thalliums.* Vf. untersucht das System $TlCl_3$-$CsCl$-H_2O bei 15° u. findet folgende Doppelsalze: 1. $2TlCl_3 \cdot 3CsCl$, 2. $TlCl_3 \cdot 2CsCl \cdot 2H_2O$, 3. $TlCl_3 \cdot 3CsCl \cdot H_2O$ u. 4. $TlCl_3 \cdot 3CsCl$. 1. ist stabil in einer gesätt. Lsg. von $TlCl_3$ mit einer Lsg. von CsCl bis zu 3,27% CsCl. Bei Erhöhung der CsCl-Konz. geht Salz 1 in $2TlCl_3 \cdot 3CsCl \cdot 2H_2O$ über, das stabil ist in einer Lsg., die 3,27—27,19% CsCl enthält. In Lsgg. von 27,19—45,21% CsCl ist Salz 3 stabil, während Salz 4 bei noch höheren CsCl-Konzz. beständig ist. (Gazz. chim. ital. **56**. 37—41. Rom.) Gottfried.

G. Carobbi, *Doppelchromate der seltenen Erden mit Alkalimetallen.* II. *Doppelchromate von Lanthan und Ammonium.* (I. vgl. Atti R. Acad. dei Lincei, Roma [5] **33**. II. 416; C. **1925**. I. 1576.) Vf. untersucht das System $La_2(CrO_4)_3$-$(NH_4)_2CrO_4$-H_2O bei 25°. Es wurde nur ein Doppelsalz erhalten: $La_2(CrO_4)_3:(NH_4)_2CrO_4:H_2O = 1:3:5$. Es ist ein gelbes, krystallin. Pulver, ll. in W. u. innerhalb großer Konzentrationsgrenzen beständig. (Gazz. chim. ital. **56**. 76—81. Neapel.) Gottfried.

G. Carobbi, *Untersuchungen über Beziehungen des Isomorphismus zwischen Verbindungen des Samariums mit den entsprechenden des Calciums, Strontiums, Bariums und Bleis.* Die Arbeit des Vf.s ist eine Erweiterung der Arbeiten Zamboninis (vgl. S. 573, 1357, 1499, 1757, 1924) u. der Arbeit des Vf.s (C. **1925**. II. 1504) über dasselbe Thema. Die Unterss. ergaben, daß auch Verbb. des Sm mit den entsprechenden Verbb. des Ca, Sr, Pb homogene Mischkrystalle bilden. Untersucht wurden die entsprechenden Molybdate. Während zwischen $PbMoO_4$ u. $Sm_2(MoO_4)_3$ vollkommene Mischbarkeit im festen Zustand besteht, ist zwischen $CaMoO_4$ u. $Sm_2(MoO_4)_3$ die Löslichkeit im festen Zustand auf Mischkrystalle bis zu einem Gehalt von 68% Sm beschränkt. — Anschließend stellt Vf. einen Samariumhaltigen *Chlorapatit* mit einem Sm-Gehalt von 13,63% $SmPO_4$ dar. (Rendiconto Accad. Scienze Fisiche e Mat. (Napoli) [3] **31**. 83—95. 1925.) Gottfried.

G. Carobbi und **A. Marcolongo**, *Beiträge zum Studium der Beziehungen des Isomorphismus zwischen Quecksilber und der isomorphen Gruppe des Magnesiums.* I. *Isomorphismus zwischen Quecksilber und Magnesium.* Vorl. Mitt. Verss. der Vff. erwiesen die Existenz von festen Lsgg. zwischen 1. $Hg_3La_2(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$ u. Mg_3La_2·

$(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$ bis zu einem Gehalt von 10% des Hg-Salzes u. 2. $Hg_3Bi_2(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$ u. $Mg_3Bi_2(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$ bis zu einem Gehalt von 25% des Hg-Salzes. (Gazz. chim. ital. **56**. 69—76. Neapel.) Gottfried.

B. Mereshkowski, *Über die Theorie der katalytischen Erscheinungen.* Nach Vf. besteht jede chem. Rk. grundsätzlich in einer Änderung der Valenz reagierender Atome. Ein Katalysator ist jeder Körper, der diese Valenzänderung bewirken kann, wobei er mit den reagierenden Substanzen reversible Rkk. eingeht. Dazu ist nötig, daß er selbst in verschiedenen Valenzstufen vorkommen könne; so sind Elemente konstanter Valenz (H, Na usw.) keine Katalysatoren, die Elemente der variablen Valenz (O, Cu, Ni usw.) dagegen katalyt. wirksam. Die Katalyse ist positiv (negativ), wenn die Umwandlungsgeschwindigkeit des vom Katalysator gebildeten Komplexes groß (klein) ist. Da die Umwandlungsgeschwindigkeit von der Temp., u. zwar von der Nähe der Gleichgewichtstemp. abhängt, so kann durch Temperaturänderung eine negative Katalyse in eine positive u. umgekehrt umgewandelt werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 41—43.) Bikerman.

Arthur F. Benton und **Paul H. Emmett**, *Die katalytische Synthese von Wasserdampf bei Berührung mit metallischem Nickel.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 2728; C. **1925**. I. 2355.) Zweck der Unters. war, sichere Daten über die Oxydations-Red.-Hypothese zu erhalten, besonders die B. von *NiO* u. dessen Red. durch H_2 bei der Katalyse sicherzustellen, was den Vff. auch gelungen ist. Methode u. App. waren dieselben wie in der früheren Arbeit (l. c.). Als Katalysator diente durch Red. bei 400° hergest. Ni. Durch die lose Katalysatormasse wurde ein konstanter Strom von H_2 geleitet, dem bis zu 5% O_2 beigemischt wurden. Bei 100° u. höheren Tempp. reagierte der O_2 quantitativ unter B. von *W.* mit geringer oder gar keiner bleibenden Oxydation der Katalysatoroberfläche. Bei 35° wurde fast gar kein W. aber große Mengen Ni-Oxyd gebildet. Die Ergebnisse von Verss. zwischen 65 u. 82° sind durch Kurven veranschaulicht. Bei allen Tempp., bei denen W.-B. nachgewiesen werden konnte, war auch oberflächliche Oxydation des Ni eingetreten. Bei niederen Tempp. war zuweilen die ganze Oberfläche oxydiert, dann sank die Geschwindigkeit der Katalyse plötzlich. Wenn über einen derart oxydierten Katalysator reiner H_2 geleitet wurde, wurde die Red.-Geschwindigkeit autokatalyt. beschleunigt. Das ist eine Bestätigung der früheren Beobachtung, daß die Red. von gewöhnlichem Ni-Oxyd eine Grenzflächenrk., d. h. abhängig von der Berührungsfläche der beiden festen Phasen ist. Die so erhaltenen maximalen Red.-Geschwindigkeiten waren jedoch klein im Verhältnis zu den bei der H_2-O_2-Katalyse bei der gleichen Temp. erhaltenen. Die Berührungsfläche zwischen Ni-Oxyd u. Ni u. daher auch die Red.-Geschwindigkeit ist bei der H_2-O_2-Katalyse viel größer als bei der Red. einer vollständig oxydierten Ni-Fläche durch H_2 allein. Wie auch aus der Unters. von Bone u. Wheeler (Philos. Transact. Roy. Soc. London **206**. A. 1 [1906]) folgt, spielt bei der Katalyse nicht die Aktivierung des H_2 eine herrschende Rolle, sondern die des O_2. Aus diesen Ergebnissen folgt, daß die Hypothese der successiven Oxydation u. Red. des Katalysators der katalyt. B. des W. vollkommen gerecht wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 632—40. Virginia [Cal.], Univ.) Josephy.

Wilbur A. Lazier und **Homer Adkins**, *Adsorption von Äthylen und Wasserstoff durch Zinkoxyd, Eisenoxyd, Nickel und Kupfer.* Der zur Unters. benutzte App. war ähnlich dem von Pease (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 1239; C. **1925**. II. 707) beschriebenen. Er bestand aus einem Glasrohr von 1—3 cm Weite u. 6—10 cm Länge, in welches der Katalysator eingefüllt wurde; das Rohr war elektr. heizbar u. durch eine Glascapillare mit einem Manometer verbunden, hieran anschließend befand sich eine Gasbürette u. ein Gasvorratsgefäß. Der gesamte App. konnte evakuiert werden. Das zu den Verss. dienende Äthylen u. der Wasserstoff waren von größtmöglicher Reinheit. Als Absorbentien dienten Kupferoxyd (aus Nitrat hergestellt), Kupferoxyd gekörnt (Merk), Eisenoxyd (gefällt), Nickeloxyd (Ni_2O_3), Zinkoxyd (aus Hydroxyd

hergestellt), Zinkoxyd (aus Zink-i-propyloxyd). Diese Oxyde wurden durch vorsichtiges Erhitzen im Wasserstoffstrom zu den betreffenden Metallen reduziert. Das Nickeloxyd wurde auch noch durch Alkohol reduziert. Aus einer Tafel sind die Mengen der absorbierten Gase zu ersehen. Das granulierte Kupfer absorbierte beide Gase besser als das aus Kupfernitrat hergestellte, ebenso das mit A. reduzierte Nickel war wirksamer als das mit Wasserstoff reduzierte. Das Zink aus Zink-i-propyloxyd wirkte besser als das aus Hydroxyd hergestellte. Während schon bei dem Zink die Absorption des Wasserstoffes um ein wesentliches hinter der Äthylenabsorption zurückblieb, wurde von dem Eisen kein Wasserstoff mehr absorbiert. Die Möglichkeiten, die für die Erklärung des so abweichenden Verh. in Frage kommen, werden diskutiert. Der sehr große Unterschied in der Absorptionsfähigkeit der beiden Nickelsorten wird mit einer gleichzeitigen Anwesenheit von akt. Kohle erklärt. (Journ. Physical Chem. **30**. 353—58. Madison, Wisc.) Haase.

N. Zelinsky, *Die Dehydrogenisationskatalyse als Untersuchungsmethode der Naphthene.* Deckt sich mit der Abhandlung in Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 1718; C. **1923**. III. 435. (Bull. Acad. St. Petersbourg [6] **1923**. 183—90. Moskau, Univ.) Bikerman.

N. Zelinsky und **G. Pawlow**, *Die Kinetik der Dehydrogenisationskatalyse.* (Bull. Acad. St. Petersbourg [6] **1923**. 191—202. — C. **1923**. III. 181.) Bikerman.

N. Zelinsky, *Über Dekahydronaphthalin und sein Verhalten gegenüber der Dehydrogenisationskatalyse.* (Bull. Acad. St. Petersbourg [6] **1923**. 203—04. — C. **1923**. III. 435.) Bikerman.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Raymond T. Birge, *Die Struktur der Moleküle.* (Vgl. S. 2651.) Auf Grund der Daten über Elektronenenergieniveaus der zweiatomigen Moll. CO, CO^+, N_2, N_2^+, NO, CN u. BO kommt Vf. nach allgemeinen Betrachtungen zu folgender Verallgemeinerung: die zu den Valenzelektronen von Moll. gehörigen Energieniveaus stimmen in allen wesentlichen Punkten mit den zu den Valenzelektronen von Atomen gehörigen Energieniveaus überein. Dann muß auch die Elektronenstruktur eines Mol. im wesentlichen mit der des „entsprechenden" Atoms übereinstimmen, was auch mit den Bandenspektren im Einklang steht. Die Gesamtarbeit, die nötig ist, beide Valenzelektronen aus dem CO- oder N_2-Mol. zu entfernen, ist innerhalb weiter Fehlergrenzen gleich der Arbeit, die nötig ist, beide Elektronen aus dem Mg-Atom zu entfernen; aber die Arbeit, die zur Entfernung des 1. (folglich auch des 2.) Elektrons aus dem Mol. nötig ist, ist von der für das Atom verschieden. (Nature **117**. 300—02. Univ. of Cal.) Josephy.

C. H. Johannsson und **J. O. Linde**, *Röntgenographische Bestimmung der Atomanordnung in den Mischkrystallreihen Au-Cu und Pd-Cu.* (Vgl. Ann. der Physik [4] **76**. 445; C. **1925**. II. 446.) Vff. untersuchen nach dem Debye-Scherrer-Verf. die Verbb. *Cu_3Au, CuAu* u. *PdCu.* Cu_3Au besitzt ein reguläres Gitter, bei welchem die Eckpunkte des Würfels von Au-Atomen, die Flächenmitten von Cu-Atomen besetzt sind. CuAu bildet ein tetragonales, flächenzentriertes Gitter mit dem Achsenverhältnis $a:c = 1{,}028$ bis $1{,}07$. Die Eckpunkte u. Basisflächenmitten sind mit Cu, die Seitenflächenmitten mit Au-Atomen besetzt. Mit langem Tempern dieser Legierung, welches ein Einordnen der Atome im Raumgitter fördert, nimmt das Achsenverhältnis zu. Bei idealer s. Einordnung der Atome wird es nach der Berechnung aus den Atomradien 1,133 betragen. PdCu bildet ein reguläres Gitter, dessen Endpunkte von Cu, u. dessen Raummitte von Pd-Atomen besetzt sind (Gitter vom CsCl-Typ). Diese Verbb. sind durch eine Anzahl von besonderen Maxima gegenüber von Legierungen dieser beiden Reihen in anderem Mischungsverhältnis ausgezeichnet, deren Eingehen in den Strukturfaktor für die angenommenen Atomanordnungen spricht. Andere Legierungen dieser beiden Systeme, welche außerhalb der Spitzengebiete des Zustands-

diagramms liegen, zeigen im Röntgenbild gegenüber den reinen Komponenten keine Extramaxima, so daß man hier auf statist. Atomverteilung der Mischkrystalle schließen kann. Auch Mischkrystalle in einfachem Mengenverhältnis, wie 75% Au + 25% Cu, zeigen trotz intensiver Wärmebehandlung keine Andeutung einer s. Atomverteilung. Durch diese Verss. ist bewiesen, daß die Erhöhung der elektr. Leitfähigkeit bei Legierungen mit einer Ordnung der Atome im Gitter zusammenfällt. Der Gittertypus braucht aber dabei nicht geändert zu werden, wie z. B. bei Cu_3Au. (Ann. der Physik [4] **78**. 439—60. 1925. Stockholm.) Becker.

I. Nitta, *Die Krystallstruktur des Jodoforms.* Nach dem Laue- und dem Spektrometerverf. wird die Krystallstruktur des CHJ_3 untersucht u. festgestellt, daß eine niedrigere Symmetrie vorliegt als krystallograph. bestimmt ist. CHJ_3 ist hexagonal pyramidal u. gehört der Raumgruppe C^6_6 an. Das Elementarparallelepiped enthält 2 Moll. u. besitzt die Abmessungen $a = 6{,}87$, $c = 7{,}61$ Å. $D_{ber.} = 4{,}19$. Die Koordinaten der 6 J-Atome sind: $(x, y, 0)$, $(y - x, -x, 0)$, $(-y, x - y, 0)$, $(-x, -y, 1/2)$, $(x-y, x, 1/2)$, $(y, y - x, 1/2)$. Parameter $x = 0{,}352$, $y = 0{,}047$. Mit einem H-Atom u. C-Atom bildet ein CHJ_3-Mol. eine trigonale Pyramide von der Symmetrie C_3. (Scient. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **4**. 49—58.) Becker.

W. G. Burgers, *Eine Röntgenstrahlenuntersuchung des i-Erythrits.* Der tetragonal bipyramidale *inakt. Erythrit* $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$ gehört der Raumgruppe C_{4h}^5 an. Das Elementarparallelepiped ist raumzentriert u. enthält 8 Moll. Die Kanten sind $a = 12{,}76$, $c = 6{,}83$ Å. Das Einzelmolekül muß eine zweizählige Symmetrie besitzen, entweder ein Symmetriezentrum oder eine zweizählige Symmetrieachse. (Philos. Magazine [7] **1**. 289—303.) Becker.

Kathleen Yardley, *Drei Beispiele zur Darstellung der Röntgenmethode als Ergänzung und Berichtigung krystallographischer Daten.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A. **108**. 542; C. **1925**. II. 1252.) *Saures K-Salz der Chlormaleinsäure* ist rhomb. bipyramidal u. gehört der Raumgruppe Q_h^{16} an. $a = 7{,}62$, $b = 15{,}74$, $c = 10{,}95$ Å. Das Elementarparallelepiped enthält 8 as. Moll. *Di-NH_4-Salz der Chlorfumarsäure* ist monoklin prismat. u. gehört der Raumgruppe C_2^2 an. $a = 9{,}30$, $b = 6{,}70$, $c = 6{,}73$ Å., $\beta = 108^0\ 25'$. Das Elementarparallelepiped enthält 2 Moll. *Saures NH_4-Salz der Fumarsäure* krystallisiert triklin pinakoidal u. besitzt die Raumgruppe C_i^1. $a = 7{,}00$, $b = 7{,}44$, $c = 6{,}56$ Å, $\alpha = 107^0\ 1'$, $\beta = 117^0\ 58'$, $\gamma = 69^0\ 16'$. Das Elementarparallelepiped enthält 2 Moll. In allen diesen drei Fällen wurden die goniometr. gemessenen Achsenverhältnisse berichtigt. (Philos. Magazine [6] **50**. 864—78. 1925.) Be.

Pierre Bricout, *Erzeugung des ultravioletten Lichtes durch Anprall der langsamen Elektronen auf die Oberfläche eines Metalls.* In einem evakuierten Quarzrohr wird ein mit Erdalkalien bedeckter Pt-Draht angespannt; in einer den Draht einschließenden Ebene wird nahe vom Draht ein Pt-Blech befestigt, das also von den Ausstrahlungen des Drahtes nicht getroffen wird; koaxial um den Draht in größerer Entfernung befindet sich ein Mo-Zylinder; das Rohr wird von einer durch Strom durchflossenen Spule umsponnen. Bei Stromerhitzung des Drahtes sendet er Elektronen aus, die durch das elektr. Feld des aufgeladenen Mo-Zylinders u. das magnet. Feld der Spule auf das Pt-Blech gerichtet werden. Die daselbst erzeugten ultravioletten Strahlen gehen durch einen Spalt im Zylinder u. eine außerhalb des Rohres befindliche Flußspatlinse u. werden in einem Spektrographen aufgenommen. Vf. beobachtete Strahlung von 2100—2300 Å, wenn das Pt-Blech auf +6 V relativ zum Draht geladen wurde u. einen Elektronenstrom von der Stärke 1 Milliampère pro 10 qmm bekam. Diese Strahlung rührt nicht von Gasspuren im Rohr her. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 213—15.) Bikerman.

A. Dauvillier, *Untersuchungen über die elektrische Entladung in Gasen und die Strahlungen, die sie begleiten.* Die nach Vf.s Theorie (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 601 [1925]) bestehende Verschiedenheit der Gasdrucke im Entladungsrohr sollte nun

experimentell bestätigt werden. Man ließ senkrecht zur Entladungsrichtung ein enges Büschel Röntgenstrahlen passieren u. bestimmte die von den Strahlen erlittene Absorption, die der Gasdichte proportional ist, wenn sie verschiedene Entladungsgebiete durchdrang. Eine unzweideutige Anhäufung der positiven Ionen wurde nur am kathod. Rand der negativen Lichtsäule in einer ca. 0,5 mm dicken Schicht beobachtet. — Es wurde die durchdringende Strahlung des Rohres untersucht. Die positive Lichtsäule emittiert die Schumannstrahlen, deren Intensität von der Spannung unabhängig u. der Stromstärke proportional ist. Die positive Lichtsäule sendet bei höherem Druck Schumann-, bei geringerem Röntgenstrahlen aus. Die Wellenlänge der Strahlung aus dem Crookeschen Dunkelraum nimmt von der Kathode zur negativen Lichtsäule ab; die Intensität der Strahlung nimmt beim Übergang in die negative Säule sprunghaft zu. — Im Spektrum der weichen Röntgenstrahlen, die von der Röhre emittiert werden, treten die Linien der Antikathoden auf (*Kohle*, Wo). Die charakterist. Linien verschwinden aber (*Wo*-Antikathode), wenn der Gasdruck 1 Barye erreicht, wohl wegen der *Gasadsorption* an der Antikathode. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 575—77.) Bikerman.

A. M. Tyndall und **G. C. Grindley**, *Die Ionenbeweglichkeit in Luft.* I. *Negative Ionen in feuchter Luft.* Die Methode der Unters. beruht auf der Herst. von Ionen durch α-Strahlen u. der Unterwerfung dieser Ionen einem veränderlichen elektr. Feld besonderer Art. Für die Ionenbeweglichkeit in trockener Luft wird der Wert 2,15 cm/sec/Volt/cm, u. zwar in Feldern von 50—100 Volt/cm angegeben. Mit steigender Feuchtigkeit nimmt der Wert ab, um bei mit W. gesätt. Luft 1,60 zu erreichen. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **110**. 341—58. Bristol, Univ.) Haase.

A. M. Tyndall und **G. C. Grindley**, *Die Ionenbeweglichkeit in Luft.* II. *Positive Ionen von kurzer Lebensdauer.* (I. vgl. vorst. Ref.) Zum Zwecke der Messung der Beweglichkeit kurzlebiger Ionen in trockener u. in feuchter Luft wurde der in der früheren Mitt. mitgeteilte Weg eingeschlagen u. derselbe App. benutzt. Es zeigte sich, daß es zwei Arten von positiven Ionen in Luft gibt, nämlich solche, die die Vff. mit Ionen im Anfangszustand u. Ionen im Endzustand bezeichnen. Die erstere Art ist in bezug auf ihre Beweglichkeit in keiner Weise von den negativen Ionen zu unterscheiden; sie wird auch gleich jenen von der Feuchtigkeit der Luft in derselben Weise beeinflußt. Die Vff. finden jedoch einen retardierenden Einfluß des W.-Dampfes auf die Umwandlungsgeschwindigkeit der Ionen der einen Art in Ionen der anderen. Diese Umwandlung vollzieht sich in trockener Luft innerhalb 0,007 sec., während in feuchter Luft eine doppelt so lange Zeit benötigt wird. Theoret. Deutungen der Verss. geben die Vff. nicht. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **110**. 358—64. Bristol, Univ.) Haase.

Arnaldo Piutti, *Über Beziehungen zwischen Radioaktivität und Dichte, Gehalt an Helium und Hafnium in einigen Zirkonen.* Vf. untersucht eine große Reihe von Zirkonen verschiedener Herkunft auf ihre Radioaktivität, Hafnium- u. Heliumgehalt u. ihre D. Daraus geht hervor, daß keine Beziehung zwischen Hafniumgehalt u. D. besteht, daß aber eine gewisse Beziehung zwischen dem Hafniumgehalt u. der Radioaktivität der Mineralien zu erkennen ist. (Rendiconto Accad. Scienze Fisiche e Mat. [Napoli] [3] **31**. 72—73. 1925.) Gottfried.

Theodore W. Richards und **Lawrence P. Hall**, *Das Atomgewicht von Uranblei und das Alter eines besonders alten Uraninits.* Das At.-Gew. eines *Uranbleis* aus einem Uraninit aus den Black Hills, South Dakota, wurde zu 206,07 gefunden. Wegen eines Th-Gehalts des Uraninits von 2,15% ist eine Korrektur von 0,05 anzubringen, so daß das At.-Gew. des reinen Uranbleis 206,02 ist. Das Pb wurde in $PbCl_2$ übergeführt, für besondere Reinheit wurde gesorgt, u. eine Lsg. von reinem Ag zugegeben u. der Endpunkt nephelometr. bestimmt. — Da das Verhältnis Pb : U im Uraninit 0,23 beträgt, wurde unter der Voraussetzung, daß alles Pb aus dem U stammt, das Alter des

Minerals zu mindestens 1500000000 Jahren berechnet. Diese Zahl übertrifft die früheren Beststs. des Alters der Erdkruste. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 704—08. Cambridge [Mass.], Harvard Univ.) Josephy.

Duc de Broglie, *Die Röntgenstrahlen und die Konstitution der Materie.* Kurze populäre Übersicht. (Bull. Soc. ind. Mulhouse **91**. 663—70. 1925.) Becker.

O. W. Richardson und **F. C. Chalklin**, *Die Anregung weicher Röntgenstrahlen.* Es wurden zwischen 40 u. 600 Volt photoelektr. Röntgenstrahlen an *C, Ni, Fe* u. *W* ausgelöst u. für jedes dieser Elemente eine Anzahl charakterist. Punkte festgestellt, welche zum Teil auf Anregung der Eigenstrahlung, zum Teil auf Diskontinuitäten bei Anregung der Bremsstrahlung zurückzuführen sind. Die gesamte ausgelöste Röntgenstrahlung pro Elektronenstoß ist annähernd der Quadratwurzel der Ordnungszahl des emittierenden Elements proportional. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **110**. 247—82. London.) Becker.

A. Joffé und **N. Dobronrawow**, *Beobachtungen über die Ausbreitung von Röntgenimpulsen.* Es wurden durch schwache Photoströme Röntgenimpulse erzeugt, welche in Intervallen von 10^{-3} Sekunden einander folgen. Dann werden von einem Bi-Teilchen die Sekundärelektronen gemessen u. aus Energiebetrachtungen der Schluß gezogen, daß die Gesamtenergie eines Röntgenimpulses sich innerhalb eines Raumwinkels ausbreitet, der kleiner als 10^{-5} ist. (Ztschr. f. Physik **34**. 889—92. 1925. Petersburg, Physikal.-Techn. Röntgeninstitut.) Becker.

Bergen Davis und **C. M. Slack**, *Bestimmung der Brechung von Röntgenstrahlen in einem Prisma mittels eines doppelten Röntgenspektrometers.* (Vgl. Physical Review [2] **26**. 232; C. **1925**. II. 1933.) Mittels eines Al-Prismas wird die Brechung von Mo-K_α-Strahlung, welche an zwei Kalkspatkrystallen reflektiert worden war, bestimmt. Der Wert $1 - \mu$ ergab sich in Übereinstimmung mit den nach der Lorentzschen Dispersionsformel berechneten Werten für Mo-Strahlung zu $1{,}68 \cdot 10^{-6}$, für Cu-Strahlung zu $8{,}4 \cdot 10^{-6}$. (Physical Review [2] **27**. 18—22. Columbia, Univ.) Becker.

M. Siegbahn, *Die Reflexion und Brechung von Röntgenstrahlen.* Zusammenfassende Übersicht der diesbezüglichen Arbeiten des Vfs. (Journ. de Physique et le Radium [6] **6**. 228—31. 1925. Upsala, Univ.) Becker.

G. K. Rollefson und **E. J. Poth**, *Eine neue Methode, um weiche Röntgenstrahlen zu untersuchen.* Es werden die krit. Absorptionsgrenzen von jenen Elementen bestimmt, welche in der photograph. Emulsion vorkommen, wie *C, N, O, Ag, Br.* Die Unters. erstreckt sich über ein Intervall von 100—750 Volt. (Science **62**. 497—98. 1925. Univ. of California.) Becker.

W. Bothe, *Der Streukoeffizient für harte Röntgenstrahlen.* (Vgl. Ztschr. f. Physik **32**. 639; C. **1925**. II. 1584.) Es wird der Koeffizient der Comptonstreuung korrespondenzmäßig abgeleitet. (Ztschr. f. Physik **34**. 819—23. 1925. Charlottenburg, Physikal.-Techn. Reichsanstalt.) Becker.

F. K. Richtmyer, *Die Größe der K-Absorptionsunregelmäßigkeiten.* Es werden die Absorptionskoeffizienten von *Mo, Ag, Sn, W, Au* u. *Pb* beiderseits der K-Absorptionsgrenze dieser Metalle bestimmt u. das Resultat im Sinne der verschiedenen Theorien besprochen. Mit zunehmender Ordnungszahl nimmt das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten beiderseits der K-Grenze ab. (Physical Review [2] **27**. 1—17. Cornell Univ.) Becker.

Katherine Chamberlain, *Die Feinstruktur einiger Röntgenstrahlenabsorptionskanten.* Vf. bestimmt die K-Absorptionsgrenzen von *Ti, V, Co, Mn*, die L_{III}-Grenze von *Sn, Sb, Te, J*, unter Verwendung folgender Verbb.: TiO_2, Ti, V_2O_5, $V_2(SO_4)_3$, $Na_2Cr_2O_7$, K_2CrO_4, Cr_2O_3, $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$, $CrCl_3$, $KMnO_4$, Mn_3O_4, Mn-Acetat, $MnSO_4$, SnO_2, $KSbO_3$, Sb_2O_3, H_2TeO_4, H_2TeO_3, Te, HSO_4, HSO_3, KJ, J. Die gemessenen Bandkanten sind in gutem Einklang mit den früher von Coster (Ztschr. f. Physik **25**. 83; C. **1924**. II. 1437) bestimmten Werten. Bei den höherwertigen

Verbb. macht sich noch eine Feinstruktur der Bande bemerkbar, indem hier nahe der Bandkante noch eine Linie auftritt. Diese rührt von dem aus der Verb. durch Einw. der Röntgenstrahlen reduzierten Element her. HJO_3 u. $KMnO_4$ werden reduziert, SO_2 oxydiert. Sulfide u. Sulfite werden teilweise zu Sulfaten oxydiert. Vom Standpunkt der Bohrschen Theorie wird die Möglichkeit einer Valenzänderung bei der Absorption von Röntgenstrahlen erörtert. (Physical Review [2] **26**. 525—36. 1925. Univ. of Michigan.) Becker.

Léon Bloch, Eugène Bloch und **Georges Déjardin**, *Über ein zweites Funkenspektrum des Neons.* Bei Verss. in Quarzröhren, die mit reinem Neon verschieden hohen Drucks gefüllt waren, gelang es den Vff., wie bei dem Ar, Kr, X Funkenspektren höherer Ordnung aufzufinden. Dieses neue Neonspektrum sei nach Ansicht der Vff. dem Spektrum zweiter Ordnung des Neon III zuzuschreiben. Dieses Spektrum liegt wie das der anderen Edelgase vollständig im Ultraviolett, dessen stärkste u. charakterist. Linien sich zwischen 3000 u. 2600 Å. befinden. In einer Tafel sind die sämtlichen gefundenen Linien verzeichnet; die Meßgenauigkeit betrug 0,05 Å. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 451—52.) Haase.

Georges Déjardin, *Anregung des zweiten Neonspektrums durch Elektronenstoß.* Vf. untersuchte die Anregungsbedingungen für das Neonspektrum zweiter Ordnung durch Elektronenstoß, wobei er sich folgender Versuchsanordnung bediente. In ein Rohr, welches reines Neon von sehr geringem Druck enthielt, wurden drei Elektroden eingeschmolzen, u. zwar ein W-Drahtnetz, ein Pt-Gitter u. eine Pt-Platte. Bei genügender Spannung ist in der Elektronenbahn ein Leuchten zu beobachten, das sich durch ein magnet. Feld verdichten läßt. Bei einem Druck von $^1/_{10}$—$^1/_{100}$ mm Hg u. einer Spannung von 48—50 V konnten folgende Linien erhalten werden: 3727,09; 3713,07; 3709,66; 3694,19; 3664,05; 3334,89 Å. u. erst bei etwas höherem Druck u. einer Spannung von 52—53 V konnten noch weitere Linien aufgefunden werden: 3574,65; 3568,47; 3232,38 u. 3230,13. Bis zu 60 V nimmt die Intensität u. die Anzahl der Linien noch etwas zu. Im folgenden versucht der Vf. auf theoret. Wege Beziehungen zu finden zwischen der Anregungsenergie, die für die Anregung des zweiten Spektrums nötig ist, u. der Ionisationsenergie des betreffenden Atoms. Es scheint aus den angeführten Zahlen für die anderen Edelgase hervorzugehen, daß das Verhältnis dieser beiden Energien prakt. konstant ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 452—54.) Haase.

Toshi Inoue, *Über die Absorptionsspektra von Salzlösungen einiger seltener Elemente.* Es wurden nach Hartley u. Baly die Absorptionsspektren wss. Lsgg. von $LaCl_3$, $CeCl_3$, $PrCl_3$, $NdCl_3$, $SmCl_3$ u. $ErCl_3$ gemessen. Im sichtbaren Gebiet stimmen die Beobachtungen mit denen früherer Forscher überein, im ultravioletten Gebiet fand Vf. in $CeCl_3$- (3350 u. 2469 Å), $SmCl_3$- (2600 Å) u. $ErCl_3$-Lsgg. (2470 Å) Absorptionsmaxima bei den in Klammern angegebenen Wellenlängen. Die Absorption der Chloride von La, Pr u. Nd ist im Ultraviolett stetig. Das Spektrum wird durch Ggw. von Salzen anderer seltener Erden nicht beeinflußt, weshalb eine spektroskop. Analyse der Gemische seltener Erden möglich ist. Das ultraviolette Spektrum ist geeigneter als das sichtbare. Man kann spektroskop. Ce-Salz in fünffacher Menge von Sm- oder Nd-Salz oder in hundertfacher Menge von La- oder Nd-Salz nachweisen u. nach dem Beerschen Gesetz quantitativ bestimmen. (Bull. chem. Soc. of Japan **1**. 9—13. Tokyo, Univ.) Bikerman.

Wilfred Taylor, *Die Photoaktivierung des Chlors.* (Proc. Univ. Durham **7**. 67—71. 1925. — C. **1925**. II. 1010.) Krüger.

H. Austin Taylor, *Die Zersetzung von Stickstoffpentoxyd und infrarote Strahlung.* Daniels u. Johnston (Journ. Americ. Chem. Soc. **43**. 53; C. **1921**. III. 89) haben gefunden, daß das krit. Inkrement der Zers. von N_2O_5 24700 cal beträgt, was einer Wellenlänge von 1,16 μ im Infraroten entspricht. Da indessen Strahlung dieser Wellen-

länge keine Zers. bewirkt, nahm Vf. an, daß vielleicht durch Absorption von 3 oder 5 Quanten bei entsprechend niederen Frequenzen, bei 3,39 μ oder 5,81 μ, wo N_2O_5 starke Absorptionsbanden besitzt, Zers. eintreten wird, u. untersuchte die Rk. bei Ggw. infraroter Strahlung zwischen 2 u. 8 μ. Dieses Spektralgebiet wurde aus einem Kohlebogen durch ein Biotitblättchen von 0,12 mm Dicke erhalten, das, um auch das blaue Licht abzublenden, mit p-Nitrosodimethylanilin bedeckt war. Die Temp. des Rk.-Gefäßes betrug 20—30°. Durch die infrarote Strahlung erfuhr die Rk.-Geschwindigkeit kaum eine Beschleunigung, während indessen nach der Strahlungstheorie die Zers. in 1 Sek. hätte vollständig sein müssen. — Die Anwendung der Strahlungshypothese bei monomolekularen Rkk. wird diskutiert, wobei Vf. die Beobachtung mitteilt, daß in einem Gemisch von H_2 u. C_2H_4 bei Bestrahlung mit dem vollen Spektrum einer Nernstlampe nach 48 Stdn. bei 300° nur eine leichte Zers. des C_2H_4 eintritt, aber kein C_2H_6 gebildet wird. Vf. neigt dazu, eine monomolekulare Zers. so zu deuten, daß er ähnlich wie Tolman mit höherer Temp. eine so große Vibration der Atome im Mol. annimmt, daß die Bindung aufhört u. so Zers. eintritt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48.** 577—82. New York [N. Y.], Univ.) Josephy.

Farrington Daniels, *Die photochemische Inaktivität von infraroter Strahlung mit besonderer Berücksichtigung der Zersetzung von Stickstoffpentoxyd.* (Vgl. Daniels u. Johnston, Journ. Americ. Chem. Soc. **43.** 55. 72; C. **1921.** III. 89.) Da Strahlung von 1,16 μ, welche dem krit. Inkrement der Zers. von N_2O_5 entspricht, photochem. inakt. gegen die Rk. ist, u. da die Multipla dieser Wellenlänge, 3,4 u. 5,8 μ vom N_2O_5 stark absorbiert werden, wurde untersucht, ob vielleicht diese Wellenlängen sich photochem. akt. bei der Rk. verhalten. Ein Gemisch von N_2 u. N_2O_5, der Partialdruck des N_2O_5 betrug 51 mm (Krystalle bei 0°), wurde in einem dünnen Quarzgefäß mit einer 3 cm entfernten Nernstlampe bestrahlt. Zers. durch blaues Licht wurde durch Niedrighalten der Konz. von NO_2 verhindert, welches ein Photokatalysator für dieses Licht ist. Die Zers. wurde mit Hilfe von Titrationsmethoden (l. c.) bestimmt. Die absorbierte Strahlungsenergie wurde durch calorimetr. Messung der eingestrahlten Gesamtenergie, Best. der Verteilung der Energie aus dem Nernststift u. Best. des Absorptionsspektrums von N_2O_5 gemessen. — Die infrarote Strahlung verursachte keine photochem. Zers., mindestens 99,5% der wirklich absorbierten Strahlung erwiesen sich als chem. inaktiv. Eine etwas erhöhte Zers. bei Zimmertemp. beruht auf therm. Einfluß, denn der Effekt verschwand bei 0°, wo die therm. Zers. zu vernachlässigen ist. — Infrarote Strahlung erwies sich auch inakt. bei der Zers. von CO_2, bei der Zers. von *HCl*-Gas u. bei der Oxydation von *A.*-Dämpfen. — Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Verschiebung von Atomen im Mol., die nach den gegenwärtigen Theorien bei infraroter Absorption auftritt, im Mechanismus fundamental verschieden ist von der bei ultravioletter Absorption eintretenden Verschiebung der Elektronen, u. daß Atome im Mol. durch Verschiebung von Elektronen gel. werden können, aber nicht durch direkte Verschiebung der Atome. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48.** 607—15. Madison [Wisc.], Univ.) Josephy.

J. Plotnikow, *Über die Photo-Oxydation der organischen Verbindungen durch Chromatsalze.* (Vgl. Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **19.** 40; C. **1919.** III. 999.) Bei Photooxydationen organ. Verbb. durch *Chromate* u. *Dichromate* verhinderten die sich bildenden unl. Zerfallsprodd. der Chromate das Eindringen akt. Lichts in das Reaktionsgemisch in solchem Maße, daß die Ausbeute an Oxydationsprod. stark verringert wurde. Durch Änderung der Apparatur wurde dieser Fehler korrigiert. Bei der Prüfung einer Anzahl von Farbstoffen auf ihre Lichtempfindlichkeit in Ggw. von Dichromat ergab sich, daß sehr viele Farbstoffe, mit einer wss. Dichromatlsg. gemischt u. mit einer 35 Amp. Kohlenbogenlampe stark belichtet keine Veränderung erleiden. *Äthylgrün, Cyanin, Naphthylenblau* verändern sich im Lichte u. Dunkeln, besonders beim Kochen sehr rasch. *Wasserblau* bleicht im Lichte

aus. *Nilblau* u. *Kresylblau 2BS.* sind im Dunkeln auch beim Kochen beständig. Im Lichte verwandeln sie sich in rote fluoreszierende Farbstoffe. (Ztschr. f. Elektrochem. **32.** 13—15. Zagreb, Techn. Hochsch.) KAHN.

Miroslav Schwarz, *Über die photochemische Oxydation von Methyl- und Äthylalkohol durch Kaliumdichromat.* (Vgl. vorst. Ref.) Es wurde die Oxydation von *Methyl-* u. *Äthylalkohol* durch *Kaliumbichromat* im Sonnenlicht untersucht. Bei beiden Rkk. ging die Oxydation nur bis zum *Aldehyd* vor sich. Nebenprodd. wurden nicht gebildet. Der Aldehyd wurde von der Dichromatlsg. durch Dest. in besonderem App. getrennt (Abbildung). Der gebildete Aldehyd wurde nach der Methode von TIEMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31.** 3315 [1899]. Monatshefte f. Chemie **26.** 1548) bestimmt. Die Aldehydausbeute wächst mit der Belichtungszeit fast auf das Doppelte an, bei Methylalkohol sprungweise, bei Äthylalkohol allmählich. Bei stärkeren Dichromatkonzz. nimmt die Ausbeute ab. Bei Methylalkohol zerfällt das Dichromat bis $Cr(OH)_3$, bei Äthylalkohol bildet sich ein braunes Pulver unbekannter Zus. Die Reaktionsgeschwindigkeit im Methylalkohol ist größer als im Äthylalkohol, besonders bei größerer Konz. von Dichromat. Die Resultate der Messungen der Konz.-Änderung des Dichromats u. des gebildeten Aldehyds sind in 8 Tabellen u. einem Kurvenschema wiedergegeben. (Ztschr. f. Elektrochem. **32.** 15—17. Zagreb, Techn. Hochschule.) KAHN.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

A. Hollard, *Elektrolyse wässeriger Salzsäurelösungen.* Bei der Elektrolyse mit Pt-Elektroden wird O_2 neben Cl_2 nur bei Spannungen über 3,6 Volt entwickelt. Die O_2-Entw. ist um so stärker, je geringer die [HCl] ist. In keinem Falle wird HOCl gebildet. Unterhalb 1,10 V wird weder O_2 noch Cl_2 entwickelt, sondern nur die [HCl] an Anode u. Kathode verändert. Zwischen 1,10 u. 3,6 V entsteht nur Cl_2. Bei 8,2 V wurden in $3^1/_2$ Stdn. 1,278 g Cl_2 (entsprechend $81^0/_0$ Ausbeute) u. 2,5 ccm O_2 gebildet. O_2 entsteht dabei aus den OH^- des W. Durch die große anod. $[Cl^-]$ wird das Gleichgewicht $[H^+]\cdot[OH^-] = K\cdot[H_2O]$ gestört, so daß dauernd OH^- aus dem nicht dissoziierten W. nachgebildet werden. — An Hg- u. Ag-Anoden wird Cl_2 u. O_2 nur dann entwickelt, wenn die Anodenoberflächen sehr klein sind u. sich infolgedessen mit einer dichten Schicht von Chlorid u. Oxyd bedecken, die jeden weiteren Angriff der Metalle verhindert. (Journ. de Physique et le Radium [6] **7.** 25—32. Paris, Ecole de Physique et de Chimie.) R. SCHMIDT.

J. T. Burt-Gerrans, *Die Elektrolyse saurer Kupfersulfatlösungen.* II. *Gleichströme.* Vf. setzte die Verss. von REDMAN (S. 1511) mit fast der gleichen App., den gleichen Meßmethoden u. Untersuchungsbedingungen wie Vorsichtsmaßregeln fort. Die Elektrolysen wurden bei 18° u. mit Lsgg. von $CuSO_4$ in maximalleitender H_2SO_4, d. h. etwa 7,6-n., ausgeführt. Die in gleicher Weise, wie bei REDMAN, ausgeführten Beststs. der Diffusionskonstanten k ergaben einen von der $CuSO_4$-Konz. unabhängigen Wert von $k = (4{,}00 \pm 0{,}07)\cdot 10^{-6}$. Zum Experimentellen ist noch hinzuzufügen, daß bei der Elektrolyse drei Elektroden angewandt wurden, um ein möglichst gleichmäßiges Feld zu erzielen, von denen jedoch nur die mittelste Elektrode mit dem Oszillographen verbunden wurde. (Journ. Physical Chem. **30.** 396—413. Toronto, Univ., Elektroch. Lab.) HAASE.

Warren P. Baxter, *Die interionische Anziehungstheorie ionisierter Lösungen.* V. *Prüfung der Theorie durch Löslichkeitsversuche bei höheren Temperaturen.* (IV. vgl. DEBYE u. PAULING, Journ. Americ. Chem. Soc. **47.** 2129; C. **1925.** II. 2197.) Es wird die *Löslichkeit* von *Silberjodat* bei 75° in reinem W. u. in Ggw. von $KClO_4$, KNO_3 K_2SO_4, $MgSO_4$ u. $BaNO_3$, deren Konz. von 0,0002 bis 0,1 Mol pro 1000 g W. variiert wurde. In 1000 g reinem W. lösen sich 0,000840 Mol $AgJO_3$. Bis zu einer Ionenstärke von 0,01 Mol auf 1 l W. bestätigen die Ergebnisse das Grenzgesetz von DEBYE u. HÜCKEL fast vollständig u. verifizieren die interion. Anziehungstheorie bei sehr kleinen Konzz.

Nicht nur die funktionale Beziehung zwischen Aktivitätskoeffizienten u. Konz. erweist sich als genau, sondern auch der numer. Koeffizient der Gleichung ist gleich dem theoret. Bei höheren Konzz. treten auch hier die üblichen Abweichungen auf, es ergeben sich zu große mittlere Aktivitätskoeffizienten, die Abweichungen vom theoret. Wert 0,701 bei einer Ionenstärke von 0,08 Mol betragen bei Ggw. von $KClO_4$ 8,7%, von KNO_3 6,1%, von K_2SO_4—0,3% u. bei Ggw. von $MgSO_4$ 6,0%. Auch der Einfluß der Temp. ist der nach der Theorie zu erwartende. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 615—21. Pasadena [Cal.], Inst. of Technology.) JOSEPHY.

Elliot Q. Adams, *Das elektrostatische Virial starker Elektrolyte.* (Vgl. NOYES, Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 1080. 1098; C. **1924**. II. 2001. 2002.) Da die gebräuchlichen Methoden zur Messung der *DE.* von *W.* Messungen der elektr. Arbeit einschließen, die durch Entladen eines mit W. gefüllten elektr. Kondensators erhalten wird, so müßte nach Vf. ein Virialausdruck für die Energie starker Elektrolyte in wss. Lsgg., der aus der DE. des W. $\varkappa$ abgeleitet wird, mit ΔF (freie Energie bei konstantem Druck) u. nicht wie in verschiedenen Arbeiten geschehen mit ΔU (innere Gesamtenergie) bezeichnet werden. Diese beiden thermodynam. Funktionen sind nur dann gleich, wenn die DE. von der Temp. unabhängig ist, im allgemeinen müssen die Ausdrücke für ΔU u. ebenso für ΔH mit dem Faktor $(1 + d\ln\varkappa/d\ln T)$ multipliziert werden. Für W. beträgt dieser Faktor zwischen 10 u. 100° —0,5. Es wird wahrscheinlich gemacht, wenn auch nicht bewiesen, daß bei der Methode von MILNER (Philos. Magazine [6] **23**. 551. **25**. 742; C. **1912**. I. 1954. **1913**. II. 205) bei der Berechnung des Virials sich weder ΔU noch ΔF, sondern ΔA (Arbeitsinhalt = HELMHOLTZ' freie Energie) ergibt. $\Delta A = {}^2/_3 \Delta F$. Damit würde auch die Beobachtung von NOYES (l. c.) übereinstimmen, daß das Virial von MILNER nur $^2/_3$ des nach DEBYE u. HÜCKEL zu erwartenden beträgt. Der osmot. Druck kann aus ΔA u. somit auch aus ΔF ohne Kenntnis des Temp.-Koeffizienten der DE. des W. berechnet werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 621—26. Cleveland [O.], Nela Research Labor.) JOSEPHY.

Walter W. Lucasse, *Die Aktivitätskoeffizienten von Chlorwasserstoffsäure in Glycerin-Wasser-Gemischen.* Die EKK. von Ketten vom Typus H_2 | HCl (m) | AgCl | Ag werden bei 25° gemessen. Als Lösungsmm. dienten 1 u. 5 Mol-% Glycerin. Die Säurekonz. wurde zwischen 0,001-mol. u. 4-mol. variiert. Die *Aktivitätskoeffizienten* von HCl wurden nach der Methode von HÜCKEL (Physikal. Ztschr. **26**. 93; C. **1925**. I. 1684), die Extrapolation auf die Nullkonz. zuläßt, berechnet. Die Werte sind tabellar. angegeben. Die Übereinstimmung zwischen beobachteten u. berechneten Werten ist zwischen 0,01- u. 1-mol. gut u. zwar etwas besser in 1 Mol-%ig. Glycerinlsgg. als in 5 Mol-%ig. Bei großen Verdünnungen treten Abweichungen vom theoret. Wert auf. Unter 0,002-mol. in 1 Mol-%ig. Glycerin u. unter 0,005-mol. in 5 Mol-%ig. Glycerin konnte nicht mehr auf die Nullkonz. extrapoliert werden. Bei höheren Konzz. fallen die beobachteten Werte größer aus als die berechneten. Diese Abweichungen werden vom Vf. nicht auf eine Rk. zwischen Säure u. Lösungsm. zurückgeführt, sondern auf die Unsicherheit der Werte für die DE. oder auf Ursachen, die bei der Berechnung außer acht gelassen sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 626—31. Philadelphia [Penns.], Univ.) JOSEPHY.

W. H. Rodebush, *Die aus Gefrierpunktsdaten berechneten Aktivitätskoeffizienten einiger Typen von Elektrolyten.* Aus den von HOVORKA u. RODEBUSH (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 614; C. **1925**. II. 898) gefundenen Gefrierpunktsdaten berechnet Vf. die Aktivitätskoeffizienten für 0,001-, 0,005- u. 0,01-mol. Lsgg. für *KCl* zu 0,966; 0,928; 0,902; $CsNO_3$ 0,966; 0,928; 0,902; K_2SO_4 0,889; 0,781; 0,715; $Ba(NO_3)_2$ 0,889; 0,778; 0,710; $MgSO_4$ 0,765; 0,572; 0,471; $CuSO_4$ 0,762; 0,560; 0,444; $La_2(SO_4)_3$ 0,477; 0,232; 0,150. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 709. Urbana [Ill.].) JOSEPHY.

G. Tammann und **G. Veszi**, *Die elektrische Leitfähigkeit von Salzen in Einkrystallen und Krystallitenkonglomeraten.* Vff. messen die Leitfähigkeit von $NaNO_3$,

NaCl, NaBr, KCl u. KCl-KBr mit 5,3 Gew.% KBr. Die untersuchten Salze lagen teils als Einkrystall, teils als Krystallitenkonglomerat (Pastille) vor. Gemessen wurde die Leitfähigkeit bei fallender Temp.; die Anfangstemp. lag dicht unter dem Schmelzpunkt des betreffenden Salzes. Die Messungen wurden mit Wechselstrom nach der Kohlrauschschen Brückenmethode ausgeführt. Die so gefundenen Werte wurden mit den Werten aus Messungen anderer Beobachter verglichen. Bzgl. der Gründe für die Differenz zwischen dem Leitvermögen des Einkrystalls u. des Konglomerats (die Leitfähigkeit des Konglomerates ist größer als die des Einkrystalls) schließen sich Vff. der Ansicht von v. HEVESY an, der den Unterschied in der Leitfähigkeit dahin deutet, daß auf der Oberfläche der Krystallite eines Konglomerates die Zonen lockerer gebunden sind u. daher hier ein Platzwechsel häufiger eintreten kann. Ferner können auf den Unterschied des Leitvermögens noch von Einfluß sein 1. die Verschiedenheit der Orientierung des Einkrystalles gegenüber der der Krystallite im Konglomerat u. 2. die verschiedene Verteilung von Beimengungen im Einkrystall u. im Konglomerat. Zum Schluß berichten Vff. noch kurz über den Einfluß geringer Mengen nicht mischkrystallbildender Zusätze auf die Leitfähigkeit von Krystallitenkonglomeraten. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **150**. 355—80. Göttingen, Univ.) GOTTFRIED.

Heinrich Goldschmidt und **Harald Aarflot**, *Leitfähigkeitsmessungen in Gemengen von Methyl- und Äthylalkohol.* (Vgl. S. 315.) Es wurde experimentell untersucht, ob u. in welcher Weise der *Zusatz von Methylalkohol* zu *äthylalkohol.* Lsgg. von Säuren u. Salzen auf die *Leitfähigkeit* dieser einwirkt. Bei geringen CH_3OH-Zusätzen zu einer äthylalkohol. Lsg. von *HCl* wird die Leitfähigkeit wenig geändert; erst bei Konzz. von über 0,5-n. Methylalkohol steigt die Leitfähigkeit mit der zugesetzten Menge CH_3OH. Beim *NaBr* erhöht CH_3OH-Zusatz die Leitfähigkeit. Bei methylalkohol. Lsgg. von HCl u. NaBr wirkt Zusatz von C_2H_5OH auf die Leitfähigkeit erniedrigend ein. Im Gegensatz zu den Fällen, bei denen zu alkohol. Lsgg. von Säuren oder Salzen W. zugesetzt wird u. Säure u. Salze ganz verschieden beeinflußt werden, verschwindet bei einer Mischung zweier Alkohole der Unterschied zwischen dem Verhalten von Säure u. Salz. Die Leitfähigkeitszunahme der HCl in äthylalkoh. Lsg. mit CH_3OH-Zusätzen u. die Abnahme der Leitfähigkeit in CH_3OH mit C_2H_5OH-Zusätzen ist proportional der Zunahme bezw. Abnahme der Leitfähigkeit der entsprechenden NaBr-Lsgg. (Ztschr. f. physik. Ch. **119**. 1—7. Oslo, Chem. Universitätslab.) HANTKE.

Millicent Taylor, *Die Überführungszahlen von Natrium und Wasserstoff in gemischter Chloridlösung.* Vf. mißt die *Überführungszahlen* von $Na^{\cdot}$ u. $H^{\cdot}$ in Gemischen von NaCl u. HCl, die 0,15-n. für HCl u. 0,05-n. für NaCl waren. In der Analyse wurde NaCl durch Eindampfen eines Teils der Lsg. u. direkte Wägung bestimmt. Der Gesamt-Cl-Gehalt wurde gravimetr. als AgCl bestimmt. Für die Überführungszahlen wurden folgende Werte gefunden: $Na^{\cdot}$ 0,0333, Cl' 0,197, $H^{\cdot}$ 0,770. Aus den Zahlen, die mit den theoret. in Gemischen zu erwartenden gut übereinstimmen, geht hervor, daß in den Lsgg. nur einfache Ionen vorhanden sind u. keine Komplexionen, wie SCHNEIDER u. BRALEY (Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 1121; C. **1923**. III. 989) zur Erklärung ihrer experimentellen Ergebnisse in gemischten NaCl-KCl-Lsgg. annahmen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 599—603. Bristol [Engl.], Univ.) JOSEPHY.

Tadeusz Nayder, *Über die dielektrische Konstante schwacher Elektrolyte.* Vf. bestimmte nach der Resonanzmethode (vgl. JEZEWSKI, Bull. internat. Acad. polonaise des Sciences et des Lettres **1920**. A. 88) die DE. (für Wellenlänge von 500 m) von Lsgg. in *Bzl.* u. *Nitrobenzol.* Die DE. von Bzl. wird durch organ. Säuren nur wenig erhöht: von 2,284 (15°) auf 2,363 in 8,59%ig. Lsg. von *Benzoesäure*, auf 2,311 in 0,86%ig. Lsg. von *Salicylsäure*, auf 2,418 in 6,80%ig. Lsg. von *Pikrinsäure.* — Die DE. von Nitrobenzol wurde zu 36,05 bei 17,00° bezw. 30,74 bei 44,50° bestimmt. Die DE. der Lsgg. in Nitrobenzol nimmt mit steigender Temp. u. steigender Konz. gerad-

linig ab. Die extremen Werte: 1. Benzoesäure, als gel. Stoff. 2,13%ig. Lsg.: DE. = 34,59 bei 17,40°, 30,60 bei 40,10°. 3,03%ig. Lsg.: DE. = 33,46 bei 20,25°, 29,73 bei 43,30°. 4,07%ig. Lsg.: DE. = 32,12 bei 18,25°, 29,62 bei 40,75°. 5,26%ig. Lsg.: DE. = 31,80 bei 20,40°, 28,84 bei 38,30°. 2. Pikrinsäure, als gel. Stoff. 1,65%ig. Lsg.: DE. = 34,87 bei 17,30°, 32,42 bei 30,65°. 2,74%ig. Lsg.: DE. = 34,19 bei 17,60°, 32,09 bei 30,00°. 4,82%ig. Lsg.: DE. = 33,57 bei 17,90°, 31,47 bei 29,30°. 9,00%ig. Lsg.: 31,41 bei 18,00°, 29,27 bei 30,20°. Die „molekularen Erniedrigungen" von DE. sind in beiden Fällen (Benzoe- bezw. Pikrinsäure) verschieden, wodurch die Theorie Latteys (Philos. Magazine [6] **41.** 829; C. **1922.** I. 81) widerlegt wird. Das Material genügt nicht, um die Ansichten von Blüh (Ztschr. f. Physik **25.** 224; C. **1924.** II. 1567) u. Hückel (Physikal. Ztschr. **26.** 93; C. **1925.** I. 1684) zu prüfen. (Bull. internat. Acad. polonaise des Sciences et des Lettres **1925.** A. 247—58.) Bikerman.

R. T. Lattey, *Über Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen. Antwort auf Bemerkungen in einer Arbeit von Walden, Ulich und Werner.* Vf. verwahrt sich gegen eine Bemerkung von Walden, Ulich u. Werner (Ztschr. f. physik. Ch. **115.** 180; C. **1925.** II. 582), die sich gegen die Berechnung seiner Verss. wendet, u. macht seinerseits auf einen Fehler in der Rechnung der zitierten Autoren aufmerksam. (Ztschr. f. physik. Ch. **119.** 104—06.) Hantke.

Walden, Ulich und **Werner**, *Erwiderung auf die vorstehende Mitteilung von Lattey.* Die von Lattey (vorst. Ref.) vorgeschlagene Korrektur ist von ganz minimalem Einfluß auf die Resultate der Unterss. der Vff., wie an einigen Beispielen gezeigt wird. (Ztschr. f. physik. Ch. **119.** 107—10.) Hantke.

R. de Mallemann, *Über die Berechnung der Verdetschen Konstante in der Molekültheorie.* (Vgl. S. 591.) Die Theorie der statist. Orientierung der Moll. im magnet. Felde ergibt eine Beziehung zwischen der *magnet. Drehung* der Polarisationsebene, der Kerrschen Konstanten u. der Zahl der zur magnet. Drehung beitragenden Elektronen p. Unter entsprechenden Vernachlässigungen erhält man für p verschiedener organ. Verbb. (Werte der magnet. Drehung nach Perkin) Zahlen, die stets um 4 kleiner sind als die Zahl der Valenzelektronen in der Verb., wenn man dem C vier, dem H eine, den Halogenen 7, dem O zwei Valenzelektronen usw. zuschreibt. So beträgt z. B. für Chlf. p 22. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181.** 1139—41. 1925.) Bkm.

P. Pascal, *Magnetische Eigenschaften der Carbonylgruppe.* Die Additivitätsregeln ergeben für die (diamagnet.) Susceptibilität der CO-Gruppe verschiedene Werte, je nach Funktion, deren Teil die CO-Gruppe darstellt; so hat -CO- in *Aldehyden* $\psi = -42{,}5 \cdot 10^{-7}$, in *Säureamiden* $-75 \cdot 10^{-7}$, in *Säuren* $-93{,}5 \cdot 10^{-7}$, im *Harnstoff* $-107{,}5 \cdot 10^{-7}$, in *Carbaminaten* $-128{,}5 \cdot 10^{-7}$, in *Carbonaten* $-130 \cdot 10^{-7}$. Daraus folgt, daß die Nachbarschaft von NH_2 den Diamagnetismus um $32{,}5 \cdot 10^{-7}$ erhöht, die von einfach gebundenem O um $51 \cdot 10^{-7}$, die von einem zweiten einfach gebundenem O um $36{,}5 \cdot 10^{-7}$. In substituierten Amiden hat die Susceptibilität von -CO- folgende Werte: im Methylharnstoff $-76 \cdot 10^{-7}$, Tetraäthylharnstoff $+69 \cdot 10^{-7}$, in Äthylcarbaminaten $-37 \cdot 10^{-7}$, Diäthylcarbaminaten $-41 \cdot 10^{-7}$, Phenylcarbaminaten $-120 \cdot 10^{-7}$, Phenylharnstoff $-160 \cdot 10^{-7}$, α,β-Diphenylharnstoff $-195 \cdot 10^{-7}$, α-Methyl-β-phenylharnstoff $-164{,}5 \cdot 10^{-7}$, α,α-Diäthyl-β-phenylharnstoff $-139 \cdot 10^{-7}$, Biuret $-124{,}5 \cdot 10^{-7}$. Der Einfluß von $-NH_2$ wird also von negativen Radikalen verstärkt, von positiven abgeschwächt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182.** 215—17.) Bikerman.

E. D. Eastman, *Thermoelektrische Effekte und die Wärmekapazität von Elektronen in Metallen.* (Vgl. Eastman, Williams u. Young, Journ. Americ. Chem. Soc. **46.** 1184; C. **1924.** II. 593.) Die „scheinbare" Wärmekapazität c der Elektronen eines Mols eines Metalls wird definiert durch die Gleichung $c = C_v - C_n$, worin C_v die Molekularwärme des Metalls bei konstantem Vol. u. C_n die Wärmekapazität des Kerns ist, darunter wird die Wärmemenge verstanden, die das System absorbieren würde, wenn die Elektronen fest an ihre Lage gebunden wären. Die so definierte Wärmekapazität

c bezieht sich auf ein Mol eines Metalls, aber nicht notwendig auch auf 1 Elektron. Die sogenannte mittlere „mol." Wärmekapazität wird durch die Gleichung $C = c/m$ bestimmt, worin m die kleinste ganze Zahl der Elektronen ist, die Wärme vom Betrag c absorbieren. C ist immer positiv u. kleiner als C_v. Die mol. Partialwärmekapazität $\bar{C}$ der Elektronen ergibt sich zu $\bar{C} = (\partial c_v/\partial n)_T$, wenn c_v die Wärmekapazität bei konstantem Vol. eines Systems aus n_1 Mol Metallion u. n Mol Elektronen ist. $\bar{C}$ ist nicht wie C im Wert begrenzt. Durch einen Vergleich von C u. $\bar{C}$ unter verschiedenen Bedingungen wird ihre Bedeutung erläutert. — Der *Thomsoneffekt*, d. i. die von einem Metall absorbierte Wärme, in dem ein Temp.-Gradient vorherrscht, wenn Elektronen in dem Metall reversibel von einer Temp. T auf die Temp. $T + dT$ gebracht werden, σ wird ausgedrückt pro Mol auf $T + dT$ gebrachter Elektronen u. pro Grad Temp.-Differenz. — Vf. stellt die oben definierten Größen u. σ einander gegenüber u. kommt zu dem Schluß, daß σ u. C im allgemeinen nicht gleich sein werden. Wenn das Soret-Phänomen nicht ohne Bedeutung für den Thomsoneffekt ist, können auch σ u. $\bar{C}$ nicht als ident. angenommen werden. Bei den Alkalimetallen u. bei Ag, Au, Zn, Ca u. Cd sind σ u. $\bar{C}$ kleiner als C, bei Mg sind C u. $\bar{C}$ scheinbar gleich u. bei Al, Pb u. Pt ist $\bar{C}$ größer als C. Diese Unterschiede können so gedeutet werden, daß bei der ersten Gruppe eine Vergrößerung im Verhältnis von Elektronen zu Atomen eine Vergrößerung des interatomaren Zusammenhalts bewirkt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 552—62. Berkeley [Cal.], Univ.) JOSEPHY.

Irving Langmuir, *Flammen von atomarem Wasserstoff.* (Vgl. S. 1119.) Aus der Beobachtung, daß H_2 bei hohen Tempp. eine anomal hohe Wärmeleitfähigkeit besitzt, z. B. bei 3400° abs. etwa 23-mal größer als N_2, schließt Vf., daß H_2 mit steigender Temp. in atomaren H zerfällt. Nimmt man die Reaktionswärme der Rk. $H_2 \longrightarrow H + H$ zu 98 000 cal an, dann wären bei 1000°, 2000°, 3000°, 4000° u. 5000° abs. $3{,}71 \cdot 10^{-7}$, $1{,}22 \cdot 10^{-1}$, 9,03, 62,5 u. 94,7% des Wasserstoffs dissoziiert. Vf. gibt zur Darst. größerer Mengen des atomaren H folgende Methode an: Zwischen zwei Wolframelektroden läßt man einen Lichtbogen von hoher Stromdichte (etwa 300—800 Volt bei 20 Amp.) übergehen u. bläst einen H_2-Strom dagegen. Dadurch wird der im Lichtbogen gebildete atomare H weggeblasen. Läßt man den abgeblasenen atomaren H enthaltenden Gasstrom auf eine Metalloberfläche auftreffen, dann wird infolge der katalyt. Oberflächenwrkg. der atomare H wieder in molekularen H_2 zurückverwandelt, wobei die 98 000 cal für 2 g H_2 frei werden. Es gelingt auf diese Weise, die höchstschmelzenden Stoffe, wie *W*, *Ta*, ThO_2, zu schmelzen u. die Tempp. des C_2H_2-O_2-Gebläses zu überfreffen. (General Electric Review **29**. 153—59.) BECKER.

R. A. Weiman und **Irving Langmuir**, *Schweißbögen mit atomaren Wasserstoff.* Vff. benutzen den nach dem Verf. von LANGMUIR (vgl. vorst. Ref.) hergestellten atomaren H zum Schweißen von Metallen. Es lassen sich die verschiedensten, schwer schweißbaren Legierungen miteinander verbinden, ohne daß die Fähigkeitseigenschaften der verschweißten Stücke leiden. (General Electric Review **29**. 160—68.) BECKER.

P. Alexander, *Bogenschweißung in Wasserstoff und anderen Gasen.* Statt eines Stromes von reinem H_2 bei der Herstellung des atomaren H kann man auch Gemische von H_2 mit N_2, CO oder NH_3 verwenden. Auch organ. Verbb., wie CH_3OH, finden Verwendung. (General Electric Review **29**. 169—74.) BECKER.

L. Gay, *Destillation und Rektifikation.* Vf. untersucht mit Hilfe graph. Berechnungen, in welch verschiedener Weise ein Gemisch von mehr als drei Bestandteilen durch Dest. u. Rektifikation in seine Bestandteile zerlegt werden kann, u. bei welchem Verf. mit dem kleinsten Wärmeaufwand zu rechnen ist. (Chimie et Industrie **15**. 3—13.) NEIDHARDT.

E. W. Blair und **R. Taylor**, *Notiz über die Destillation wässeriger Formaldehydlösungen.* Eine ca. 30% wss. Lsg. besitzt einen konstanten tiefsten Kp. Bei der Dest.

von Lsgg. geringerer Konz. ist die Konz. des Destillats stets größer als die des Rückstandes, dagegen kleiner bei der Dest. konzentrierterer Lsgg. (Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. T 65—66. Dorset, Cordite Factory.) R. SCHMIDT.

Harold L. Maxwell und **Anson Hayes**, *Die freie Energie und Bildungswärme von Eisencarbid für das Temperaturintervall von 650—700°.* Vff. untersuchen das Gleichgewicht $3\,\alpha\text{-Fe} + 2CO \rightleftharpoons Fe_3C + CO_2$ bei 650—700° u. einem Gesamtdruck von 1 at. Die Verss. wurden mit 2 verschiedenen Fe-C-Legierungen gemacht, eine enthielt 1,05% C, die andere 1,55% C. Bei 650° wurden für beide befriedigend übereinstimmende Gleichgewichtsdaten erhalten, bei 700° trat bei der C-haltigeren Graphitausscheidung ein, u. CO nahm in dem Gleichgewichtsgemisch ab. Die Gleichgewichtsdaten sind tabellar. angegeben. Die Änderung der freien Energie bei der genannten Rk. ist ΔF_1, die der Rk. $2\,CO = C$ (Graphit) $+ CO_2$ ist ΔF_2, dann ist die freie Energie bei der B. von Eisencarbid $3\,Fe\,(\alpha) + C$ (Graphit) $= Fe_3C$ $\Delta F_3 = \Delta F_1 - \Delta F_2$. ΔF_3 wird bei 650° zu 3138 cal u. bei 700° zu 2281 cal in beiden Fällen positiv gefunden. Daraus berechnet sich die *Bildungswärme* von Fe_3C bei 650° zu 19163 u. bei 700° zu 19161 cal. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 584—93. Iowa State Coll.) JOSEPHY.

J. H. Mathews, *Die genaue Messung der Verdampfungswärmen von Flüssigkeiten.* Vf. beschreibt eine neue Methode u. einen App. zur direkten elektr. Messung von *Verdampfungswärmen* von Fll. Eine kurze Wiedergabe des rein experimentellen Teils, der von **Guy Ramsdell** u. **B. M. Thompson** ausgeführt wurde, ist nicht möglich, es muß daher bzgl. der Einzelheiten der Methode, die auf 0,1 cal genaue Werte liefert, auf das Original verwiesen werden. Die zu den Unterss. benutzten Fll. waren sämtlich vorher gereinigt u. der Reinheitsgrad durch Refraktionsdaten u. Kpp. kontrolliert. Im folgenden seien kurz die bei den jeweiligen Meßtempp. gefundenen Werte der Verdampfungswärmen in cal pro g angegeben: *Bzl.* 80° 94,35; *Äthylbenzol* 135,17° 81,08; *n-Heptan* 97,23° 76,35; *4-Methylheptan* 117,20° 70,86; *cyclo-Hexan* 80,00° 85,62; *Methylcyclo-hexan* 99,90° 76,92; *cyclo-Hexen* 81,60° 88,70; *Toluol* 109,66° 86,50; *o-Xylol* 141,41° 82,89; *m-Xylol* 138,30° 81,85; *p-Xylol* 137,12° 81,03; *Methylenchlorid* 40,48° 78,74; *Äthylenchlorid* 82,21° 77,34; *Äthylenbromid* 130,80° 46,24; *Äthyljodid* 71,16° 45,62; *n-Butyljodid* 129,50° 45,93; *Trichloräthylen* 85,69° 57,24; *Tetrachloräthylen* 120,69° 50,04; *sym. Tetrachloräthan* 145,03° 55,02; *Äthylenchlorhydrin* 126,55° 122,97; *Chlorbenzol* 130,56° 77,61; *Brombenzol* 154,79° 57,63; *o-Chlortoluol* 158,07° 72,61; *p-Chlortoluol* 160,38° 73,14; *Chlf.* 60,14° 58,80; *CCl_4* 75,40° 46,55; *CS_2* 45,29° 84,07; *Nitromethan* 99,90° 134,94; *Pyridin* 114,13° 107,38; *Methylalkohol* 63,81° 263,31; *A.* 77,42° 201,88; *i-Propylalkohol* 81,25° 159,23; *n-Butylalkohol* 116,78° 141,31; *i-Butylalkohol* 106,84° 138,25; *sek-Butylalkohol* 98,13° 134,41; *i-Amylalkohol* 130,17° 119,84; *Benzylalkohol* 204,25° 111,58; *Aceton* 56,00° 122,09; *Methyläthylketon* 78,20° 105,95; *Furfurol* 160,55° 107,51; *A.* 33,99° 86,08; *Propionsäure* 139,30° 98,83; *Methylformiat* 31,32° 112,38; *Äthylformiat* 53,33° 97,21; *Propylformiat* 80,01° 88,15; *n-Butylformiat* 105,12° 86,76; *i-Butylformiat* 97,03° 78,51; *Methylacetat* 56,34° 98,11; *Äthylacetat* 76,00° 87,63; *Propylacetat* 100,42° 80,29; *i-Butylacetat* 115,47° 73,76; *Methylpropionat* 79,00° 87,59; *Äthylpropionat* 97,64° 80,07; *Propylpropionat* 120,62° 73,18; *n-Butylpropionat* 144,87° 71,75; *i-Buttersäuremethylester* 91,05° 78,15; *n-Buttersäureäthylester* 118,90° 74,72; *i-Buttersäureäthylester* 109,22° 72,08; *β-Chloräthylacetat* 141,50° 80,84; für eine Anzahl dieser Substanzen waren bisher noch gar keine Werte für Verdampfungswärmen bekannt. Vf. hält die direkte Messung der Verdampfungswärme nach seiner neuen Methode für zuverlässiger als die Berechnung aus den genauesten Dampfdruckdaten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 562—76. Madison [Wisc.], Univ.) JOSEPHY.

Ernst Schneider, *Über die Wärmeleitung von Luft und Wasserstoff.* Vf. bestimmt nach der Methode von SCHLEIERMACHER bezw. WEBER (Ann. der Physik [4] **54**. 325. 437; C. **1918**. I. 805. II. 5), welche durch Anwendung dünner Sonden verfeinert wird, die *Wärmeleitfähigkeit* für *Luft* u. *H_2*, wie auch ihre *Temperaturkoeffizienten.*

Für H_2 ergibt sich die Wärmeleitfähigkeit: $17{,}52 \cdot 10^{-4}$; Temperaturkoeffizient: 0,00267; für Luft: $2{,}477 \cdot 10^{-4}$ u. 0,00390. Diese Werte bestätigen die Angaben von Weber für H_2, während die Werte des Vf. für Luft um ca. 4% höher liegen. (Ann. der Physik [4] **79**. 177—203. Jena, Univ.) Ulmann.

Jitsusaburo Sameshima, *Über die Strömungsgeschwindigkeit verschiedener Gase durch eine poröse Wand.* Ein mit Hg abgeschlossenes Gasvol. stand mittels eines mit einer unglasierten Tonplatte verschlossenen Rohres mit einer ununterbrochen arbeitenden Vakuumpumpe in Verb., die jenseits der Platte den konstanten Druck von 0,1 mm aufrecht hielt. Der Druck diesseits der Platte wurde mittels eines Hg-Manometers gemessen, u. war auch während eines jeden Vers. konstant. Es wurde die Zeit bestimmt, die ein gegebenes Gasvol. braucht, um durch die Platte durchzuströmen. In einer anderen Versuchsreihe wurde statt der Ton- eine Pt-Platte benutzt. Während die Effusion v durch die gelöcherte Pt-Platte dem Gesetz $v = k/\sqrt{M}$ (M = das Mol.-Gew.) gehorchte, war die Strömungsgeschwindigkeit durch die Tonplatte für O_2 geringer als für $CO_2 <$ *Luft* $<$ *Äthylen* $<$ *Acetylen* $<$ *Methan* $< NH_3$. Selbst die Reihenfolge der Mol.-Geww. wurde also nicht eingehalten. Dagegen findet sich die Formel

$$t = k \cdot \eta^n \cdot M^{\frac{1-n}{2}}$$

(η die Zähigkeit der Gases, k u. n zwei von der Platte u. vom Druck, aber nicht vom Gas abhängige Konstanten, $t = 1/v$) angenähert bestätigt. Mit wachsendem Druck (diesseits der Platte) wächst sowohl k wie auch n. (Bull. chem. Soc. of Japan **1**. 5—8. Tokyo, Univ.) Bikerman.

Berthold Block, *Die Temperatur des aus einer Lösung entwickelten Dampfes.* Die Verss. Reiszmanns (vgl. S. 1121) sind nicht einwandfrei; so lange bei einem Blindvers. mit reinem W. die Tempp. der Dämpfe höher sind als die des sd. W. Unmöglich erscheint der Fall, daß bei gleicher Temp. des Ölbades u. der Lsg. der Dampf kälter sein soll. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 376—77. Berlin-Charlottenburg.) Jung.

Ludwik Chrobak, *Die Abhängigkeit der Wasserdampfspannung des Desmins vom Wassergehalt und von der Temperatur.* Der untersuchte *Desmin* hatte die Zus.: 56,3 bis 56,5% SiO_2, 15,7—15,9% Al_2O_3, 0,05—0,09% Fe_2O_3, 7,67—7,74% CaO, 1,03 bis 1,12% Na_2O, 0,22—0,34% K_2O u. 19,1—19,4% W. Der Wassergehalt schwankte übrigens mit der durchschnittlichen Korngröße. — Es wurde in einem im Original abgebildeten App. die Wasserdampfspannung über Desmin von verschiedenem Wassergehalt bei verschiedenen Tempp. gemessen. Die Druck-Temp.-Kurven verlaufen parallel der von reinem W., sind nur zu höheren Tempp. verschoben u. zwar um so weiter, je geringer der Wassergehalt ist. So wurde der Druck von 10 mm über einem Desmin mit 18,19% W. bei ca. 48° erreicht, über einem Desmin mit 14,94% W. bei ca. 118°, über einem Desmin mit 6,05% W. bei ca. 220°. Trägt man im Koordinatennetz Isobare bezw. Isotherme gegen den Wassergehalt des Desmins auf, so wird ein Knick bei der Zus. $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 4H_2O$ sichtbar. — Die Prozesse der Entwässerung u. Wiederwässerung scheinen nicht genau umkehrbar zu verlaufen. (Bull. internat. Acad. polonaise des Sciences et des Lettres **1925**. A. 333—45. Krakau, Univ.) Bkm.

A_3. Kolloidchemie. Capillarchemie.

James Fitton Couch, *Die Entwicklung der chemischen Terminologie.* IX. *Pectisation und Peptisation.* (VIII. vgl. Amer. Journ. Pharm. **96**. 746; C. **1925**. I. 398.) Der Ausdruck „*Pectisation*" ist veraltet u. sollte nicht mehr gebraucht werden. Es wird der Ausdruck „*Peptisation*" in seiner Entw. u. Anwendung besprochen. (Amer. Journ. Pharm. **97**. 858—61. 1925.) Hückel.

René Gallay, *Beitrag zur Kenntnis der Tonkoagulation.* Es wird die Tonkoagulation u. ihre Abhängigkeit vom Dispersitätsgrad, vom Basenaustausch u. von der Natur

des Tones u. der koagulierenden Elektrolyte untersucht. Dabei wird die Koagulation des Tones u. des Bodens unter demselben Gesichtspunkt betrachtet. Im ersten Teil werden die angewendeten Methoden (mechan. Analyse nach Wiegner, Ultramikroskopie, Viscosimetrie) diskutiert. Die mechan. Analyse nach Wiegner wird ausführlich besprochen u. die für diese Analyse nötigen Vorbereitungsmethoden wie Schütteln, Reiben, Kochen in Parallelverss. geprüft. Die verschiedenen Böden verhalten sich den verschiedenen Methoden gegenüber sehr ungleich, doch wird im allgemeinen das Schütteln dem Kochen vorgezogen. — Die zahlreichen Verss., die den Einfluß des Dispersitätsgrades auf den Verlauf der Koagulation prüften, gaben folgende Resultate: In einem polydispersen System, wie es eine Tonsuspension bildet, fördern die gröberen Teilchen die Koagulation der feineren. Wenn die gröberen Teilchen koagulieren, so klären sie die Suspension. — Die minimale Flockungskonz. wächst mit zunehmender Dispersität der Suspension. — Die Suspension feiner Tone u. ausgewaschene Suspensionen sind gegen eine Konz.-Steigerung des fällenden Elektrolyten unempfindlicher als die groben u. konz. Suspensionen. — Während der Koagulation einer Tonsuspension ändert sich die Viscosität sprungweise, was daher rührt, daß die gröberen Teilchen schneller auf den Einfluß eines Elektrolyten reagieren als die feineren. Die gröberen Teilchen können schon sedimentiert sein, wenn die feinsten noch keine Agglomeration zeigen. — Die B. von Schichten in koagulierten Suspensionen wird nicht durch Anwesenheit gleich großer Teilchen bedingt. Die koagulierenden Teilchen fallen nicht, weil sie gleich groß sind, mit gleicher Geschwindigkeit, sondern weil sie sich gegenseitig in der Fallbewegung beeinflussen. — Unterss. über den Einfluß des Basenaustausches auf die Koagulation lieferten folgende Ergebnisse: Der Calciumboden (Boden, der längere Zeit mit $CaCl_2$-Lsg. behandelt ist) ist elektrolytempfindlicher als NH_4-, K- oder Na-Böden. Der Ca-Boden ist gegen einwertige Salze empfindlicher als NH-, K- u. Na-Böden. — Bei demselben Boden u. der gleichen Konz. haben die zweiwertigen Ionen stets das größere Flockungsvermögen als die einwertigen Kationen. Der Unterschied wird um so deutlicher, je verdünnter die Suspension ist, je weniger sich daher der Einfluß des Basenaustausches geltend macht. — Aus vorst. Vers.-Ergebnissen wird gefolgert, daß Ca-Salze u. andere 2-wertige Metalle durch Basenaustausch einen Teil ihrer spezif. Wrkg. verlieren, wenn am Ton einwertige Basen angereichert sind. Wenn umgekehrt 2-wertige Metalle an der Tonoberfläche sitzen, können die Na oder K-Salze einen Teil ihres Flockungsvermögens den ausgetauschten 2-wertigen Ionen verdanken.

Schließlich wird noch der Einfluß der Hydratation untersucht: Das Flockungsvermögen der einwertigen u. 2-wertigen Kationen wächst in der lyotropen Reihe $Li < Na < NH_4 < K < Rb < Cs$ u. $Mg < Ca < Ba$. Die Viscosität des Koagulums u. dieser parallel die Hydratation der ausgeflockten Teilchen ist um so kleiner, je weniger die adsorbierten u. je mehr die Ionen der Außenfl. hydratisiert sind. — Der Na-Boden gibt eine bedeutend viscösere Flockung als der K- u. NH_4-Boden. — Am größten ist die Viscosität, wenn der Na-Boden mit dem am wenigsten hydratisierten Kation koaguliert wird. Die Flockung des Ca-Bodens zeigt die kleinste Viscosität. Er adsorbiert die Hälfte Kationen. — Aus der Hydratationstheorie wird der günstige bezw. ungünstige Einfluß gewisser Salzlsg. auf die physikal. Struktur des Bodens erklärt. (Kolloidchem. Beihefte **21**. 431—89. Agrikulturchem. Labor. der Eidgen. Techn. Hochsch.) Lasch.

A. Lottermoser und **S. Bausch**, *Versuche über die Darstellung kolloiden Silbers durch Elektrolyse.* Durch Elektrolyse unmittelbar vom $Ag^{\cdot}$-Ion zu kolloidalem Ag zu gelangen, wird durch Verss. als unmöglich erwiesen. Bei dem von Billitzer (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 1929; C. **1902**. II. 250) vermeintlich beobachteten *Silbersol* handelte es sich in Wirklichkeit um ein *Silberoxydsol.* Tritt bei einer Elektrolyse dennoch ein wahres Silbersol auf, so ist seine B. auf Sekundärprozesse zurückzuführen.

Als solche kommen z. B. in Betracht: Bei Anwendung von Wechselstrom Zerstäubung der Ag-Elektroden infolge eines Wehnelteffektes oder bei Anwendung von Gleichstrom höherer Spannung (12 u. 72 V) Red. anod. gebildeten Silbersuperoxyds durch die kathod. H_2-Entw. (Ztschr. f. Elektrochem. **32.** 87—92.) Heimann.

Leopold Fuchs und **Wo. Pauli**, *Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie.* XVIII. *Zur Analyse und Konstitution des kolloiden Goldes.* IV. *Die Wanderungsgeschwindigkeit.* (XVII. vgl. S. 1376.) Es wird eine Reihe von Beststt. der Wanderungsgeschwindigkeit genau definierter Au-Sole im elektr. Feld u. ihre Änderung bei Elektrolytzusätzen mitgeteilt, da die Angaben hierüber in der Literatur sehr widersprechend sind. — Es wird der Überführungsapp. von Landsteiner u. Pauli verwendet, der gut reproduzierbare Werte liefert. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Formolsole bewegt sich zwischen 35 u. $25{,}5 \cdot 10^{-5}$, die der H_2-Sole zwischen 25,2 u. $27{,}3 \cdot 10^{-5}$. Versetzt man ein gut dialysiertes Sol mit K_2CO_3, so tritt eine erhebliche Steigerung der Wanderungsgeschwindigkeit ein, beim Zusatz von Barytlauge bis zum Neutralpunkt dagegen keine erhebliche Änderung. Wichtig ist, daß die Überschichtungsfl. stets dieselbe Leitfähigkeit besitzt wie das Sol. — Bei Zusatz von Al-Salzen fanden Vff. im Gegensatz zu den Beobachtungen von Burton nur eine stetige Abnahme, aber keine Umkehr der Wanderungsgeschwindigkeit eines reinen Au-Sols. Erst infolge von Alkalizusatz gewinnt ein hochdialysiertes Goldsol die Fähigkeit, durch steigende Al-Zugabe unter B. eines stabilen positiven Soles umgeladen zu werden. Dadurch erst wird das Verh. undialysierter Sole verständlich, die sich bei Al-Zusatz genau so verhalten wie mit K_2CO_3 versetzte hochdialysierte Sole. Sie gehen durch einen Indifferenzpunkt der Wanderung, um dann kathod. zu wandern. Die Umladung erfolgt durch $Al_2(SO_4)_3$ ebenso wie durch $AlCl_3$. Es liegt daher nahe, die Eigenschaften der undialysierten Sole mit ihrem Alkaligehalt in Verbindung zu bringen. Das durch die alkal. Rk. entstehende $Al(OH)_3$, das leicht unter Komplexbildung reagiert, wird als Ursache der Teilchenumladung angenommen. — Vff. halten für wahrscheinlich, daß auch beim kolloiden Au inaktive neben aktiven ionogenen Oberflächenkomplexen vorhanden sind. Damit könnte die größere Beweglichkeit undialysierter Sole im Zusammenhang stehen. Möglicherweise wird durch Dialyse ein Teil der ionogenen Oberflächenkomplexe irreversibel verändert oder entfernt. (Kolloidchem. Beihefte **21.** 412—30. Wien, Univ. Lab. f. physikal.-chem. Biologie.) Lasch.

W. M. Bendien, *Verfahren zur Bereitung eines reinen Goldsols.* Man verstäubt in einer Fl., die 0,0001-n. HCl enthält, das Au tunlichst weit, verd. darauf 1:6 mit Leitfähigkeitswasser u. neutralisiert die Spur HCl genau mit KOH. Die Lsg. enthält dann höchstens 0,000015 n. KCl u. hat keine größere Leitfähigkeit als gut dest. W. ($K =$ etwa $3{,}5 \times 10^{-6}$). Die Farbe des Sols ist eben purpurrot. (Chem. Weekblad **23.** 168.) Groszfeld.

André Marcelin, *Die flüssigen zweidimensionalen Oberflächenlösungen.* Ausführliche Wiedergabe der früheren Unterss. (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **179.** 33. **180.** 2022; C. **1924.** II. 1658. **1925.** II. 1662 u. frühere Mitteilungen). (Ann. de Physique [10] **4.** 459—527. 1925. Paris, Sorbonne.) Bikerman.

René Dubrisay, *Über einige Erscheinungen der Capillarchemie.* (Vgl. S. 2610.) Vf. bestimmte nach der früheren (stalagmometr.) Methode die Grenzflächenspannungen der 1%ig. benzol. Lsgg. von *Fettsäuren* gegen W. bezw. verd. NaOH bei verschiedenen Tempp. Die Grenzflächenspannung gegen W. nimmt mit steigender Temp. ab, die gegen verd. NaOH-Lsgg. zu, so daß die Differenz zwischen den beiden Größen mit steigender Temp. andauernd fällt. Den Grund für diese Abnahme der Capillaraktivität von NaOH-Lsgg. erblickt Vf. im raschen Anstieg der Löslichkeit fettsaurer Na-Salze bei Temperaturerhöhung, weil im allgemeinen eine Substanz um so aktiver ist, je weniger l. sie ist (vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] **37.** 996; C. **1925.** II. 2250). (C. r. d. l'Acad. des sciences **181.** 1142—43. 1925.) Bikerman.

William D. Harkins und **E. C. Gilbert**, *Die Struktur von Wasserfilmen auf Salzlösungen.* II. *Die Oberflächenspannung von Calciumchloridlösungen bei 25°.* (I. vgl. HARKINS u. MC LAUGHLIN, Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2083; C. **1925**. II. 1663.) Vff. bestimmen die *Oberflächenspannung* von *W.* u. von wss. $CaCl_2$-Lsgg. bis zu Konzz. von 7 Mol Salz pro l W. bei 25° nach der Tropfengewichtsmethode (vgl. HARKINS u. BROWN, Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 419; C. **1919**. IV. 857). Die Oberflächenspannung des W. wurde zu 72,03 Dyn/cm gefunden. Für $CaCl_2$ sind die Werte tabellar. zusammengestellt, die Oberflächenspannung beträgt für 0,100-mol. Lsgg. 72,39, für 0,500-mol. Lsgg. 73,54 für 1,00-mol. Lsgg. 75,22, für 5,00-mol. Lsgg. 90,79 u. für 7,00-mol. Lsgg. 97,17 Dyn/cm. Aus den Oberflächenspannungsdaten u. den Aktivitätskoeffizienten von $CaCl_2$-Lsgg. wird die mittlere Dicke des Wasserfilms auf den $CaCl_2$-Lsgg. berechnet. Die Dicke des Films beträgt bei 1,25 Mol auf 1000 g W. 3,1Å, ist also genau gleich der 3. Wurzel aus dem Vol. eines Mol. H_2O. Bis zu 3 oder 4 Mol $CaCl_2$ im l W. ist der W.-Film im wesentlichen monomolekular, bei niederen Konzz. ist die Oberflächenhaut etwas dicker, bei höheren Konzz. dünner. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 604—07. Chicago [Ill.], Univ.) JOSEPHY.

E. Heymann, *Ein Vergleich zwischen Dialyse und Ultrafiltration, Elektrodialyse und Elektroultrafiltration.* (Kolloid-Ztschr. **38**. 58—59. — C. **1926**. I. 1378.) GOTTFR.

John C. Krantz, jr. und **Neil E. Gordon**, *Über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf Emulsionen.* Vff. studieren den Einfluß von p_H auf die Beständigkeit von Emulsionen u. finden, daß die größte Stabilität von *Pflanzen-* oder *Mineralölemulsionen*, mit *Akaziengummi* bereitet bei $p_H = 2—10$ u. mit *Traganth* bereitet bei $p_H = 1,9—2,3$ liegt. Die Teilchengröße 1, die Oberflächenspannung 2 u. die Viscosität 3 wurde bei verschiedenen Punkten der p_H-Skala bestimmt. Bei Emulsionen mit Traganth bewirkt Veränderung von p_H Veränderung von 1 u. 3. Bei Emulsionen mit Akaziengummi wird hierdurch 3 nicht geändert, 1 jedoch wächst beim Übergang auf die alkal. Seite der p_H-Skala. FISCHERS „Hydrattheorie" hat Gültigkeit für Emulsionen mit Traganth. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **15**. 83—94. School of Pharmacy, Univ. of Maryland.) ROJAHN.

G. Testoni, *Über einige Adsorptionsphänomene.* Aus seinen zahlreichen Verss. mit den verschiedensten Farbstoffen zieht Vf. folgende Schlüsse: SiO_2 adsorbiert vorwiegend bas. Farbstoffe, $Al(OH)_3$ dagegen saure, wobei jedoch auch einige Ausnahmen vorkommen. Neben der kolloidalen Adsorption kommt oftmals auch Festlegung durch Salzbildung in Frage. Kaolin adsorbiert einmal Farbstoffe, das andere Mal nicht ohne jede Beziehung zur chem. Zus. Vielleicht fehlt hierbei die Salzbildung. SiO_2 u. $Al(OH)_3$ adsorbieren sehr stark NH_3-Metallverbb., aber nicht die entsprechenden anderen Metallsalze. Ist die Adsorptionskonz. sehr gering, so bildet $Al(OH)_3$ Metallhydrate u. kolloidale $Al(OH)_3$. Bei der Adsorption von Metallverbb. trifft die Ostwaldsche Regel meistens nicht ein. (Annali Chim. Appl. **16**. 45—52. Bologna.) GRIMME.

H. Chaumat, *Die aktiven Kohlen nach Edouard Urbain.* Das Absorptionsvermögen der Kohle ist um so größer, je reiner sie von gewissen H-Verbb. ist; die Kohle absorbiert die verschiedenen Substanzen um so stärker, je größer die mit der Absorption verbundene Wärmeentw. ist. Die Absorption folgt nicht dem Henryschen Gesetz. Die Aktivierung kann durch Behandlung mit H_2SO_4, $ZnCl_2$ oder H_3PO_4 erreicht werden. Am besten wirkt H_3PO_4; bei 600° bildet sich P, der auf die in der Kohle enthaltenen H_2-Verbb. unter B. von PH_3 einwirkt. Nach dem Erhitzen auf 600° wird die überschüssige H_3PO_4 durch Waschen entfernt, getrocknet u. bei 1200° calciniert; dann wird mit HCl gewaschen u. bei 300° getrocknet. Die so behandelte Kohle enthält nur noch 0,2 statt 4,5% H_2 u. kann 65—70% ihres Gewichts an Bzl. absorbieren. — Verschiedene Verwendungen der akt. Kohle werden besprochen. (La Nature **1926**. 149—55. Paris.) R. SCHMIDT.

H. Rowe, *Über die Adsorption von Kohlendioxyd durch aktivierte Kokosnußkohle.* (Vgl. S. 2179.) Verschiedene Theorien der Adsorption — wie Lsg. u. Kondensation — werden beschrieben. Es wird darauf hingewiesen, daß bei der Adsorption die für diese Theorien charakterist. Erscheinungen meist zusammenwirken u. Adsorptions- u. Absorptionsvorgänge nicht streng zu trennen sind. Bei Verss. über die von aktivierter Kokosnußkohle adsorbierte CO_2-Menge wurde gefunden, daß bei sehr niedrigen Drucken die Gleichgewichtseinstellung längere Zeit erfordert, während reine Adsorption theoret. fast momentan stattfindet. Schnelle Adsorption fand während der ersten 5 Min. statt, dann folgte 24 Stdn. lang Absorption. Die Hauptgasmenge wurde in der ersten Phase adsorbiert, aber der sich schließlich einstellende Gleichgewichtsdruck hing in erster Linie von der Berührungsdauer von Gas u. Kohle ab. Die Vers.-Anordnung wird beschrieben, ebenso die Art der Kohlepräparierung (vgl. l. c.). — 6 Verss. wurden angestellt mit Anfangsdrucken von $2 \cdot 10^{-2}$ bis $1{,}5 \cdot 10^{-1}$ mm. Wenn q die pro Gramm Holzkohle adsorbierte Gasmenge, V das Vol. des Hochvakuumraumes, m die angewandte Menge Holzkohle, p_0 der Anfangsdruck u. p der Gleichgewichtsdruck in mm ist, so gilt: $q = V/m\,(p_0 - p)$. Die graph. Darst. der Ergebnisse, — Zeit als Abszisse, Druck als Ordinate — zeigt, daß die zur Gleichgewichtseinstellung erforderliche Zeit mit den Anfangs- u. Gleichgewichtsdrucken zunimmt. Die Kurven bestehen aus einem fast vertikalen u. einem ziemlich horizontalen Ast; ersterer, das schnelle Sinken des Druckes veranschaulichend, entspricht der Adsorption, der andere der Absorption. Diese hängt außer vom Druck auch von der Gaskonz. innerhalb der Kohle ab u. besteht im Eindringen des Gases in die feineren Capillaren der Kohle, nachdem die gröberen durch die Adsorption gefüllt sind. Bei Drucken unterhalb $0{,}70 \cdot 10^{-3}$ mm findet keine Absorption, sondern nur Adsorption statt. Die Adsorptionsdauer hängt von den Dimensionen der Apparatur ab, da diese bei den sehr niedrigen Drucken den mittleren freien Weglängen der Gasmoll. vergleichbar sind. In dem gegebenen Fall war die Adsorption nach ca. 1 Stde. vollständig. — Verss. über das Adsorptionsvermögen von Holzkohle für CO_2, die schon etwas adsorbiertes Gas enthielt, ergaben ein stärkeres Hervortreten des Absorptionsvorganges. Die adsorbierte Gasmenge war geringer, u. die Adsorption ging nach 15 Min. in Absorption über. (Philos. Magazine [7] **1**. 659—70. Exeter, Univ. College.) R. Schmidt.

Harry N. Holmes und **Melvin A. Dietrich**, *Die Adsorption von Sulfiden durch kolloidales Chromhydroxyd.* Die Fällung einiger *Sulfide* durch H_2S aus 0,5-n. HCl-Lsg., die auch Chromchlorid enthält, kann durch Adsorption der Sulfide an kolloidalem Cr-Hydroxyd, das durch Hydrolyse des Chlorids entsteht, verhindert werden. Dies tritt in einer frisch bereiteten Lsg. ein, die Chromchlorid u. *Mercurichlorid* im Überschuß im Verhältnis 2 : 1 enthielt. Beim Stehen nimmt die Hydrolyse zu, u. nach 48 Stdn. tritt auch keine Fällung mehr ein, wenn das Verhältnis nur 1 : 3,5 beträgt. Die Hydrolyse des Chlorids kann indessen durch hinreichend große Konzz. der H- u. SO_4-Ionen zurückgehalten werden. Beim Chromsulfat ist die Hydrolyse so gering, daß in Chromsulfat enthaltenden Lsgg. Sulfide ohne weiteres gefällt werden können. Die Adsorption in stark hydrolysierten Lsgg. kann umgekehrt werden, wenn die Lsg. 3-n. an HCl gemacht u. 2 Min. lang gekocht wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 678—82. Oberlin [O.] Coll.) Josephy.

B. Anorganische Chemie.

C. Mazzetti und **F. de Carli**, *Ammoniakate des Ammoniumperchlorats.* Zuerst bestimmten Vf. den Beginn der Verflüssigung für Mischungen von NH_3 u. NH_4ClO_4 bei den verschiedensten Konzz. Ferner bestimmten Vff. die Erniedrigung des F. von NH_3 durch Zugabe von NH_4ClO_4. Den F. des NH_3 fanden Vff. bei —76,2°. Ein erstes Eutektikum wurde bei —97° gefunden entsprechend einem NH_3-Gehalt von 51%.

Bei Zugabe weiterer Mengen NH_4ClO_4 steigt die Schmelzpunktskurve scharf an u. zeigt zwei Knickpunkte entsprechend den Verbb. $NH_4ClO_4 \cdot 6NH_3$ u. $NH_4ClO_4 \cdot 4NH_3$. (Gazz. chim. ital. **56**. 29—33. Rom.) Gottfried.

S. Glixelli und **Deniszczukowna**, *Herstellung und Eigenschaften von Lösungen der Antimonsäure.* Um Lsgg. von *Antimonsäure* herzustellen, muß man eine konz. wss. Lsg. von $SbCl_5$ (1: 1) mit großen Mengen W. bei 0° hydrolysieren, die erhaltene Fällung gut auf dem Ultrafilter mit W. von 0° auswaschen, bis die letzte Spur Salzsäure entfernt ist. Nun wird der Nd. schnell auf 100° erhitzt, um ihn zu peptisieren, was einige Min. in Anspruch nimmt, darauf kühlt man wieder schnell auf 0° ab. Eine solche Lsg. kann bis zu Konzz. von 294 g Sb_2O_5/l hergestellt werden, u. dieselbe ist auch bei 0° lange Zeit unverändert beständig. In so hohen Konzz. stellt diese Lsg. ein sehr dickes Gel dar, bis zu 150 g/l ist es noch eine schwach opalisierende Fl. Wurden die genannten Operationen langsam u. bei höherer Temp. ausgeführt, so verlor der Nd. die Fähigkeit, sich zu peptisieren. Aus Beststt. der Gefrierpunktserniedrigung ergab sich ein Mol.-Gew. von ungefähr 10 000. Bei Beststt. der mol. Leitfähigkeit ergab sich, daß dieselbe mit der Zeit zunimmt, u. zwar in ausgeprägterem Maße bei den verdünnteren Lsgg., was durch eine Aufspaltung der Micellen in Körper von mol. Durchmesser erklärt wird, Kationen koagulieren die Lsg. der Antimonsäure nach den Regeln des Hardy-Schultzeschen Gesetzes. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 521—25.) Haase.

Albert F. O. Germann und **Harold Simmons Booth**, *Thermische Analyse des Systemes Bortrifluorid-Schwefelwasserstoff.* Vff. beschreiben eingehend die Darst. des *Bortrifluorids* u. des *Schwefelwasserstoffes*, wobei von den allerreinsten Ausgangsprodd. ausgegangen wurde. Großer Wert wurde darauf gelegt, daß die zur Darst. benutzte H_2SO_4 absolut NO-frei war, was daran zu erkennen war, daß das kondensierte Bortrifluorid keine rötliche Färbung aufwies. — Aus einer Kurve u. einer Tafel, in der die Ergebnisse der F.-Beststt. zusammengetragen sind, ergibt sich, daß es in dem System Bortrifluorid-Schwefelwasserstoff zunächst ein Maximum bei —137° gibt, wo beide Komponenten in gleichen Mengen vorhanden sind, was auf die Existenz einer Verb. von der Formel $BF_3 \cdot H_2S$ hinweist. Diese Verb. ist bereits an ihrem F. stark dissoziiert, was daraus hervorgeht, daß man kleine Mengen der einen oder der anderen Komponenten hinzufügen kann, ohne daß der F. wesentlich geändert wird; man erhält so ein abgerundetes Maximum. Die Kurve zeigt ferner auf beiden Seiten des Maximums noch zwei Eutektika, u. zwar das eine bei —148° u. 22% Schwefelwasserstoff, das andere bei annähernd 140° u. 53% Schwefelwasserstoff. — Bei einer Temp. von —99° u. $87^1/_2$% Schwefelwasserstoff nehmen Vff. auf Grund des Kurvenverlaufes einen Umwandlungspunkt der krystallinen Additionsverb. $BF_3 \cdot 7\,H_2S$ an, welche bei dieser Temp. in Bortrifluorid u. Schwefelwasserstoff dissoziieren soll. — Infolge der Flachheit des Maximums nehmen die Vff. an, daß es ohne Schwierigkeit möglich sein muß, das Bortrifluorid vom verunreinigenden Schwefelwasserstoff durch fraktionierte Dest. zu reinigen. (Journ. Physical Chem. **30**. 369—77. Cleveland, Ohio.) Haase.

Reece H. Vallance, *Caros Reagens.* Die besten Ausbeuten an $KHSO_5$ wurden durch Verreiben von 20 g gepulvertem $K_2S_2O_8$ mit 13 ccm konz. H_2SO_4 in einer durch Kältemischung gekühlten Schale während 15 Min. erreicht. Nach 50 Min. wurde die Mischung auf 50 g frisch zerkleinerten Eises gegossen, das sich in einem tief in eine Kältemischung getauchten Becherglas befand. Dann wurde langsam neutralisiert durch Zugabe einer Lsg. von K_2CO_3 (äquivalent der angewandten H_2SO_4) in einer möglichst kleinen Menge W. im Verlauf von 30 Min. Die Mischung wurde filtriert u. im Vakuum über H_2SO_4 auf 50 ccm konz. — Der durchschnittliche Gehalt an $KHSO_5$ betrug 100—110 g pro l. — Bei Umsetzung größerer Mengen sind die Resultate ungünstiger. (Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. T 66.) R. Schmidt.

E. W. Guernsey und **M. S. Sherman**, *Die thermische Dissoziation von Natriumcarbid.* Vff. beschreiben App. u. Methode zur Darst. von *Natriumcarbid*, Na_2C_2, durch Einleiten von C_2H_2 in geschmolzenes metall. *Na* u. untersuchen die therm. Zers. dieser Verb. Das Gleichgewichtssystem, daß beim Erhitzen von Na_2C_2 im geschlossenen Behälter gebildet wird, enthält 2 feste Phasen, Na_2C_2 u. C, u. eine Gasphase, in der sich Na-Dampf u. Na_2C_2 befinden, letzteres ist im Verhältnis zum Na zu vernachlässigen. Vff. verfolgen daher den Verlauf der Rk. an der Druckänderung des Na-Dampfes bei 600, 650 u. 700°. Der Druck des Na-Dampfes folgt angenähert der Gleichung $\log p = 9059 - 6609/T$. Bei etwa 800°, also unterhalb der Temp., bei welcher die techn. Darst. von *NaCN* (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 1932; C. **1925**. II. 1786) vorgenommen wird, beträgt der Dissoziationsdruck 1 at. Daraus folgt, daß, wenn Na_2C_2 bei der Bindung von N_2 zu NaCN gebildet wird, dieses nur in der Gasphase existieren kann. Bei 700° ist Na_2C_2 in der Gasphase weitgehend dissoziiert; der Partialdruck von gasförmigem Na_2C_2 über festem Na_2C_2 beträgt etwa 0,6 mm Hg verglichen mit 191 mm Dissoziationsdruck des Na. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 140—46. Washington [D. C.], Fixed Nitrogen Res. Labor.) JOSEPHY.

K. Alb. Vesterberg und **C. U. Willers**, *Über Thalliummeta- und Orthosilicat.* Durch Zutropfen einer verd. (ca. 4%ig.) Lsg. von Na-Metasilicat, das nach K. A. VESTERBERG (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **88**. 341 [1914]) hergestellt war, zu einer Lsg., die 2% Thalliumnitrat u. 4% Thalliumhydroxyd enthielt, bildete sich ein feinkörniger Nd., dessen Zus. der Formel Tl_2SiO_3 = *Thalliummetasilicat* entspricht. Das *Thalliumorthosilicat* wurde als gelblichweißer Nd. aus einer 11%ig. TlOH-Lsg. durch Zusatz von 4%ig. Na-Metasilicat erhalten, doch zeigte eine Analyse, daß es mit Metasilicat verunreinigt war. Anwendung von noch stärkerer TlOH-Lsg. führte aber zu einem kanariengelben Salz, das nahezu der theoret. Zus. von Tl_4SiO_4 entsprach. Durch Schütteln von Tl_2SiO_3 mit konz. TlOH-Lsg. u. Kochen läßt sich ebenfalls Tl_4SiO_4 herstellen. Ein anderer Weg zur Darst. des Orthosilicats besteht darin, daß eine 11%ig. TlOH-Lsg. mit reaktionsfähiger, wasserhaltiger SiO_2 geschüttelt wird. Die Umsetzung ist nicht vollständig. Durch Erhöhung der TlOH-Konz. u. bestmögliches Verreiben der SiO_2 ließ sich ein Präparat herstellen, das eine Zus. von 7,28% SiO_2 u. 92,58% Tl_2O besaß (berechnet nach der Formel Tl_4SiO_4: 6,61% SiO_2, 93,39% Tl_2O). (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **9**. No. 26. 1—8. Stockholm, Högskola.) HANTKE.

G. Malquori, *Thermisches Verhalten der Puzzolane und ihre Reaktionsfähigkeit im festen Zustand mit einigen Oxyden und Carbonaten der Erdalkalien.* Vf. bestimmt von 3 verschiedenen Sorten von *Puzzolanen* die Erhitzungskurve. Während bis 900° die Kurven gleichmäßig ansteigen, zeigt das Kurvenstück zwischen 900 u. 1000° ein stark beschleunigtes Ansteigen der Temp. Dieselbe Erscheinung zeigen *Kaolin* u. gefälltes Al_2O_3; Vf. nimmt an, daß das Verh. zwischen 900 u. 1000° auf einer Umwandlung des Zustandes der Tonerde beruht. — Mit *BaO* reagieren die Puzzolane bei derselben Temp., bei der auch Tonerde u. Kaolin von dem Oxyd angegriffen werden. Ebenso wird die Tonerde der auf verschiedene Tempp. erhitzten Puzzolane von verd. HCl u. von Kalkwasser genau so angegriffen, wie die auf dieselben Tempp. erhitzte künstliche Tonerde u. Kaolin. In allen Fällen wächst die Menge des sich in HCl lösenden Al_2O_3 bei Erhitzungstempp. bis zu 700°, um bei noch stärkerem Erhitzen sich sofort stark zu vermindern. (Gazz. chim. ital. **56**. 42—51. Rom.) GOTTFRIED.

G. Malquori, *Die Aluminate des Barythydrates. Das System Al_2O_3-BaO-H_2O bei 20°.* In dem System Al_2O_3-BaO-H_2O weist Vf. bei 20° zwei Verbb. nach, u. zwar $Al_2O_3 \cdot 2BaO \cdot 5H_2O$, die beständig ist in Lsgg. mit 3,5—2,1% BaO u. $Al_2O_3 \cdot BaO \cdot 6H_2O$, stabil in Lsgg. mit 2,1—1,2% BaO. (Gazz. chim. ital. **56**. 51—55. Rom.) GOTTFRIED.

H. Copaux und **C. Matignon**, *Über verschiedene Zustandsformen des Berylliumoxyds.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 550—52. 1925. — C. **1926**. I. 1633.) Enszlin.

S. Einhorn, *Die Wirkung der organischen Säuren auf das Berylliumcarbonat.* Zur Stütze der Ansicht von Glassmann (Chem.-Ztg. **31**. 8; C. **1907**. I. 707), daß die organ. Salze des Be sich von kondensierten Säuren ableiten, kann ein vom Vf. hergestelltes Salz der *Acetylsalicylsäure* dienen, das durch Sättigen der w. wss. Lsg. dieser Säure mit $BeCO_3$ unter Dunkelfärbung der Lsg. entsteht, aus W. in W.-freien Krystallen erhalten werden kann u. nach den Analysen der Zus. $C_{18}H_{14}O_9Be_2$ entspricht, D.^{15} 1,0978, l. in W. u. A., unl. in Ä., Bzl., Toluol, Lg., CS_2, Chlf., NH_3 usw., in Säuren erst in Wärme l., in HCl unl. — Wss. Lsgg. von *Phenylessigsäure, Gallussäure* u. *Gerbsäure* lösen nur kleine Mengen $BeCO_3$ beim Kochen unter Entw. von CO_2, *Sebacinsäure, Schleimsäure* u. *Hippursäure* greifen es nicht an. Dagegen lösen *Thioessigsäure* u. *Sulfosalicylsäure* große Mengen, die erste liefert dabei aber, indem zugleich H_2S entwickelt wird, das Acetat, die zweite einen unkrystallisierbaren Sirup. (Bulet. Soc. de Chim. din România **7**. 100—101. Cernăuti.) Spiegel.

H. Bredemeier, *Beitrag zur Polymorphie des Eisens.* Die röntgenograph. festgestellte Identität von α-Fe u. δ-Fe wird durch das thermodynam. Verh. des Fe bestätigt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **151**. 109—12. Düsseldorf.) Lüder.

Th. Meierling und **W. Denecke**, *Über das Dreistoffsystem Eisen-Chrom-Kohlenstoff.* Vff. haben die Löslichkeitsgrenze u. die Lage des Perlitpunktes bei steigendem Cr-Gehalt bestimmt. Im übrigen wurden 2 Schnitte mit konst. C-Gehalt (0,7% C u. u. 2,5% C) bis zu 20% Cr untersucht. Dabei wurden die Annahmen von Fischbeck (Stahl u. Eisen **44**. 715; C. **1924**. II. 2132) bestätigt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **151**. 113—20. Mannheim.) Lüder.

Franz Wever und **Walter Reinecken**, *Beiträge zur Kenntnis des Systems Eisen-Zinn.* (Vgl. S. 1633.) Das System Fe-Sn wurde therm., magnetometr. u. mkr. untersucht. Fe nimmt bis 18% Sn in fester Lsg. auf. Die Temp. der α/γ-Umwandlung des Fe wird mit zunehmendem Sn-Gehalt erhöht, die der γ/δ-Umwandlung erniedrigt. Bei mehr als 1,9% Sn tritt die γ-Phase nicht mehr auf. — Bei höheren Sn-Gehalten krystallisiert die Verb. Fe_3Sn aus, die bei 890° unter B. der Verb. $FeSn_2$ zerfällt. $FeSn_2$ erleidet bei 780, 755 u. 490° polymorphe Umwandlungen. Die Erstarrungskurve der Legierungen von 48—75% Sn verläuft nahezu horizontal; eine Mischungslücke ist jedoch nicht vorhanden. — Verss., Fe-Sn-Legierungen mit mehr als 50% Sn auf reines Sn zu verarbeiten, waren erfolgreich. Durch Filtration der Legierungen oberhalb 890° erhält man neben Fe_3Sn-Krystallen eine Mutterlauge von 97% Sn. Diese läßt man auf 240° abkühlen, wobei sich $FeSn_2$-Krystalle ausscheiden u. reines Sn abfiltriert werden kann. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **151**. 349—72. Düsseldorf.) Lüder.

R. Weinland und **O. Loebich**, *Über die Ferrisalze substituierter Essigsäuren sowie der Malonsäure und ihre Konstitution.* Es wurden folgende Verbb. neu dargestellt: 1. *Hexamonochloracetatodihydroxotriferriperchlorat*, $[Fe_3(CH_2Cl\cdot COO)_6(OH)_2]ClO_4 + 9H_2O$, ziegelrote Kryställchen. 2. *Hexamonochloracetatodihydroxotriferrinitrat*, $[Fe_3\cdot(CH_2Cl\cdot COO)_6(OH)_2]NO_3\cdot 4H_2O$, rote glitzernde Blättchen, l. W., ll. A. 3. *Ferritrichloracetat* mit *7 Säureresten*, $[Fe_3(CCl_3\cdot COOH)_6(OH)_2](CCl_3\cdot COO)\cdot 2H_2O$, rote Blättchen, l. W., ll. A., Aceton u. Ä. 4. *Ferritrichloracetat* mit *8 Säureresten*, a) mit $4H_2O$, $[Fe_3\cdot(CCl_3COO)_6(OH)]\cdot(CCl_3\cdot COO)_2\cdot 4H_2O$, rote Blättchen, l. W., ll. A., Ä. b) Wasserfrei rote Prismen. 5. *Ferritrichloracetat* mit 6 Säureresten, $Fe_3(CCl_3\cdot COO)_6(OH)_3\cdot 7H_2O$, rote Krystalle, l. W., ll. A., Ä., Aceton. 6. *Bas. Ferrijodacetat*, $Fe_3(CH_2J\cdot COO)_6(OH)_2]\cdot(CH_2J\cdot COO)$, hellorangenes Pulver, wl. W., l. A. unter Zers. 7. *Hexacyanacetatodihydroxotriferriperchlorat*, $[Fe_3(CH_2CN\cdot COO)_6(OH)_2]ClO_4\cdot 8H_2O$, rote Säulchen, l. W., ll. A. 8. *Trimalonatodihydroxotriferriperchlorat*, $[Fe_3(OCO\cdot CH_2\cdot COO)_3(OH)_2]ClO_4$, rosafarbenes Pulver, swl. W. u. A. 9. *Doppelsalz von Hexaglykolatodihydroxotriferriperchlorat mit Natriumperchlorat*, $[Fe_3(CH_2OH\cdot COO)_6(OH)_2]ClO_4\cdot NaClO_4\cdot 4H_2O$, braunrotes Pul-

ver, l. W. 10. *Pyridintriglykolatoferriat* (I.), hellgrünes Pulver, ll. W., unl. A. 11. *Pyridindiglykolatoferriat* (II.), grünes Pulver, ll. W., unl. A. 12. *Ferriperchloratneunhydrat,*

I $\left[Fe\left(\begin{array}{c}-OCH_2\\ |\\ O{=}C{-}O-\end{array}\right)_3\right]H_3\cdot Pyr$ II $\left[\begin{array}{c}H_2C{-}O\\ |\\ O{=}C{-}O\end{array}\!\!>Fe<\!\!\begin{array}{c}O{-}CH_2\\ |\\ O{=}C{-}O-\end{array}\right]H\cdot Pyr$

$Fe(ClO_4)_3\cdot ClH_2O$, gelb verfilzte Nadeln. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **151**. 271—88. Würzburg, Univ.) Gottfried.

R. Weinland und **Ludwig Engel**, *Über pyridinhaltige Ferriformiate.* (*Nebst einem Anhang über ein Ferrichlorid-(bromid-)Formiat.*) Während den Ferrisalzen der Fettsäuren u. vieler anderer Mono- u. Dicarbonsäuren eigentümliche dreikernige Kationen zugrunde liegen, entstehen beim Eintritt von Pyridin in Ferriacetate in der Regel vierkernige Verbb., was sich rein äußerlich schon durch andere Farbe erkennen läßt. Beim Eintritt von Pyridin in die analog gebauten Chromiacetate tritt keine Änderung des Kernes ein, während die pyridinhaltigen Manganiacetatokationen sämtlich vierkernig sind. Da diese Kernänderung etwas Auffallendes ist, haben Vff. Ferriformiate u. Ferribenzoate daraufhin untersucht. Im Verlauf dieser Unterss. wurden folgende Salze dargestellt: 1. *Rotes pyridinhaltiges Ferriformiat,* $Fe_3(HCOO)_8\cdot(OH)Pyr. + 2H_2O$; 2. *Formiatopyridintetraferrichlorid,* $Fe_4(HCOO)_6(OH)_4Cl_2Pyr.$ 6, gelbgraugrüne krystallin. Aggregate; 3. *Formiatopyridintetraferriperchloratformiat,* $Fe_8(HCOO)_{16}(OH)_5(ClO_4)_3Pyr.$ 10, schwarze, glänzende Krystalle; 4. *Benzoatopyridintetraferriperchloratbenzoat,* $Fe_8(C_6H_5COO)_{18}(OH)_3(ClO_4)_3Pyr_{12}$, graugrünes mikrokrystallin. Pulver; 5. *Benzoatopyridintriferriperchlorat,* $Fe_6(C_6H_5COO)_{12}(OH)_4(ClO_4)_2Pyr_5$, dunkelbraunrotes Pulver; 6. *Benzoatopyridintriferrirhodanid,* $Fe_3(C_6H_5COO)_6(OH)_2\cdot(CNS)Pyr$, dunkelorangerotes, glitzerndes Pulver; 7. *Diformiatochloroaquoeisen,* $Fe\cdot(HCOO)_2Cl\cdot H_2O$, leuchtend gelbgrünes Pulver; 8. *Diformiatobromoaquoeisen,* $Fe\cdot(HCOO)_2Br\cdot H_2O$, dunkelbraunrotes Pulver. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **264**. 33—45.) Gottfried.

André Job und **André Samuel**, *Bei Oxydation von Nickelcyaniden in Gegenwart von Hydroxylamin entstehende Komplexe.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 188; C. **1923**. III. 1151.) Es wird die aus $KNi(CN)_4$ u. *Hydroxylamin* durch Luftoxydation gewonnene violette Lsg. untersucht. Sie enthält 3CN auf 1 Ni-Atom. Durch Neutralisation u. Behandlung mit $HgCl_2$ wird die violette Substanz in eine blaue, in Ä. l. Verb. übergeführt, die kein K u. auf 1 Ni nur 2 CN enthält, durch Einw. von KCN wieder in den violetten Körper umgewandelt wird u. beim Kochen mit angesäuertem W. NO u. N_2O in der Menge entwickelt, die die Anwesenheit von 1 NH_2OH auf 2 Ni beweist. In entsprechender Menge werden N_2O, N_2 u. NO bei Einw. von $HgCl_2$ auf die violette Verb. in stark alkal. Lsg. entwickelt. Die Wertigkeit des Ni in der violetten Verb. (u. somit auch in der blauen) ergibt sich daraus, daß sie mit 1 Mol. $K_3Ni(CN)_4$ quantitativ unter B. von $K_2Ni(CN)_4$ u. Hydroxylamin reagiert. Vff. schreiben daher die blaue Verb. folgendermaßen: $[(CN)_2(OH)Ni^{III}\cdot NH_2OH\cdot Ni^{III}(OH)(CN)_2]$, das Anion der violetten: $[(CN)_3(OH)Ni^{III}\cdot NH_2OH\cdot Ni^{III}(OH)(CN)_3]''$. Im violetten Körper besitzt also, wenn die Verb. wirklich s. gebaut wird, das *Ni* die Koordinationszahl 5. Es ist aber für die blaue Verb. auch die Formel denkbar: $(H_2O)(CN)_2Ni^{III}—N(OH)—Ni^{III}(CN)_2(H_2O)$, worin Ni mit N durch eine Kovalenz verbunden erscheint. Vff. erwägen auch die Möglichkeit, daß in der *Dimethylglyoximverb.* des Ni u. den Komplexen von Hofmann u. Ehrhardt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1457; C. **1913**. II. 29) Ni gleichfalls mit N verbunden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 579—81.) Bkm.

J. F. Goggin, **J. J. Cronin**, **H. C. Fogg** und **C. James**, *Metallisches Uranium.* Nachdem die Red. von Uraniumoxyd mittels metall. Ca nur ein unreines Pulver ergeben hatte, wurde die Red. von Uraniumchlorid, das mittels Cl_2 u. Schwefelchlorid aus dem Oxyd hergestellt worden war, versucht. Zu diesem Zwecke wurde das Chlorid mit einem 10%ig. Überschuß an Ca-Spänen gemischt, in den Red.-Behälter gebracht,

der einen Alundumtiegel mit gleichem Deckel enthielt (damit kein Fe in das U gelangt); das Ganze kam in den Vakuumbehälter. Es wurde elektr. geheizt u. die Temp. mit dem Pyrometer verfolgt. Am Ende der Rk. wurde die $CaCl_2$-Schlacke mit W. entfernt u. die zusammengeschmolzene M. analysiert: 99,31% U, 0,57% Fe, 0,09% C u. 0,03% O_2. Es zeigte sich dann, das daß Ca die Ursache dieser Verunreinigungen war. Bei der darauf folgenden Anwendung von sorgfältig sublimiertem Ca ließ sich der Fe-Gehalt des gewonnenen U auf weniger als 0,01% herabdrücken. Dasselbe Verf. ist mit Erfolg zur Herst. von Zr, Be u. Th angewandt worden u. Verss. werden unternommen, es auch bei V, Hf usw. zu verwenden. (Ind. and Engin. Chem. **18.** 114—16. Univ. New Hampshire, Durham, N. H.) Wilke.

F. de Carli, *Reaktionen zwischen Bleidioxyd und anderen Oxyden in festem Zustand.* Vf. untersucht bei molekularen Gemischen von PbO_2 mit anderen Oxyden, die Einw. des PbO_2 auf die betreffenden Oxyde u. stellt von einigen die Erhitzungskurven graph. dar. Folgende Oxyde wurden untersucht: $PbO_2 + BaO$, CaO, Cu_2O, SnO, FeO, MnO, CoO, NiO, As_2O_3, Sb_2O_3, Cr_2O_3, MoO_3, WoO_3, Al_2O_3, TiO_2 u. SiO_2. BaO u. CaO bilden die entsprechenden Plumbate, Cu_2O, SnO, FeO, MnO werden zu CuO, SnO_2, Fe_2O_3, Mn_3O_4 oxydiert, As_2O_3 u. Sb_2O_3 bilden Bleiarsenate, bezw. -antimoniate, Cr_2O_3 gibt Bleichromat. MoO_3 u. WO_3 bilden Molybdate bezw. Wolframate. Al_2O_3, TiO_2, ebenso CdO, ZnO, MgO, CuO werden nicht angegriffen. SiO_2 beschleunigt lediglich die Zers. des PbO_2. (Gazz. chim. ital. **56.** 55—58. Rom.) Gottfried.

A. Eilert, *Das Zustandsdiagramm Calcium/Quecksilber.* Es wurde das System Ca-Hg therm. u. mkr. untersucht. Aus Amalgamen mit mehr als 2,15 Gewichts-% Ca krystallisiert primär die Verb. $CaHg_3$. Diese reagiert bei 265° mit einer Schmelze von 2,15% Ca unter B. der Krystallart $CaHg_5$. Diese ihrerseits wird bei + 84° von einer Schmelze von 0,8% Ca unter B. von $CaHg_{10}$ zersetzt. Die erste Rk. verläuft ziemlich schnell, die zweite bei gewöhnlicher Abkühlungsgeschwindigkeit nicht vollständig. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **151.** 96—104. Braunschweig.) Lüder.

George T. Britton und **James W. Mc Bain,** *Amalgame von Gold und Quecksilber.* Das binäre System *Au-Hg* wird untersucht durch direkte Analyse der mit der festen Phase in Berührung stehenden Fl. Zwei Analysenmethoden wurden angewandt: 1. die Red. von $AuCl_3$ durch Eisenammoniumsulfat; 2. die Verdampfung des Hg aus dem Amalgam in einem Kohlengasstrom durch elektr. Heizung auf 350°. Vor dem Wägen wurde der Au-Rückstand auf Rotglut erhitzt. Die Unterss. wurden bei verschiedenen Tempp. zwischen 18 u. 410° vorgenommen, der im Amalgam gefundene Au-Gehalt ist in Abhängigkeit von der Temp. tabellar. u. graph. wiedergegeben. Die Ausgangskonzz. des Au wurden zwischen 0 u. 60 At.-% variiert. Die Löslichkeit des Au im Hg wächst bis zu 300° langsam, von da ab schneller mit der Temp. Die Löslichkeitskurve hat ein Maximum bei 342° u. 14,6% Au, dann folgt ein Minimum bei 320° u. 22% Au, von hier ab nimmt die Löslichkeit des Au sehr rasch mit der Temp. zu. Das flache Maximum der Kurve scheint die B. der Verb. $AuHg_6$ mit 14,3% Au anzudeuten. Die von Vff. gefundenen Werte weichen von denen von Braley u. Schneider (Journ. Americ. Chem. Soc. **43.** 740; C. **1922.** I. 120) vollkommen ab. Nach den Befunden der Vff. beträgt die Löslichkeit von Au in Hg bei Zimmertemp. 0,2%, während sie nach Braley u. Schneider 15% betragen soll. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48.** 593—98. Bristol [Engl.], Univ.) Jos.

C. Mazzetti und **F. de Carli,** *Borate des Lithiums, Cadmiums, Bleis und Mangans.* Folgende Borate wurden festgestellt: $Li_2O \cdot B_2O_3$, $Li_2O \cdot 2B_2O_3$, $Li_2O \cdot 3B_2O_3$, $Li_2O_3 \cdot 4B_2O_3$, $Li_2O \cdot 5B_2O_3$, $CdO \cdot B_2O_3$, $2CdO \cdot 3B_2O_3$, $PbO \cdot B_2O_3$, $PbO \cdot 2B_2O_3$, $2PbO \cdot 5B_2O_3$, $PbO \cdot 3B_2O_3$, $MnO \cdot B_2O_3$, $MnO \cdot 2B_2O_3$, $MnO \cdot 3B_2O_3$. Die Versuchsanordnung war folgende: Das Gemisch von Metalloxyd u. B_2O_3 wurde in einem Platintiegel zum Schmelzen gebracht u. einige Zeit im Schmelzfluß erhalten. Die Schmelze wurde darauf in ein Platinschiffchen u. dieses in einen eigens konstruierten elektr. Ofen ge-

bracht. Sowie in der M. die ersten Krystalle auftraten, wurde die Temp. an der Grenzfläche zwischen Schmelze u. Krystall gemessen. Diese Zone rückt mit Fortschreiten der Krystallisation ebenfalls weiter u. alle 2 Stdn, wurden die Temp.-Messungen wiederholt, bis die krystalline Zone nicht mehr weiter vorrückte. Die zuletzt gemessene Temp. wurde als Gleichgewichtstemp. zwischen Krystall u. fl. Schmelze angesprochen. Der krystallisierte Teil wurde dann analysiert. (Gazz. chim. ital. **56**. 19—28. Rom.) GO.

T. Karantassis, *Untersuchungen über die Komplexe des Zinndijodids.* (Vgl. S. 1957.) Es wurden folgende Verbb. dargestellt: $SnJ_2 + (CH_3)_4NJ$. B.: Man löst die Komponenten in h. wss. HJ mit einem Zusatz von HCl auf, setzt einige Sn-Stücke zu u. läßt erkalten. Gelbe Nadeln. Geht an der Luft in $SnJ_4 + 2(CH_3)_4NJ$ über. — $SnJ_2 + (CH_3)_4AsJ$, die Lsg. darf nicht mit Sn reduziert werden, weil dabei auch As^V reduziert wird; gelbe Nadeln. — $SnJ_2 + C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HJ$. Gelbe Nadeln. — Salz mit Pyridin: $SnJ_2 + C_5H_5N \cdot HJ$. Gelbe Nadeln. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 43—44.) BIKERMAN.

Stanislaw Holyński, *Über das Regenerieren von Molybdatresten. Die spezifischen Gewichte der wässerig-ammoniakalischen und wässerigen Lösungen des „gewöhnlichen" Ammoniummolybdats.* Vf. gibt eine ausführliche Vorschrift zur Darst. von Ammoniummolybdat aus den Molybdänrückständen nach der Best. der Phosphorsäure, die auf Fällung der Molybdänsäure mittels HNO_3, Auflösung in wss. NH_3 u. Krystallisierenlassen des Ammoniummolybdats beruht. Außerdem werden die DD. von Ammoniummolybdatlsgg. in 0,51—6,35%ig. NH_3 u. in reinem W. angegeben. Die 15%ig. Lsg. in W. hat die $D.^{19}_{18}$ 1,109, die 30%ig. 1,205, die 55%ig. 1,375. (Memoires de l'Inst. national polonais d'économie rurale à Pulawy **6**. A. 213—19. 1925. Sep. [poln.].) BKM.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Reginald E. Gibbs, *Struktur des α-Quarzes.* (Vgl. BRAGG u. GIBBS, S. 862.) Mit Hilfe des Laueverf., von Drehaufnahmen u. eines Ionisationsspektrometers wurde festgestellt, daß die O-Atome nicht in derselben, zur Basis parallelen Ebene wie die Si-Atome liegen. Beim Übergang des β-Quarzes in den α-Quarz kann nur eine geringe Strukturänderung eintreten, welche wahrscheinlich darin besteht, daß die tetraedr. Atomanordnung des β-Quarzes verloren geht. Die vollständige Struktur konnte nicht bestimmt werden, da hierzu zuviel Parameter notwendig sind. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **110**. 443—55.) BECKER.

Ralph W. G. Wyckoff, *Die Krystallstruktur der bei höherer Temperatur beständigen (β-)Quarzmodifikation.* Es werden Pulver u. Spektralaufnahmen des *β-Quarzes* u. Laueaufnahmen des α- u. β-Quarzes gemacht u. festgestellt, daß zwischen beiden Modifikationen nur geringfügige Unterschiede bestehen können. Beide haben 3 Moll. im Elementarparallelepiped u. besitzen annähernd die gleichen Abmessungen derselben. Für den β-Quarz sind die Kantenlängen des hexagonalen Elementarparallelepipeds $a = 5{,}01$, $c = 5{,}47$ Å. Die Raumgruppe ist 6 D_4 oder 6 D_5. Beide sind enantiomorph. Atomkoordinaten für 6 D_4: O $(u, u, 5/6)$, $(2u, u, 1/2)$, $(u, 2u, 1/6)$, $(u, u, 5/6)$, $(2u, u, 1/2)$, $(u, 2u, 1/6)$; Si $(1/2, 1/2, 1/3)$, $(0, 1/2, 0)$, $(1/2, 0, 2/3)$; für 6 D_5: O $(u, u, 1/6)$, $(2u, u, 1/2)$, $(u, 2u, 5/6)$, $(u, u, 1/6)$, $(2u, u, 1/2)$, $(u, 2u, 5/6)$; Si $(1/2, 1/2, 2/3)$, $(0, 1/2, 0)$, $(1/2, 0, 1/3)$. Parameter $u = 0{,}197 \pm 0{,}004$. Jedes Si-Atom ist tetraedr. von 4 O-Atomen u. jedes O-Atom in gleichem Abstand von 2 Si-Atomen umgeben. Im Komplex läßt sich kein definiertes SiO_2-Mol. abgrenzen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] **11**. 101—12. Science **62**. 496—97. Washington, Geophysic. Lab.) BECK.

E. Bonstedt, *Über den Columbit aus dem Dorf Lipowka (Ural).* Die in der Lipowkagegend sehr seltenen Columbitkrystalle zeigten das Achsenverhältnis $a:b:c = 0{,}3969:1:0{,}35248$. Eine chem. Analyse konnte wegen Mangel am Material nicht ausgeführt werden; es wurde nur ein hoher Mn-Gehalt festgestellt. Das Mineral tritt mit Quarz,

Lepidolit, Turmalin, Worobjewit u. Apatit auf. (Bull. Acad. St. Petersbourg **1925.** 513—18. St. Petersburg, Akad. d. Wiss.) BIKERMAN.

S. Kurbatow und **L. Ssolodownikowa**, *Vesuvianite der russischen Lagerstätten.* (Vgl. S. 1128.) Krystallograph. Beschreibung. (Bull. Acad. St. Petersbourg [6] **1923.** 115—28. Tomsk, Univ.) BIKERMAN.

G. Carobbi und **S. Restaino**, *Beitrag zum Studium der synthetischen Pyromorphite, Mimetesite und Vanadinite, in denen das Blei teilweise durch eine Lanthanerde ersetzt ist.* Die natürlich vorkommenden Pyromorphite, Mimetesite u. Vanadinite haben die Zus. $PbCl_2 \cdot 3Pb_3(PO_4)_2$, $PbCl_2 \cdot 3Pb_3(AsO_4)_2$ u. $PbCl_2 \cdot 3Pb_3(VO_4)_2$. Vff. versuchen in den synthet. dargestellten Mineralien das Pb teilweise durch Lanthan, Samarium, Neodym u. Cer zu ersetzen. Bei den Pyromorphiten gelang es Vff., Verbb. bis zu einem Gehalt von 14% an Seltenenerdphosphat darzustellen; bei den Vanadiniten waren die Grenzen noch niedriger. Es gelang Vff. nicht, Vanadinite mit mehr als 8% an Phosphat der seltenen Erden zu bekommen. Bei den Mimetesiten erhielten Vff. keine zur Analyse ausreichende Menge der gesuchten Verbb. (Gazz. chim. ital. **56.** 59—68. Neapel.) GOTTFRIED.

Massimo Fenoglio, *Neuer Beitrag zum Studium der vererzten Zone von Cogne (Aostatal).* Vf. berichtet über das bis jetzt nicht bekannte V. von *Brugnatellit*, $MgCO_3 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot Fe(OH)_3 \cdot 4H_2O$ in den Gruben von Cogne u. ferner über das V. von krystallisiertem Kalkstein in Gemeinschaft von Brucit u. Humit in den Magnetitlagern von Cogne. (Atti della Reale Accad. Scienze di Torino **61.** 114—22.) GOTTFRIED.

A. Fersman, *Über die Mineralassoziationen in der Chibinsk-Tundra im Russisch-Lappland.* Allgemeine Beschreibung u. Geschichte der Lagerstätten von Chibinsk- u. Lujawrurt-Tundra, die Zr, Ti, seltene Erden usw. enthalten (vgl. BONSTEDT, Bull. Acad. St. Petersbourg [6] **1924.** 105; S. 1128). (Bull. Acad. St. Petersbourg [6] **1923.** 65—80.) BIKERMAN.

A. Fersman, *Über die Krystallite des magmatischen Calciumcarbonats aus der Chibinsk- und Lujawrurt-Tundra.* (Vgl. vorst. Ref.) In verschiedenen Gesteinen in der Chibinsk- u. Lujawrurt-Tundra wurden tannenzweigartige Höhlen (bis 8 cm lang) gefunden, die nach Vf.s Annahme einst vom $CaCO_3$ ausgefüllt waren, u. zwar in einer neuen Modifikation als *Elatolit.* Der Elatolit ist über 970 ± 5^0 beständig u. bildet Paramorphosen nach Calcit. (Bull. Acad. St. Petersbourg [6] **1923.** 251—73.) BKM.

A. Fersman, *Über das gesetzmäßige Zusammenwachsen der Mineralien in der Chibinsk- und Lujawrurt-Tundra.* (Vgl. vorst. Ref.) (Bull. Acad. St. Petersbourg [6] **1923.** 275—90. St. Petersburg.) BIKERMAN.

P. Lasareff, *Über die Ergebnisse der geophysikalischen Arbeiten im Gebiete der Kursker magnetischen Anomalie.* (Vgl. Journ. de Physique et le Radium [6] **5.** 180; C. **1924.** II. 1573.) Die magnet. Anomalie im Gouvernement Kursk hat zwei durch ein Minimum getrennte Maxima, während die Schwereanomalie im ganzen Gebiet von derselben Größenordnung ist. Der daraus gezogene Schluß, daß in der Nähe des Minimums die magnet. Eisenerze in die unmagnet. verwandelt sind, ist durch Bohrverss. bestätigt worden. Man fand in 167 m Tiefe hämatithaltige Quarzite, die bis 53% Fe enthalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181.** 1150—51. 1925.) BIKERMAN.

D. Beljankin, *Zur Petrographie des Bergpasses Schtulu-Wzek im Zentral-Kaukasus.* (Bull. Acad. St. Petersbourg [6] **1923.** 95—102. St. Petersburg, Ssosnowka.) BKM.

E. Mathias, *Beitrag zur Kenntnis der Materie des Kugelblitzes. Farbe. Chemische Uneinheitlichkeit.* Die kugelförmigen Blitze sind manchmal blau. Vf. glaubt, daß die blaue Farbe vom brennenden *S* herrührt, da die Anwesenheit von S im Blitz mehrmals festgestellt wurde. Der Ggw. von S ist auch der unter Umständen wahrnehmbare Geruch des Blitzes zuzuschreiben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181.** 1111—14. 1925.) BIKERMAN.

D. Organische Chemie.

Raymond Delaby und **Georges Morel**, *Über Methylalkylglycerine*, $CH_3 \cdot [CH(OH)]_3 \cdot R$. (Vgl. S. 2687.) Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. **1925.** II. 390. Nachzutragen ist: *Allophanat des Methylpropenylcarbinols*, $C_7H_{12}O_3N_2$, seidige Nadeln, F. 158—159°. — Auch die Addition von HOBr nach dem Verf. von FOURNEAU u. PUYAL (Bull. Soc. Chim. de France [4] **31.** 424; C. **1923.** I. 34) an die Propenylalkylcarbinole u. Verseifung der gebildeten Bromhydrine wurde versucht. Die Resultate waren jedoch nur unwesentlich besser als mit den Chlorhydrinen. — Die *Methylalkylglycerine* sind, frisch dargestellt, viscose, brennend u. schwach bitter schmeckende Fll. Im Vakuum über H_2SO_4 krystallisieren sie teilweise sehr langsam, was verständlich ist, da infolge der zwei u. drei asymm. C-Atome wahrscheinlich Gemische von festen u. fl. Isomeren vorliegen. Die aus *Methyläthylglycerin* isolierten Krystalle besaßen F. ca. 47°. — Wie im kurzen Ref. bemerkt, entstehen bei der Umsetzung der Dibromhydrine mit K-Acetat infolge teilweiser HBr-Abspaltung Monobromverbb. Dieselben befinden sich im Vorlauf der Methylalkylglycerine u. wurden in zwei Fällen isoliert. Es dürfte sich um Gemische der Verbb. $CH_3 \cdot CH{:}CBr \cdot CH(OH) \cdot R$ u. $CH_3 \cdot CBr{:}CH \cdot CH(OH) \cdot R$ handeln. *Verb.* C_5H_9OBr (R = CH_3), Kp.$_{20}$ 86—88°. Daraus mit Br in Ä.: *Verb.* $C_5H_9OBr_3$, rötliche Fl., Kp.$_{10}$ 137—140°, wenig haltbar. — *Verb.* $C_6H_{11}OBr$ (R = C_2H_5), Kp.$_{20}$ 90—95° u. 100—105°. — *Methylpropyltriacetin*, $C_{13}H_{22}O_6$. Aus dem bei der Darst. des *Methylpropylglycerins* erhaltenen Acetingemisch mit sd. Acetanhydrid + Na-Acetat. Kp.$_{20}$ 156—158°. — Die Dibromhydrine, welche für die Darst. der Glycerine nicht isoliert werden, wurden aus den Propenylalkylcarbinolen mit Br in Ä. dargestellt. *Dimethyldibromhydrin* oder *2,3-Dibrompentanol-(4)*, $C_5H_{10}OBr_2$, Kp.$_{21}$ 112—114°. — *Methyläthyldibromhydrin* oder *2,3-Dibromhexanol-(4)*, $C_6H_{12}OBr_2$, Kp.$_{15}$ 116—118°. — *Methylpropyldibromhydrin* oder *2,3-Dibromheptanol-(4)*, $C_7H_{14}OBr_2$, Kp.$_{13}$ 126—128°. — Benzoylierung der Methylalkylglycerine nach LIPP u. MILLER (Journ. f. prakt. Ch. [2] **88.** 361 [1913]) ergab ölige Prodd. der ungefähren Zus. von Dibenzoaten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39.** 220—30. Paris, Faculté de Pharmacie.) LINDENBAUM.

G. Lejeune, *Beitrag zur Kenntnis der Oxydierbarkeit organischer Substanzen.* Die benutzten organ. Substanzen wurden durch $KMnO_4$ oder $K_2Cr_2O_7$ (0,01-molare Lsgg.) in molaren wss. Lsgg. von K_2CO_3, $KHCO_3$ oder H_2SO_4 oxydiert. Die Oxydation der *primären Alkohole* (*Methyl-*, *Äthyl-*, *Propyl-*, *Butyl-*, *Amylalkohol*) ist monomolekular u. hängt nur von der Konz. des Alkohols ab in alkal. Lsg., ist bimolekular u. auch von der Konz. des Dichromats abhängig in essigsaurer Lsg., verläuft anormal (mit einem Geschwindigkeitsmaximum) in mineralsauren Lsgg. Die Oxydation der *sekundären Alkohole* (*i-Propyl-*, *i-Butyl-* u. *i-Amylalkohol*) ist monomolekular in alkal., bimolekular in saurer Lsg. Die *Aldehyde* (*Acet-*, *Propion-* u. *Butyraldehyd*) werden in saurer Lsg. durch Dichromat in einer bimolekularen Rk. oxydiert. Die Reaktionsordnung der Oxydation von *Ketonen* (*Aceton*, *Methyläthyl-*, *Methylpropyl-* u. *Dipropylketon*) liegt zwischen 0 u. 1 in sauren u. alkal. Medien. — Zur Erklärung nimmt Vf. an, daß die Oxydation sich in 3 Stadien vollzieht: 1. Organ. Substanz + Lösungsm. $\rightleftharpoons$ Komplex; 2. Komplex $\rightleftharpoons$ akt., direkt oxydierbare Form; 3. akt. Form + Oxydationsmittel $\longrightarrow$ Oxydationsprodd. Die Rk. 2 ist die langsamste u. bedingt den Reaktionsverlauf im Falle der primären u. sekundären Alkohole in alkal. Lsg. Die Vorgänge 1 u. 2 vollziehen sich mit ähnlichen Geschwindigkeiten u. viel langsamer als der Vorgang 3; verwirklicht im Falle der primären Alkohole in saurer Lsg. u. der Ketone. Wenn schließlich der 3. Vorgang ausschlaggebend ist, so ist die Rk. bimolekular (sekundäre Alkohole u. Aldehyde in sauren Medien, primäre Alkohole in essigsaurer Lsg.). — Der Temperaturkoeffizient zwischen 25 u. 35° ergab sich in den untersuchten Rkk. zu 1,6—2,6. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182.** 694—96.) BIKERMAN.

V. Veselý und **H. Majtl**, *Über Iso-Ölsäure und die anderen bei der Destillation der 10-Oxystearinsäure entstehenden ungesättigten Fettsäuren.* Die von SAYTZEW (Journ. f. prakt. Ch. [2] **37**. 269 [1888]) zuerst erhaltene, von JEGOROW (Journ. f. prakt. Ch. [2] **86**. 539 [1912]) als *Octadecen-(10)-säure-(1)* erkannte *i-Ölsäure* vom F. 43—45 bezw. 42° soll nach ARNAUD u. POSTERNAK (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1525 [1910]) ein Gemisch mehrerer Säuren sein. Übrigens versteht man unter der Bezeichnung i-Ölsäure jede von der Δ^9-Elaidinsäure verschiedene feste ungesätt. Säure mit C_{18}. — Zur Darst. der i-Ölsäure haben Vff. nach den Angaben von SAYTZEW gearbeitet. Um zu einer Säure von der richtigen Jodzahl zu gelangen, muß man von einer von gesätt. Säuren freien Ölsäure ausgehen. Letztere wurde daher nach dem Verf. von TWITCHELL (Ind. and Engin. Chem. **13**. 805) gereinigt, mit konz. H_2SO_4 (Temp. nicht über 30°) in *10-Oxystearinsäure* übergeführt u. diese nach Umkrystallisieren aus A. u. Ä. in einem mittleren Vakuum dest. Bei kleineren Mengen erhitzt man erst ca. $^1/_2$ Stde. unter 160—200 mm auf 300° u. dest. dann unter 100 mm über, bei größeren Mengen (150 g) ist das Vorerhitzen unnötig. Das so erhaltene Prod. konnte, da die Dehydratisierung der 10-Oxystearinsäure sowohl zwischen dem 9. u. 10. als auch zwischen dem 10. u. 11. C-Atom erfolgen u. jede der ungesätt. Säuren in zwei stereoisomeren Formen auftreten kann, enthalten: Ölsäure, Elaidinsäure, cis- u. trans-i-Ölsäure. Es wurde durch Abpressen in einen festen u. fl. Teil zerlegt. Ersterer besaß nach Umkrystallisieren aus PAe. u. Ä. F. 35—36°, Jodzahl 89,80. Ihm wurde nach ARNAUD u. POSTERNAK in alkoh. Lsg. durch fraktionierte Fällung mit $^1/_{10}$-n. alkoh. NaOH ein Teil der *Δ^9-Elaidinsäure*, F. 44—44,6°, entzogen, diese durch Überführung in das Anhydrid u. die beiden Dioxystearinsäuren identifiziert. Die weitere Zerlegung des Rückstandes (F. 37—38°, Jodzahl 89,4) gelang durch Fällen der w. alkoh. Lsg. mit Zn-Acetat, Umkrystallisieren des Zn-Salzes aus A. (+ einigen Tropfen Eg.) u. Zerlegen mit verd. H_2SO_4. Die so erhaltene feste i-Ölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, die Vff. (vgl. Bemerkung am Schluß) *Δ^{10}-Elaidinsäure* nennen, bildete nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus A., dann Ä. Rhomben, F. 43,5—44°, Jodzahl 89,20. F.-Depression mit Δ^9-Elaidinsäure 7°. — *Anhydrid*, $C_{36}H_{66}O_3$. Mit sd. Acetanhydrid. Rhomben aus A., F. 34,5°, also tiefer als die Säure, entgegen der Regel von HOLDE (vgl. HOLDE u. RIETZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 100; C. **1924**. I. 751), Jodzahl 92,03. — *Amid*, $C_{18}H_{35}ON$. Durch Überführen der Säure mit PCl_3 in das Chlorid u. Umsetzen desselben mit NH_4OH. Krystalle aus A. (+ Spur KOH), F. 83°, Jodzahl 90,04. — *10,11-Dioxystearinsäuren* aus Δ^{10}-Elaidinsäure. 1. Mit alkal. $KMnO_4$-Lsg. Aus Ä., F. 84,5°. 2. Mit Caroscher Säure bei 40—50°, dann 3 Stdn. bei Zimmertemp., in W. gießen, mit alkoh. KOH verseifen. Aus Ä., F. 99,5 bis 100°. — *11-Oxystearinsäure.* Zu geschmolzener Δ^{10}-Elaidinsäure gibt man konz. H_2SO_4, läßt 12 Stdn. stehen, kocht mit W. u. verseift das Öl mit alkoh. KOH. Rhomb. Blättchen aus Ä., A., PAe., wieder Ä., F. 75—76°. Enthält vielleicht 10-Oxystearinsäure, mit der sie keine F.-Depression gibt. — Um festzustellen, ob in dem ursprünglichen festen Säuregemisch (F. 35—36°) noch andere Säuren enthalten sind, wurde dasselbe mit Caroscher Säure oxydiert. Aus dem bei 106—109° schm. Gemisch von Dioxystearinsäuren konnten durch Krystallisation aus Ä. nur zwei Säuren mit den FF. 130° u. 99—100° isoliert werden. Erstere (wl. in Ä.) entspricht der Δ^9-, letztere (ll. in Ä.) der Δ^{10}-Elaidinsäure (Darst. aus der reinen Säure vgl. oben). Zur Bestätigung wurde die Säure vom F. 99—100° nach ALBITZKY (Journ. f. prakt. Ch. [2] **67**. 289 [1903]) mit HBr in Dibromstearinsäure übergeführt u. letzterer mit Zn-Staub u. HCl in A. das Br entzogen. Die resultierende Säure war ident. mit der Δ^{10}-Elaidinsäure. Der feste Teil des Destillates aus 10-Oxystearinsäure besteht somit nur aus Δ^9- u. Δ^{10}-Elaidinsäure u. stellt, da er bei weiterem Umkrystallisieren Zus. u. F. nicht ändert, das eutekt. Gemisch beider dar. — JEGOROW hat für seine i-Ölsäure vom F. 42° nachgewiesen, daß sich die Doppelbindung zwischen dem 10. u. 11. C-Atom befindet. Mittels des gleichen Verf. gelangten Vff. für ihre reine Δ^{10}-Elaidinsäure zu demselben

Resultat, obwohl sie nur die Sebacinsäure, nicht jedoch (wegen zu geringer Menge) die Caprylsäure isolieren konnten. — Daß die Δ^{10}-Elaidinsäure die *trans-Form* darstellt, folgt daraus, daß sie von N_2O_3 nicht verändert wird.

Bestätigt wurde der letztere Befund durch die Unters. des fl. Teils des Destillats aus 10-Oxystearinsäure. Wenn es auch nicht gelang, die der Δ^{10}-Elaidinsäure entsprechende *cis-Form*, also die Δ^{10}-*Ölsäure*, daraus in Substanz zu isolieren, so wurde doch ihre Ggw. mit aller Sicherheit erwiesen. Zunächst wurde das Gemisch zur Entfernung von noch vorhandenen festen Säuren mehrmals mit Pb-Acetat in A. gefällt, bis statt der erst festen eine ölige Fällung resultierte, die festen Ndd. verworfen, die Säuren mit HNO_3 abgeschieden, unverseifbare Stoffe mit alkoh. KOH u. PAe. entfernt u. die Säuren nun einer ähnlichen Fällung mit Zn-Acetat unterworfen. So wurde ein Säuregemisch vom E. 3° u. F. 13° (wie reine Ölsäure) erhalten, das in die Äthylester übergeführt wurde. Hauptfraktion $Kp._{60}$ 270—272°, dann $Kp._{25}$ 241,5—242°. Die daraus freigemachten Säuren lieferten unter 20 mm fünf Fraktionen zwischen 239 u. 245°, sämtlich E. 3°, F. 12°, Jodzahl 90,6. Diese Fraktionen wurden mit alkal. $KMnO_4$-Lsg. oxydiert u. gaben übereinstimmend bei 109—113° schm. Gemische von Dioxystearinsäuren, die mittels Ä. in dieselben Säuren von FF. 131 u. 99,5—100° zerlegt werden konnten, wie sie oben aus dem festen Säuregemisch mit Caroscher Säure erhalten worden waren. — Die Oxydation derselben Fraktionen mit Caroscher Säure lieferte ein Prod. vom F. 76°, zweifellos ein Gemisch der Dioxystearinsäuren von FF. 95,5° (aus Δ^9-Ölsäure) u. 84,5° (aus Δ^{10}-Ölsäure), aber wegen Leichtlöslichkeit nicht zerlegbar. — Bei der Einw. von $HNO_3 + NaNO_2$ auf die fl. Säuren wurde das bei 35° schm. eutekt. Gemisch von Δ^9- u. Δ^{10}-Elaidinsäure erhalten. — Nach diesen Resultaten bestehen die fl. Säuren aus Δ^9- u. Δ^{10}-*Ölsäure*. — Weiter läßt sich folgern, daß durch H_2SO_4-Verseifung u. Dest. gewonnenes Stearin außer Palmitin- u. Stearinsäure auch Δ^9- u. Δ^{10}-Elaidinsäure, ebenso Olein außer Δ^9- auch Δ^{10}-Ölsäure enthält. — Vff. halten die Bezeichnung „i-Ölsäure" für schlecht gewählt. Besser ist es, sämtliche möglichen cis-Formen als „Ölsäuren", die trans-Formen als „Elaidinsäuren" zu bezeichnen u. den Ort der Doppelbindung beizufügen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 230—48. Brünn, Techn. Hochsch.) Lindenbaum.

E. Darmois, *Über einen Fall der Mutarotation. Anwendung zur Untersuchung der Verseifung von Äthyloxalat durch Wasser und verdünnte Säuren.* Vf. benutzte schon früher das *Ammoniumdimolybdomalat* als Reagenz auf Substanzen, die die Molybdänsäure binden können (vgl. Journ. de Physique et le Radium [6] **5**. 225; C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 921; C. **1925**. I. 39. II. 158; Darmois u. Honnelaitre, C. r. d. l'Acad. des sciences **179**. 629; C. **1925**. I. 218). Eine von diesen Substanzen ist die Oxalsäure, während ihre Diester mit MoO_3 nicht reagieren u. die Drehung des Ammoniumdimolybdomalats nicht beeinflussen. Setzt man einen Diester einer Ammoniumdimolybdomalatlsg. zu, die stets etwas sauer reagiert ($p_H = 3,6$), so wird er allmählich hydrolysiert. Die gebildete *Oxalsäure* ändert die Drehung der Lsg., die also als Maß der Rk. benutzt werden kann. Man kann auch die Hydrolyse in reinem W. verfolgen, indem man aus einer wss. *Diäthyloxalatlsg.* zu verschiedenen Zeiten Proben nimmt u. mit Ammoniumdimolybdomalat versetzt. In 0,05-n. HCl ist die Hydrolyse ca. doppelt so rasch als in W. *Monoäthyloxalat* wird viel rascher hydrolysiert als der Diäthylester. Er kann übrigens nicht unzers. aufbewahrt werden, weil er freiwillig in Oxalsäure u. Diäthylester zerfällt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 1137—39. 1925.) Bikerman.

E. Darmois, *Untersuchungen über den Einfluß der Borsäure auf das Drehungsvermögen der Äpfel- und Weinsäure.* I. *Allgemeines und Bor-Äpfelsäurekomplexe.* Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 921; vgl. C. **1925**. II. 158. Nachzutragen ist, daß die gegenseitige Wrkg. von Bor- u. Äpfelsäure auch potentiometr. ([H'] wurde mit einer Chinhydronelektrode gemessen) untersucht wurde. Das isolierte

NH_4-Salz des Bor-Äpfelsäurekomplexes hat die Formel $B_2O_3(NH_4 \cdot C_4H_5O_5)_6$ oder $B_2O_3(NH_4 \cdot C_4H_5O_5)_4$. (Journ. de Chim. physique **23**. 130—56. Nancy, Univ.) Bkm.

E. Darmois, *Mutarotation von Gemischen der Molybdate und des Äpfelsäureäthylesters. Wahrscheinliche Konstitution der Abkömmlinge der Molybdänäpfelsäure.* Die Einw. von MoO_3 oder von Molybdaten auf *Äpfelsäurediäthylester* ist bei 0° unbedeutend, sehr stark dagegen bei 100°, wo die Lsg. sich infolge der Red. der Molybdate blau färbt u. die genaue polarimetr. Unters. unsicher macht. Es wurde daher die Temp. von 80° gewählt, bei der zwar die Umwandlung langsamer vor sich geht, aber dennoch als Funktion der Zeit aufgenommen werden konnte. Bei den Tartraten wird die Mutarotation nur bei den stärker bas. Molybdaten bemerkenswert; sie ist ferner abhängig von dem Verhältnis Ester zu MoO_3 u. der Gesamtkonz. In Tafeln werden die Drehwerte folgender bas. Molybdate im Gemisch mit $C_4H_4O_5(C_2H_5)_2$ angegeben: $(MoO_4)_2H_3Na$; $(MoO_4)_2H_2Na_2$; MoO_4Na_2; $MoO_4Na_2 + NaOH$; — im Verhältnis $2\,MoO_3$—$C_4H_4O_5(C_2H_5)_2$ u. im Verhältnis $1\,MoO_3$—$2\,C_4H_4O_5(C_2H_5)_2$. Die stets negative Drehung geht durch ein Maximum u. kommt dann auf Null zurück, was mit einer B. einer später entstehenden rechtsdrehenden Komponente durch Verseifung erklärt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 455—57.) Haase.

E. W. Guernsey und **M. S. Sherman**, *Die thermische Dissoziation von Natriumcyanid.* (Vgl. S. 2894 u. Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 1932; C. **1925**. II. 1786.) Es wird eine Methode zur Darst. von *NaCN* von hoher Reinheit angegeben. Reiner fl. HCN wird nach Wade u. Panting (Journ. Chem. Soc. London **73**. 255 [1898]) dargest. u. zu einer Lsg. von reinem NaOH in absol. A. gegeben. Das Rk.-Gefäß wird fest verschlossen einige Stdn. im Eisbad gekühlt. NaCN krystallisiert aus der alkoh. Lsg., es wird abfiltriert, mit A. gewaschen, im Vakuumexsiccator über P_2O_5 getrocknet, dann bei 110° getrocknet u. in H_2- oder He-Atm. geschmolzen. Die therm. Zers. von NaCN wurde durch langsames Überleiten eines bekannten Vol. Gas, meistens He, über NaCN bei einer bestimmten Temp. u. Analyse des austretenden Gases gemessen. Bei der Dissoziation von NaCN entstehen Na_2C_2, N_2, Na u. C. Die Partialdrucke von NaCN, N_2 u. Na_2C_2 in He-Atm. sind bei 600°, 1000° u. 1050° u. in N_2-Atm. bei 1050°, 1100°, 1200°, 1220° u. 1255° angegeben, u. Gleichgewichtskonstanten sind daraus berechnet. Der Dampfdruck über NaCN rührt zum größten Teil von den Zers.-Prodd. her, so sind z. B. für 1050° in He-Atm. folgende Partialdrucke in mm Hg angegeben: Na 117, Na_2C_2 21,0, N_2 108 u. NaCN 21. Bei allen Versuchstempp. war Na_2C_2 weitgehend in Na u. C dissoziiert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 695—704. Washington [D. C.], Fixed Nitrogen Research Labor.) Jos.

F. M. Litterscheid, *Über die „neue" rote Kupferrhodanverbindung M. Speters und deren angebliche Umwandlung in das bekannte gelbe Cuprocuprirhodanid.* In der roten CuCNS-Verb. Speters (Ztschr. f. mediz. Chemie **3**. 14; C. **1925**. I. 2069) liegt keine neue Verb. vor, sondern dunkelziegelrotes CuOH unter Umständen gemengt mit unverändertem CuCNS. Das durch Lösen in HCl u. Ausfällen mit Na_2CO_3 angeblich erhaltene Cuprocuprirhodanid ist Cuprocarbonat, das beim Kochen in CuOH übergeht. (Ztschr. f. medizin. Chemie **3**. 46—47. 1925. Hamm.) Jung.

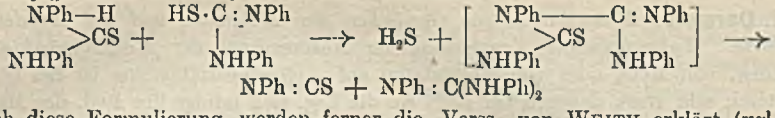
Max Speter, *Berichtigung zu meiner Notiz „Über eine neue rote Cu-Rhodanverbindung und deren Umwandlung in das bekannte gelbe Cuprocuprirhodanid".* Vf. stellt seinen Irrtum entsprechend den Ausführungen Litterscheids (vorst. Ref.) richtig. (Ztschr. f. medizin. Chemie **3**. 47. 1925. Wehlen, Sächs. Schweiz.) Jung.

Stanley J. C. Snedker, *Der Bildungsmechanismus von Triphenylguanidin und Phenylthiocarbimid aus Thiocarbanilid.* (Vgl. S. 902.) Vf. gibt hierfür folgende Erklärung: Da Thiocarbanilid in tautomerer Form:

$$NHPh \cdot CS \cdot NHPh \rightleftharpoons NPh{:}C(SH) \cdot NHPh$$

auftreten kann, so entsteht bei der Abspaltung von 1 Mol. H_2S aus 2 Moll. Thiocarb-

anilid (wobei 1 Mol in der tautomeren aci-Form vorliegt) eine instabile Verb., die in Triphenylguanidin u. Phenylthiocarbimid zerfällt.



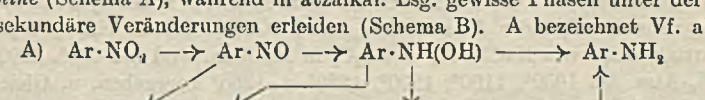
Durch diese Formulierung werden ferner die Verss. von WEITH erklärt (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **9**. 810 [1876]).

$$(NPh)_2C + (NHPh)_2CS \longrightarrow NHPh\cdot CS\cdot NPh\cdot C(NPh)\cdot NHPh \longrightarrow NPh:CS + (NHPh)_2C:NPh$$

Verss. ergaben, daß sich in einer Lsg. von Thiocarbanilid in 15%ig. NaOH beim Stehen *Diphenylcarbamid* abscheidet. — Die Methylierung des Thiocarbanilids mit Methylsulfat ergab *S-Methylthiocarbanilid*. Aus Hexan F. 109° (vgl. WILL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **14**. 1489 [1881]). — Thiocarbanilid in CS_2-Lsg. u. Na-Acetanilid ergaben *Na-Thiocarbanilid*, $C_{13}H_{11}N_2SNa$. In Berührung mit der Haut gibt diese Substanz ein bösartiges Ekzem. (Journ. Soc. Chem. Ind. **44**. T 547—48. 1925. Liverpool, Univ.) BEREND.

C. Mazzetti und **F. de Carli**, *Additionsprodukte von Schwefeldioxyd an Benzol.* Der Krystallisationsbeginn von Mischungen verschiedener Konz. von fl. SO_2 u. C_6H_6 wurde bestimmt. Das Diagramm zeigt drei Maxima: bei —15° u. 54,5% C_6H_6, bei —40° u. 37,5% C_6H_6 u. bei —52° u. 28,5% C_6H_6. Das erste Maximum entspricht einer Verb. $C_6H_6\cdot SO_2$, das zweite $C_6H_6\cdot 2SO_2$ u. das dritte $C_6H_6\cdot 3SO_2$. (Gazz. chim. ital. **56**. 34—36.) GOTTFRIED.

E. Bamberger, *Über die Reduktion von Nitroarylen und die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Arylhydroxylamine.* Bei der Red. von *Nitroarylen* mit Zn-Staub entstehen in neutraler (oder ganz schwach saurer oder alkal.) Lsg. vorwiegend *Arylhydroxylamine* (Schema A), während in ätzalkal. Lsg. gewisse Phasen unter der Wrkg. von OH' sekundäre Veränderungen erleiden (Schema B). A bezeichnet Vf. als „ge-



radlinige", B als „verzweigte" Red. In der Vermutung, daß antireaktive Gruppen die Red. nach B erschweren würden, wurden folgende Nitroaryle der Red. mit Zn-Staub u. sd. alkoh. KOH unterworfen: *Nitrobenzol* (I.), die drei *Nitrotoluole* (II.—IV.), die *Nitroxylole* ($NO_2 = 1$) 1,2,3 (V.), 1,2,4 (VI.), 1,2,5 (VII.), 1,3,4 (VIII.), 1,2,6 (IX.) u. *Nitromesitylen* (X.). Die von **Ernest Ormerod** † ausgeführten Verss. haben folgendes ergeben: I.—VIII. werden überwiegend zu *Azoxy-*, bei stärkerer Red. zu *Azo-* u. *Hydrazoverbb.* reduziert, während *Amine* nicht oder ganz untergeordnet entstehen. Zusatz von W. befördert die Red. IX. u. X. liefern dagegen hauptsächlich die *Amine*, außerdem die *Hydroxylamine* u. *Nitroverbb.* (X. nur Spuren), dagegen nur wenig oder keine *Azoxyverbb.* Schema B wird demnach nur bei IX. u. X. von Schema A erheblich überdeckt. — Zur Bestätigung wurde auch das Verh. der *Azoxyaryle* gegen Zn-Staub u. sd. alkoh. KOH untersucht u. gefunden, daß sie glatt zu *Azo-* u. *Hydrazoverbb.* reduziert werden. Das IX. entsprechende *Azoxyxylol* macht auch hier eine Ausnahme, indem es reichlich *Amin* liefert. Azoxymesitylen wurde nicht untersucht. — Parallel zu diesen Verss. wurde (mit **Emil Reber**) die Einw. von 10%ig. alkoh. KOH bei Zimmertemp. auf die obigen Nitroverbb. entsprechenden *Arylhydroxylamine* untersucht. Es entstehen überwiegend *Azoxy-*, in einzelnen Fällen mehr *Azo-*, zuweilen wenig *Nitro-* u. *Aminoaryle*, letztere wieder reichlich aus den IX. u. X. entsprechenden Hydroxylaminen. Die B. so großer Mengen Azoxyaryle ohne gleichzeitige Auffindung entsprechender Mengen Red.-Prodd. ist unaufgeklärt. Das Vorwalten der Azoxyaryle

bei den zwei di-o-methylierten Hydroxylaminen ist bemerkenswert gegenüber ihrem Nichtauftreten bei obiger Red. von IX. u. X. Das bisher unbekannte *Azoxymesitylen*, $C_{18}H_{22}ON_2$, wurde auf diese Weise entdeckt. Es bildet blaßgelbe Nädelchen aus A., F. 87—87,5°, l. in A., Bzl., Gasolin, mit Dampf sehr schwer flüchtig. H_2SO_4-Lsg. braungelb. — Vf. hält es auch nach vorliegenden Verss. für wahrscheinlich, daß die Red. aromat. Nitroverbb. in neutralen, sauren u. alkal. Mitteln grundsätzlich gleichartig verläuft. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 418—31. Zürich, Techn. Hochsch.) Lb.

Emile Votoček, V. Ettel und **B. Koppova**, *Über 2,4-Dibromphenylhydrazin, die drei Jodphenylhydrazine und ihre Verbindungen mit Aldehyden und Ketonen.* III. (II. vgl. Votoček u. Lukes, Bull. Soc. Chim. de France [4] **35**. 868; C. **1924**. II. 1682.) Die folgenden *2,4-Dibromphenylhydrazone* der Zucker werden meist gewonnen, indem man den in möglichst wenig W. gel. Zucker mit einer h. gesätt. alkoh. Lsg. von *2,4-Dibromphenylhydrazin* erhitzt. Manchmal arbeitet man auch in essigsaurer Lsg. — Aus *Arabinose*. $C_{11}H_{14}O_4N_2Br_2$, aus A., F. 161°, ll. in CH_3OH, Aceton, wl. in Ä., Bzl. — Aus *Xylose*. $C_{11}H_{14}O_4N_2Br_2$, aus Toluol, F. 127—128°, sonst wie das vorige. — Aus *Rhamnose*. $C_{12}H_{16}O_4N_2Br_2$, aus Toluol, F. 150°, ll. in h. W., sonst wie die vorigen. — Glykose, Mannose, Fructose, Maltose u. Lactose gaben keine krystallisierten Prodd. — Aus *Galaktose*. $C_{12}H_{16}O_5N_2Br_2$, mkr. Nadeln aus verd. A. F. 191°. Läßt man die Komponenten in k. 30%ig. Essigsäure aufeinander wirken, so erhält man das *Monohydrat* desselben Hydrazons, rhomb. Krystalle, F. 178°. Dasselbe ist zur quantitativen Best. der Galaktose u. zu ihrer Trennung von Xylose, Rhamnose, Glykose, Fructose, Maltose u. Lactose, jedoch nicht von Arabinose geeignet, wenn man die h. wss. Lsg. der Zucker mit h. verd. essigsaurer Hydrazinlsg. vermischt u. 3 Stdn. bei Zimmertemp. stehen läßt. — *o-Jodphenylhydrazin*, $C_6H_7N_2J$. Darst.: o-Nitroanilin → o-Jodnitrobenzol → o-Jodanilin. Das Hydrochlorid des letzteren wird in wenig H_2SO_4 gel., in eisgekühlte HCl eingegossen, diazotiert, mit $SnCl_2$ reduziert, Doppelsalz mit Alkali zerlegt. Nadeln aus PAe., F. 29—30°, wenig haltbar. — *o-Jodphenylhydrazone*: Aus *Benzaldehyd*. $C_{13}H_{11}N_2J$, Krystalle aus verd. A., F. 66°. — Aus *Galaktose*. $C_{12}H_{17}O_5N_2J$, aus A., F. 196°. — Aus *Glykose*. $C_{12}H_{17}O_5N_2J$, aus W., F. 125°, meist ll. — Fructose u. Rhamnose gaben keine krystallisierten Prodd. — *Glykose-o-jodphenylosazon*, $C_{18}H_{20}O_4N_4J_2$, gelb, krystallin., F. 169°, scheidet sich aus Lsgg. gelatinös aus. — Galaktose u. Rhamnose gaben ölige Osazone. — *m-Jodphenylhydrazin*, $C_6H_7N_2J$. Darst. wie oben. Reinigung über das Sulfat, das aus W. krystallisiert wird. Ölig. — *m-Jodphenylhydrazone*: Aus *Benzaldehyd*. $C_{13}H_{11}N_2J$, gelbe Krystalle aus A., F. 146—147°. — Aus *Salicylaldehyd*. $C_{13}H_{11}ON_2J$, gelbe Krystalle aus A., F. 133°. — Aus *Galaktose*. Sirupöses Rohprod. erstarrt mit Ä. $C_{12}H_{17}O_5N_2J$, aus W., F. 148°. — Aus *Glykose*. $C_{12}H_{17}O_5N_2J$, aus A., F. 162—163°. — Aus *Rhamnose*. $C_{12}H_{17}O_4N_2J$, aus A., F. 161°. — Fructose gab kein krystallisiertes Prod. — Aus *Furfurol*. $C_{11}H_9ON_2J$, aus A., F. 74°. — *m-Jodphenylosazone*: Aus *Glykose* oder *Fructose*. $C_{18}H_{20}O_4N_4J_2$, gelbe Krystalle, F. 198 bis 199°, scheidet sich aus Lsgg. gelatinös aus. — Aus *Galaktose*. $C_{18}H_{20}O_4N_4J_2$, F. 168°, sll. — Aus *Rhamnose*. $C_{18}H_{20}O_3N_4J_2$, gelbe Nadeln aus A., F. 142°. — *p-Jodphenylhydrazone*: Aus *Benzaldehyd*. $C_{13}H_{11}N_2J$, aus A., F. 118°, ll. in Ä. — Aus *Salicylaldehyd*. $C_{13}H_{11}ON_2J$, aus A., F. 181°. — Aus *Glykose*. $C_{12}H_{17}O_5N_2J$, aus A., F. 169°. — Das Fructosederiv. ist ölig. — Aus *Galaktose*. $C_{12}H_{17}O_5N_2J$, F. 179°. — Aus *Rhamnose*. $C_{12}H_{17}O_4N_2J$, aus A., F. 167°. — Das bekannte Deriv. des *Acetons* wird am besten in essigsaurer Lsg. dargestellt. Es zers. sich schon bei mäßigem Erhitzen. — *p-Jodphenylosazone*: Aus *Galaktose*. $C_{18}H_{20}O_4N_4J_2$, aus verd. A., F. 154—156°, ll. in Ä., Aceton. — Die Derivv. der Glykose u. Fructose sind gelatinös. — Aus *Rhamnose*. $C_{18}H_{20}O_3N_4J_2$, gelbe Krystalle aus A., F. 190°. — Von den Zuckerderivv. der Jodphenylhydrazine sind brauchbar nur das Galaktose-o-jodphenylhydrazon u. das Rhamnose-p-jodphenylhydrazon, jedoch ist letzteres zur quantitativen Best. noch zu ll. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 278—85. Prag, Techn. Hochsch.) Lindenbaum.

Stanley Peat, *Anwendung der Methode der thermischen Analyse zur Bestimmung der Fünfwertigkeit in aromatischen Arsenverbindungen.* Best. der FF. u. Aufnahme der Abkühlungskurven von Gemischen von *Tri-p-tolylarsin* u. *p-Jodtoluol* ergibt die Existenz eines Eutektikums mit 7,7 Mol-% Tri-p-tolylarsin u. dem F. 29°, aber kein Anzeichen für die B. einer Verb. Tetraarylarsoniumsalze scheinen nicht möglich zu sein. (Proc. Univ. Durham **7**. 72—78. 1925.) Krüger.

James Allan und **Robert Robinson**, *Die relative Direktionskraft von Gruppen der Form RO und RR'N in aromatischer Substitution.* I. Veratrol liefert bei der Nitrierung leicht 4-Nitro- u. weiter 4,5-Dinitroveratrol. Ein vom Veratrol verschiedener Äther des Guajacols sollte bei der Nitrierung zwei Nitroderivv. im Verhältnis der Direktionskräfte der Gruppen RO u. CH_3O geben. Die Direktionskraft der CH_3O-Gruppe wird zu 100 angenommen, dann errechnet sich aus den Verss. die Reihe $CH_3O = 100$; $C_2H_5O = 135$; $C_3H_7O = 128$; $i\text{-}C_3H_7O = 150$; $n\text{-}C_4H_9O = 123$; $C_6H_5 \cdot CH_2O = 113$. Die Nitrierungen werden in k. Eg. ausgeführt u. die Resultate aus den vorher bestimmten Schmelzpunktskurven der Gemische errechnet (therm. Analyse).

Versuche. Die Schmelzpunktskurve von *4- u. 5-Nitroäthoxyanisol* zeigt folgende Werte (%%-5-Nitroderiv.) 31,5% —83,7°; 37,8% —79,5°; 42,4% —75,4°; 50,9% —66,3°; 54,1% —62,6°; 55,6% —60,1°. Die Nitrierung von *Äthoxyanisol* in Eg. bei 12° liefert ein Gemisch von 4- u. 5-Nitroäthoxyanisolen mit 42,5% des 4-Nitroderiv. Das Gemisch der Mononitroäthoxyanisole gibt in k. konz. HNO_3 gel. *4,5-Dinitro-2-äthoxyanisol*, $C_9H_{10}O_5N_2$, aus A. F. 150°. Hieraus durch Red. mit Zn u. HCl u. Fällen in alkal. Lsg. mit Phenanthrachinon in Na-Bisulfit *3-Methoxy-2-äthoxyphenanthraphenazin*, $C_{23}H_{18}O_2N_2$, aus Xylol, F. 231°, in Bzl. violette Fluorescenz, in konz. H_2SO_4 rote Lsg. Mit H_2S in wss. NH_3 aus 4,5-Dinitro-2-äthoxyanisol *6'-Nitro-3'(4')-methoxy-4'(3')-äthoxyphenyl-4,5-thiotriazobrenzcatechinmethyläthyläther*, $C_{18}H_{20}O_6 \cdot N_4S$, aus Nitrobzl. mit A. gefällt, F. 175°, wl. in A. u. Ä., l. in Bzl. u. Chlf. Aus 5- u. 4-Nitroguajacol mit Propyljodid u. KOH *5-Nitro-2-propyloxyanisol*, $C_{10}H_{13}O_4N$, F. 72° u. *4-Nitro-2-propyloxyanisol*, F. 106°. Schmelzpunktskurve: (%%-4-Nitroderiv.) 31,5% —55,5°; 34,2% —59,9°; 36,7% —63,5°; 41,0% —69,6°; 44,2% —73,4°; 50,5% —79,3°; 53,6% —82,4°; 57,0% —84,6°. Die Nitrierung von 2-Propyloxyanisol in Eg. liefert bei 9° 43,9% des 4-Nitroderiv. Das Gemisch der Mononitroderivv. gibt in konz. HNO_3 *4,5-Dinitro-2-propyloxyanisol*, $C_{10}H_{12}O_6N_2$, aus A., F. 143°. Wie oben *4-Nitro-2-i-propyloxyanisol*, $C_{10}H_{13}O_4N$, F. 83° u. *5-Nitro-2-i-propyloxyanisol*, F. 53°. Schmelzpunktskurve: (%%-5-Nitroderiv.) 24,6% —69,7°; 30,4% —66,7°; 35,0% —63,7°; 39,5% —60,2°; 48,1% —53,8°. *2-i-Propyloxyguajacol*, $C_{10}H_{14}O_2$, Kp. 210—215°, gibt in Eg. nitriert ein Gemisch mit 40,0% des 4-Nitroderiv. Analog wie oben *4,5-Dinitro-2-i-propyloxyanisol*, $C_{10}H_{12}O_6N_2$, aus A., F. 129°. Wie oben *4-Nitro-2-n-butoxyanisol*, $C_{11}H_{15}O_4N$, aus A., F. 74° u. *5-Nitro-2-n-butoxyanisol*, F. 56°. Schmelzpunktskurve: (%%-4-Nitroderiv.) 25,5% —39,8°; 28,3% —37,5°; 33,2% —32,6°; 36,5% —30,4°; 39,6% —33,2°; 42,7% —35,3°; 45,1% —35,7°; 46,9% —35,5°; 50,7% —39,6°; 52,2% —41,8°; 53,8% —44,1°. — *2-n-Butoxyanisol*, $C_{11}H_{16}O_2$, Kp. 236—239°, gibt in Eg. nitriert ein Gemisch mit 44,8% des 4-Nitroderiv. *4,5-Dinitro-2-n-butoxyanisol* $C_{11}H_{14}O_6N_2$, aus A., F. 97°. Aus Benzylchlorid, KOH u. 4- u. 5-Nitroguajacol *4-Nitro-2-benzyloxyanisol*, $C_{14}H_{13}O_4N$, aus A. zwei Formen vom F. 93° u. 98°. *5-Nitro-2-benzyloxyanisol*, F. 82°. Schmelzpunktskurve: (%%-5-Nitroderiv.) 17,1% —85,0°; 23,7% —80,0°; 33,6% —72,9°; 37,2% —69,2°; 41,3% —65,2°; 46,0% —57,2°. Die Nitrierung von 2-Benzyloxyanisol in Eg. liefert ein Gemisch mit 47,0% des 4-Nitroderiv. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 376—83.) Taube.

Albert Edward Oxford und **Robert Robinson**, *Die relative Direktionskraft von Gruppen der Form RO und RR'N in aromatischer Substitution.* II. *Die Nitrierung einiger in der Benzylgruppe substituierter 2-Benzyloxyanisole.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die im vorst. Ref. beschriebene Methode der therm. Analyse von Nitroderivv. in

Gemischen wird zur Best. der Direktionskraft von m- u. p-Nitrobenzyloxy- u. m-Methoxybenzyloxygruppen angewandt. 2-m(p)-Nitrobenzyloxyanisol läßt sich wesentlich schwieriger nitrieren als 2-Benzyloxyanisol, die Nitrogruppe verringert offenbar die Aktivität des Gesamtmol. Die Direktionskraft der CH_3O-Gruppe wird (l. c.) zu 100 angenommen, für die m- u. p-Nitrobenzyloxygruppe ergibt sich aus dem Experiment eine Direktionskraft von 67. Da die m- u. p-Stellung denselben Wert zeigen, ist es wahrscheinlich, daß ein allgemeiner Polaritätseffekt vorliegt. Die Direktionskraft der m-Methoxybenzyloxygruppe ist gleich 92 zu setzen.

Versuche. Guajacol, m-Nitrobenzylbromid u. $NaOC_2H_5$ geben $1^1/_2$ Stde. in A. rückfließend erhitzt, *2-m-Nitrobenzyloxyanisol*, $C_{14}H_{13}O_4N$, aus A. u. PAe., F. 47,5—48,5°. 5-Nitroguajacol (aus Acetylguajacol durch Nitrieren u. nachfolgendes Verseifen) liefert wie oben mit m-Nitrobenzylbromid umgesetzt *4-Nitro-2-m-nitrobenzyloxyanisol*, $C_{14}H_{12}O_6N_2$, aus Eg. u. A., F. 164,5—165°. Das K-Salz des 4-Nitroguajacols (aus 4-Nitroveratrol durch Verseifen) gibt mit m-Nitrobenzylbromid *5-Nitro-2-m-nitrobenzyloxyanisol*, aus A., F. 140,5—141,5°. 2-m-Nitrobenzyloxyanisol liefert bei 14° mit konz. HNO_3 nitriert ein Gemisch der Nitroderivv. mit 39,6% des 5-Nitroderiv., d. h. die Direktionskraft ist gleich 67 zu setzen. Analog wie oben wurden erhalten u. die Schmelzpunktskurven aufgenommen: *4-Nitro-2-p-nitrobenzyloxyanisol*, $C_{14}H_{12}O_6N_2$, aus Bzl., F. 167—168° u. *5-Nitro-2-p-nitrobenzyloxyanisol*, aus Bzl., F. 163,5—164,5°. *2-p-Nitrobenzyloxyanisol*, $C_{14}H_{13}O_4N$, aus A., F. 63,5° (ll. in Ä., Bzl., Chlf. u. Eg., wl. in k. A. u. h. PAe.) gibt in Eg. bei 14° mit konz. HNO_3 nitriert ein Gemisch der Nitroderivv. mit 39,5% des 5-Nitroderiv., d. h. die Direktionskraft ist gleich 67 zu setzen. Guajacol, m-Methoxybenzylbromid u. $NaOC_2H_5$ geben in A. 10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt *2-m-Methoxybenzyloxyanisol*, $C_{15}H_{16}O_3$, aus PAe., F. 31,5°, Kp.$_{22}$ 220°. Hieraus analog wie oben *4-Nitro-2-m-methoxybenzyloxyanisol*, $C_{15}H_{15}O_5N$, aus A., F. 116—117° u. *5-Nitro-2-m-methoxybenzyloxyanisol*, aus A., F. 98,5 bis 99,5°. Die Nitrierung des 2-m-Methoxybenzyloxyanisols bei 0° liefert ein Gemisch der Nitroderivv. mit 48,0% des 5-Nitroderiv., d. h. die Direktionskraft ist gleich 92 zu setzen. Anisylalkohol liefert in Bzl. mit HCl gesätt., die trockene Lsg. nach dem Verjagen des HCl durch Luft mit Guajacol u. $NaOC_2H_5$ in A. $1^1/_2$ Stde. rückfließend erhitzt *2-p-Methoxybenzyloxyanisol*, $C_{15}H_{16}O_3$, aus PAe., F. 94—96°. Wie oben *4-Nitro-2-p-methoxybenzyloxyanisol*, $C_{15}H_{15}O_5N$, aus A. u. PAe., F. 129—130°. Aus Anisylalkohol über das Chlorid (s. o.) u. Umsetzung mit dem K-Salz des 4-Nitroguajacols *5-Nitro-2-p-methoxybenzyloxyanisol*, $C_{15}H_{15}O_5N$, aus A. u. PAe., F. 109°. Verss., 2-p-Methoxybenzyloxyanisol in befriedigender Weise zu nitrieren, schlugen fehl. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 383—91.) Taube.

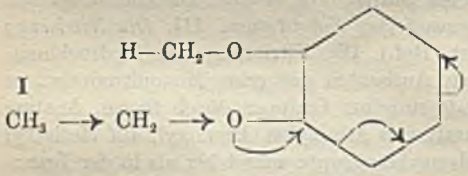
Robert Robinson und **John Charles Smith**, *Die relative Direktionskraft von Gruppen der Form RO und RR'N in aromatischer Substitution.* III. *Die Nitrierung einiger p-Alkyloxyanisole.* (II. vgl. vorst. Ref.) Die Nitrierung von Hydrochinondialkyläthern in k. Eg. liefert in theoret. Ausbeuten das reine Mononitroderiv., so daß, wie oben, die relative Direktionskraft einzelner Gruppen durch therm. Analyse bestimmt werden kann. Die Direktionskraft von Äthoxyl u. Propoxyl, auf Methoxyl bezogen, ist größer, diejenige der p-Nitrobenzyloxygruppe schwächer als in der Brenzcatechinreihe. Ferner, während Propoxyl in der Brenzcatechinreihe schwächer ist als Äthoxyl, ist es in der Hydrochinonreihe stärker.

Versuche. Hydrochinondimethyläther gibt nitriert das Mononitroderiv. u. dieses alkal. verseift *2-Nitro-4-methoxyphenol*, aus PAe., F. 79—80°. (Die Verb. entsteht auch durch saure Verseifung mit HBr.) Der Einfluß der NO_2-Gruppe auf die Verseifung ist: alkal. — o,p > m; sauer — o > m > p. *Hydrochinonmonomethyläther* (nach einem eingehend beschriebenen Verf. hergestellt) liefert mit Chlorkohlensäureester u. NaOH geschüttelt *Carboäthoxy-p-methoxyphenol*, $C_{10}H_{12}O_4$, F. 21°, Kp.$_{17}$ 157°. Hieraus durch Nitrierung in Eg. *Carboäthoxy-3-nitro-4-methoxyphenol*, $C_{10}H_{11}O_6N$,

aus PAc., F. 66,5°. Durch Verseifen mit Na-Bicarbonat *3-Nitro-4-methoxyphenol*, aus Bzl., F. 98—100°; die Verb. ist dimorph, die Schmelze erstarrt, plötzlich abgekühlt, zu einer rotgelben M., welche nach wenigen Min. unter Temperaturerhöhung die ursprünglichen gelben Nadeln zurückbildet. Das K-Salz ist sofort nach dem Trocknen violett u. ll. in Aceton, nach einigen Tagen oder nach dem Verreiben im Mörser wird es rot u. ist in sd. Aceton swl. Aus 2-Nitro-4-methoxyphenol mit KOC_2H_5 *3-Nitro-4-äthoxyanisol*, $C_9H_{11}O_4N$, aus Methylalkohol u. PAc., F. 39,5°. 3-Nitro-4-methoxyphenol gibt in A. mit C_2H_5J u. KOC_2H_5 1 Stde. gekocht *2-Nitro-4-äthoxyanisol*, aus Methylalkohol u. PAc., F. 37—39°. *4-Äthoxyanisol* (aus Hydrochinonmonomethyläther u. C_2H_5J) vom F. 36—37°, Kp.$_{751}$ 216—217° gibt in Eg. mit konz. HNO_3 zwischen 0 u. 10° nitriert ein Gemisch der Nitroderivv. mit 62,2% des 3-Nitroderiv., d. h. die relative Direktionskraft (Methoxyl = 100) der Äthoxylgruppe ist in der Hydrochinonreihe gleich 163 zu setzen. Aus 2-Nitro-4-methoxyphenol, K-Propylat, Propyljodid u. Propylalkohol entsteht beim rückfließenden Erhitzen (11 Stdn.) *3-Nitro-4-propyloxyanisol*, $C_{10}H_{13}O_4N$, F. 10,7°, Kp.$_1$ 127°. Analog wie oben *2-Nitro-4-propyloxyanisol*, aus Methylalkohol u. PAc., F. 32,0°. *4-Propyloxyanisol*, F. 26—27°, Kp.$_{15}$ 135° liefert wie oben nitriert ein Gemisch der Nitroderivv. mit 64,35% des 3-Nitroderiv., d. h. die Direktionskraft der n-Propyloxygruppe ist gleich 180 zu setzen. 2-Nitro-4-methoxyphenol liefert mit K-Propylat, Propylalkohol u. p-Nitrobenzylbromid *3-Nitro-4-p-nitrobenzyloxyanisol*, $C_{14}H_{12}O_6N_2$, aus Bzl., F. 153°. Analog wie oben *2-Nitro-4-p-nitrobenzyloxyanisol*, aus Bzl. mit C_6H_6, F. analysenrein 123,5°. Aus p-Methoxyphenol u. p-Nitrobenzylbromid bei Ggw. von KOH *4-p-Nitrobenzyloxyanisol*, $C_{14}H_{13}O_4N$, aus A., gelbe Prismen vom F. 87,5°. (Die Farbe der Verb. ist intensiver als diejenige des Nitrohydrochinonmethyl-p-nitrobenzyläthers, so daß die Farbe der Nitrohydrochinondimethyläther kaum auf chinoide Umlagerung zurückzuführen ist.) Die Nitrierung des 4-p-Nitrobenzyloxyanisols in Eg. bei 22—25° liefert ein Gemisch der Nitroderivv. mit 27,6% des 3-Nitroderiv., d. h. die Direktionskraft ist gleich 38 zu setzen. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 392—401.) Taube.

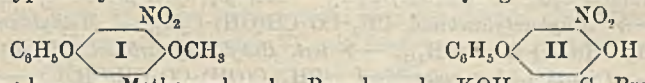
James Allan, Albert Edward Oxford, Robert Robinson und **John Charles Smith**, *Die relative Direktionskraft von Gruppen der Form RO und RR'N in aromatischer Substitution. IV. Diskussion der in* I, II *u.* III *mitgeteilten Beobachtungen.* (III. vgl. vorst. Ref.) Die Substitutionsverhältnisse am Äthyläther des Guajacols lassen sich durch I veranschaulichen. Die Methylgruppe besitzt eine größere abstoßende Kraft auf Elektronen als das H-Atom, d. h. die Polarisation des „crotenoiden“

(C—C—O—; Polarisation — | C—C—O— | +) Systems, einschließlich des O der Äthoxylgruppe ist im Verhältnis zum System einschließlich des O der Methoxylgruppe (nicht dargestellt) erleichtert. Hieraus folgt, daß C_2H_5O eine größere Direktionskraft ausüben muß als CH_3O (Gef. 135 u. 100). Die Substitution des Methyls durch ein zweites H-Atom erhöht die Direktionskraft weiter (i-C_3H_7O = 150). Auffallend ist, daß die Direktionskraft der C_2H_5O-Gruppe von allen n-Alkyloxygruppen am stärksten ist (C_2H_5O = 135, n-C_3H_7O = 128, n-C_4H_9O = 123). Vff. erklären dies aus der Annahme, daß mit Verlängerung der Kette ein größerer Teil des Gesamteffekts über das ganze Mol. wirksam wird u. deshalb ein kleinerer Teil durch die Atome der Kette. Das Verhältnis Direktionskraft RO / Direktionskraft CH_3O kann durch $y + a/x + a$ ausgedrückt werden, wo R eine höhere Alkylgruppe, y ihre Direktionskraft abgesehen von a, x die Direktionskraft der CH_3O-Gruppe abgesehen von a u. a eine Größe ist, welche vom Gesamtpolaritätseffekt der überschüssigen Me-



thylengruppen von R-CH_3 abhängig ist. *a* ist demnach der Teil des Gesamteffekts, welcher wegen seiner Ausbreitung über das Gesamtmol. die Polarisation des crotenoiden Systems einschließlich des O der CH_3O-Gruppe fördert. Mit wachsendem *a* erreicht das obige Verhältnis einen Minimalwert > 1. In ähnlicher Weise erklären Vff. auch die Beobachtungen in der Hydrochinonreihe sowie an den Benzyläthern des Guajacols u. Hydrochinonmonomethyläthers. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 401—11.) Tau.

Thomas Russell Lea und **Robert Robinson**, *Die relative Direktionskraft von Gruppen der Form RO und RR'N in aromatischer Substitution. V. Die Nitrierung des p-Methoxydiphenyläthers.* (IV. vgl. vorst. Ref.) p-Methoxydiphenyläther gibt bei der Nitrierung ein einziges Nitroderiv. I, dessen Konst. aus der Hydrolyse zu *o-Nitro-p-phenoxyphenol* (II) folgt. Hieraus geht hervor, daß die Direktionskraft von Phenoxyl u. p-Methoxyphenoxyl klein ist im Verhältnis zu derjenigen der Methoxylgruppe.



Versuche. m-Methoxyphenol, Brombenzol, KOH u. Cu-Bronze geben $2^1/_2$ Stdn. auf 240° rückfließend erhitzt *m-Methoxydiphenyläther*, $C_{13}H_{12}O_2$, Kp.$_{20}$ 175°. Analog *p-Methoxydiphenyläther*, Kp.$_{32}$ 186°, krystallisiert bei —10°. Hieraus durch Nitrierung in Eg. mit konz. HNO_3 bei 15° *3-Nitro-4-methoxydiphenyläther*, $C_{13}H_{11}O_4N$ (I), aus A., F. 73—74°. o-Methoxydiphenyläther gibt analog nitriert neben einem Öl *3-Nitro-6-methoxydiphenyläther*, aus A., F. 70—71°, I liefert mit KOH hydrolysiert (60 Stdn.) *2-Nitro-4-phenoxyphenol*, $C_{12}H_9O_4N$ (II), aus PAe., F. 51—52°, rotes K-Salz. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 411—13. Manchester, Univ.) Taube.

Walter Dulière, *Über Aminoäther der Ephedringruppe. Alkyl-α-phenylpropylaminäther.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] **35**. 584; C. **1924**. II. 635.) Die l. c. beschriebenen *Alkyl-[α-phenyl-γ-chlorpropyl]-äther* (I.) wurden mit einigen aliphat. sekundären Aminen umgesetzt. Dabei entstehen außer den Hydrochloriden der angewandten Amine die freien *Alkyl-[α-phenyl-γ-dialkylaminopropyl]-äther* (II.). Die Rkk. verlaufen also nach der Gleichung: I. + $2NHR_2' = $ II. + NHR_2',HCl. Zwei Erklärungen sind denkbar: Entweder es bilden sich zuerst durch Addition der Komponenten die Hydrochloride von II., die durch ein zweites Mol. Amin zerlegt

I. $C_6H_5 \cdot CH(OR) \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ II. $C_6H_5 \cdot CH(OR) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NR'_2$

III. $C_6H_5 \cdot CH(OR) \cdot CH{:}CH_2$

werden, oder es wird zuerst HCl abgespalten unter B. von III., an welches sich das Amin anlagert. In diesem Falle könnte sich der Aminrest auch in β befinden. Die zweite Erklärung ist aus folgenden Gründen sehr unwahrscheinlich: Die Hydrochloride von II. werden von den sekundären Aminen in der Tat leicht zerlegt; eine Äthylenverb. konnte bei keiner Umsetzung beobachtet werden; die Verbb. I. können über KOH dest. werden, ohne daß sie HCl verlieren; Methylallyläther (Muttersubstanz von III.) addiert keine sekundären Amine. — Die Verbb. II. sind stark riechende, in W. unl., in A. u. Ä. ll. Öle, die in W. allein schwer, in W. + A. leicht neutralisiert u. maßanalyt. bestimmt werden können. Die Hydrochloride, mit HCl-Gas in Ä. erhältlich, sind ll. in W., A., unl. in Ä., mehr oder weniger gut krystallisiert, besonders die $N(CH_3)_2$-Verbb., oder sirupös.

Versuche. Man erhitzt die Verbb. I. mit 2 Moll. Amin ohne Lösungsm. im Rohr mehr oder weniger lange auf nicht über 125°, saugt die Krystalle ab, wäscht mit Ä. u. dest. das Filtrat im Vakuum. — *Methyl-[α-phenyl-γ-dimethylaminopropyl]-äther*, $C_{12}H_{19}ON$. Muß über das *Hydrochlorid*, F. 112—115° (bloc Maquenne) gereinigt werden. — *Methyl-[α-phenyl-γ-diäthylaminopropyl]-äther*, $C_{14}H_{23}ON$, Kp.$_{12}$ 170°, D.^{20} 0,971. *Hydrochlorid* sirupös. — *Methyl-[α-phenyl-γ-dipropylaminopropyl]-äther*, $C_{16}H_{27}ON$, Kp. 180° im Vakuum, D.^{20} 0,942. *Hydrochlorid* hygroskop. — *Äthyl-[α-phenyl-γ-diäthylaminopropyl]-äther*, $C_{15}H_{25}ON$, Kp. 155° im Vakuum, D.^{20} 0,921.

Hydrochlorid sirupös. *Chloroaurat*, goldgelbe Nadeln, F. 74° (b. M.). *Hydrobromid*, hygroskop. Krystalle. — *Propyl-[α-phenyl-γ-diäthylaminopropyl]-äther*, $C_{16}H_{27}ON$. *Hydrochlorid*, aus A. + Ä., F. 94° (b. M.). — *i-Butyl-[α-phenyl-γ-diäthylaminopropyl]-äther*, $C_{17}H_{29}ON$, D.^{20} 0,927. *Hydrochlorid*, Blättchen aus A. + Ä., F. 125° (b. M.). — *i-Amyl-[α-phenyl-γ-dimethylaminopropyl]-äther*, $C_{16}H_{27}ON$, Kp. ca. 270° im Vakuum, D.^{20} 1,011, sehr viscos. *Hydrochlorid*, Pyramiden, hygroskop. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 285—92. Löwen, Univ.) LINDENBAUM.

Al. Faworski, *Über molekulare Umlagerungen von α-Ketoalkoholen.* (Vgl. S. 2335.) Diese Umlagerungen vollziehen sich, wenn alkoh. Lsgg. von *α-Ketoalkoholen* mit einigen Tropfen konz. H_2SO_4 im Rohr auf 120—130° erhitzt werden. Folgende Beispiele wurden bisher verwirklicht: *Äthylbutyrylcarbinol*, $C_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_3H_7$, ⟶ *Propylpropionylcarbinol*, $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_3H_7$. — *Methylpropionylcarbinol*, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_2H_5$, ⟶ *Äthylacetylcarbinol*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$. — *Methyltrimethylacetylcarbinol*, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$, ⟶ *tert. Butylacetylcarbinol*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_3$. — *Dimethyl-i-butyrylcarbinol*, $(CH_3)_2C(OH) \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$, ⟶ *Methyl-i-propylacetylcarbinol*, $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH(CH_3)_2$. — *Octenoloxyd*, $(CH_3)_2C\overset{O}{\frown}C(OH) \cdot C(CH_3)_3$, ⟶ *Methyl-tert.butylacetylcarbinol*, $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C(CH_3)_3$. Die Struktur der Umwandlungsprodd. wurde in den ersten drei Fällen durch Überführung in die Glykole mittels CH_3MgJ u. nachfolgende Oxydation, in den beiden letzten Fällen durch direkte Oxydation ermittelt. — Diese Umlagerungen stellen intramolekulare Oxydationen u. Redd. zu gleicher Zeit vor. Aus dem letzten Beispiel glaubt Vf. schließen zu dürfen, daß allgemein labile Alkoholoxyde als Zwischenprodd. auftreten:

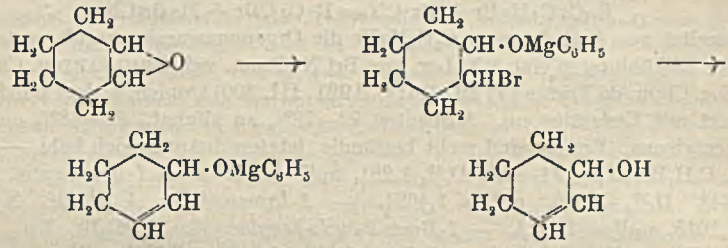
$$R \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot R \longrightarrow R \cdot \underbrace{C(OH) \cdot CH}_{O} \cdot R \longrightarrow R \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot R$$

$$R \cdot CO \cdot C(OH)R_2 \longrightarrow R \cdot \underbrace{C(OH) \cdot CR_2}_{O} \longrightarrow R_2 \cdot C(OH) \cdot CO \cdot R$$

Das CO hat offenbar das Bestreben, ans Ende der Kette zu wandern, d. h. die Acetylgruppe zu bilden, ein Umstand, der auch bei der Dehydratisierung der α-Glykole zu berücksichtigen ist. — *Methylbenzoylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, erleidet unter gleichen Bedingungen Umlagerung in *Phenylacetylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH_3$. Diesem Fall kommt besonderes Interesse zu, da letzteres Carbinol von NEUBERG u. OHLE (Biochem. Ztschr. **128**. 611; C. **1922**. III. 275) auf phytochem. Wege erhalten worden ist. Als daraufhin Vf. zu einer durch Bierhefe in Gärung versetzten Zuckerlsg. Methylbenzoylcarbinol gab u. nach beendigter Gärung ausätherte, erhielt er aus dem Rk.-Prod. eine Fraktion, die als Phenylacetylcarbinol erkannt wurde. Es tritt also auch unter biolog. Bedingungen Umlagerung ein. Vf. ist der Ansicht, daß letztere wie die ganze Umwandlung der Glucose während der alkoh. Gärung auf ein einziges Ferment zurückzuführen ist, das man „Oxydoreduktase" nennen könnte. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 216—20. Leningrad, Univ.) LINDENBAUM.

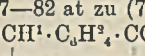
Pierre Bedos, *Beitrag zur Kenntnis der geometrischen Stereoisomerie in der cyclo-Hexanreihe. IV. Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf cyclo-Hexenoxyd; o-Phenyl-cyclo-hexanole; cyclo-Hexandiol-(1,2)-bromhydrin; Δ²-cyclo-Hexenol.* (III. vgl. GODCHOT u. BEDOS, S. 2688). Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. **1923**. III. 1219. Nachzutragen ist: Die Einw. von C_6H_5MgBr auf *cyclo-Hexenoxyd* verläuft ebenso wie die von CH_3MgJ (1. Mitt., S. 1159) in zwei Phasen. — Das vom Vf. erhaltene fl. *o-Phenyl-cyclo-hexanol* muß nach seiner B. aus cyclo-Hexenoxyd als die *cis-Form* angesehen werden, so daß das Isomere vom F. 54—55° die *trans-Form* repräsentiert. Die aus beiden Formen gewonnenen Phenylurethane u. sauren Phthal-

säureester sind ident. Es ist anzunehmen, daß sich bei der hohen Temp., bei der diese Derivv. dargestellt werden, eine der beiden Formen in die andere umgelagert hat. — Die Angabe im kurzen Ref., daß das *cyclo-Hexandiol-(1,2)-bromhydrin* „aus dem Phenylcyclo-hexanol durch Einw. von W." entstehen soll, ist natürlich falsch. Man erhält es, wenn man nach der ersten Phase der Einw. von C_6H_5MgBr auf cyclo-Hexenoxyd mit Eis u. W. zerlegt u. mit HCl neutralisiert. Behandelt man das Bromhydrin in Ä. mit festem KOH (48 Stdn.), so entsteht cyclo-Hexenoxyd. — Vf. nimmt mit BRUNEL an, daß das erhaltene cyclo-Hexenol das *Δ^2-cyclo-Hexenol* ist, da es sich nicht in Alkali löst, also kein phenolartig gebundenes OH enthalten kann, u. da das Δ^1-cyclo-Hexenol nach den Erfahrungen von MANNICH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1594 [1906]) eine sehr labile Verb. zu sein scheint. Es gelang Vf. nicht, irgendeine Umwandlung zu verwirklichen, welche zur Best. der Konst. hätte dienen können, er konnte nur feststellen, daß die Verb. ca. 1 Br_2 addiert, nicht aber das Bromid in Substanz isolieren. Die B. des cyclo-Hexenols stellt sich Vf. wie folgt vor:

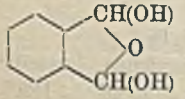


Verss., aus dem Bromhydrin selbst in dieser Richtung HBr abzuspalten, waren erfolglos. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 292—305. Fac. des Sciences de Montpellier.) LB.

Bennosuke Kubota und **Taro Hayashi**, *Über die katalytische Hydrierung der Carbonylgruppe in aromatischen Verbindungen unter Druck in Gegenwart von Kupfer.* I. Vff. untersuchten die Hydrierung von *Mono-* u. *Diketonen* in Ggw. von *Cu* unter Druck u. bei Erhitzung. — *Benzil* lieferte bei 100° u. 60—92 at 43% *Benzoin* u. 23% *Hydrobenzoin* u. *i-Hydrobenzoin*, bei 130° u. 64—80 at 74% Hydrobenzoin u. 14% i-Hydrobenzoin. — *Benzoylaceton*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, gab bei 83—87° u. 68 bis 79 at 4% *Phenyl-[β-oxypropyl]-keton*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ (vgl. STAUDINGER u. KON, LIEBIGS Ann. **384**. 124; C. **1911**. II. 1686) u. 30% Methyl-[β-oxy-β-phenyläthyl]-keton, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (s. unten) in Übereinstimmung mit der Beobachtung von STRAUS u. GRINDEL (LIEBIGS Ann. **439**. 276; C. **1924**. II. 2249), wonach das am nächsten zum Phenyl stehende Carbonyl leichter reduziert wird als die weiter entfernten. Bei 105° u. 57—69 at Druck lieferte Benzoylaceton 70% *α-Methyl-γ-phenyltrimethylenglykol*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ (vgl. BAUER, C. r. d. l'Acad. des sciences **154**. 1093; C. **1912**. I. 1984). — *Phthalsäureanhydrid* wurde bei 120° u. 67—82 at zu (70%) *Hydrodiphthalyllactonsäure* von WISLICENUS $HOOC^2 \cdot C_6H^1_4 \cdot CH_2 \cdot CH^1 \cdot C_6H^2_4 \cdot CO$, F. 197—198°, u. (12%) Dioxyphthalan



(s. unten) reduziert. — *Acetophenon* ergab bei 140° u. 66—86 at *Methylphenylcarbinol*, bei 160° u. 66—96 at *Äthylbenzol*, aus *Benzophenon* entstanden bei 120° u. 50—61 at *Diphenylcarbinol* u. *Diphenylmethan*, bei 190° u. 52—67 at Diphenylmethan u. s. *Tetraphenyläthan*, aus *Campher* bei 120—150° u. 10—101 at *Borneol* u. *i-Borneol*. Einzelheiten über die Red. der Monoketone sollen in der nächsten Mitt. folgen. —



Neue Verbb.: *Methyl-[β-oxy-β-phenyläthyl]-keton*, $C_{10}H_{12}O_2$, Kp.$_{10}$ 134—136°. *Phenylhydrazon*, $C_{16}H_{18}ON_2$, orangefarbene Krystalle (aus A.), F. 120—122° (teilweise Zers.). — *Dioxyphthalan* (nebenstehende Formel), farblose Fl. *Dibenzoat*, zähe, widerlich

riechende Fl. (Bull. chem. Soc. of Japan **1**. 14—19. Inst. of phys. and chem. Res., Hongo, Tokyo.) Bikerman.

V. Grignard und **H. Perrichon**, *Über 1-Halogenacetylene.* Das anfängliche Ziel dieser Unters., die Überführung von *1-Halogenacetylenen* in Ketene:

$$R\cdot C\vdots C\cdot X \longrightarrow R\cdot C\vdots C\cdot OH \longrightarrow R\cdot CH:CO,$$

wurde wegen zu fester Bindung der Halogene nicht erreicht. — Vff. haben nur *1-Brom-* u. *1-Jodacetylene* untersucht. Die notwendigen Acetylene wurden nach dem Verf. von Bourguel (Ann. de Chimie [10] **3**. 325; C. **1925**. II. 715) gewonnen. Neu dargestellt wurde: *as. m-Xylylacetylen*, $C_{10}H_{10}$, Kp.$_{22}$ 85°, Kp.$_{756}$ 184—186°, D.$^{12}_4$ 0,9258, n_D^{12} = 1,5438. Aus m-Xylylmethylketon u. PCl_5 in der Kälte erhält man *as. m-Xylylchloräthylen*, $(CH_3)_2C_6H_3\cdot CCl:CH_2$, Kp.$_{19}$ 104—105°, D.$^{13}_4$ 1,044, n_D^{13} = 1,5446, das mit NH_2Na behandelt wird. — Zur Darst. der 1-Bromacetylene eignet sich das Verf. von Grignard u. Courtot (Bull. Soc. Chim. de France [4] **17**. 228; C. **1915**. II. 1097), ausgedrückt durch die Gleichung:

$$R\cdot C:C\cdot MgBr + Br\cdot CN = R\cdot C:CBr + MgBr(CN).$$

Man bereitet aus Acetylenen u. C_2H_5MgBr die Organomagnesiumverbb. ersterer, läßt sie unter Eiskühlung in eine äth. Lsg. von BrCN (Darst. vgl. Grignard u. Crouzier, Bull. Soc. Chim. de France [4] **29**. 214; C. **1921**. III. 300) tropfen, zerlegt mit Eiswasser u. säuert mit Essigsäure an. Ausbeuten 72—78% an aliphat., 64—68% an aromat. Bromacetylenen. Erstere sind recht beständig, letztere bräunen sich bald. — *1-Brompentin*, C_5H_7Br, Kp.$_{53}$ 44—46°, D.$^{13}_4$ 1,281, n_D^{13} = 1,4579. — *1-Bromheptin*, $C_7H_{11}Br$, Kp.$_{19}$ 64°, D.$^{17}_4$ 1,1969, n_D^{17} = 1,4694. — *1-Bromundecin*, $C_{11}H_{19}Br$, Kp.$_{16}$ 125°, D.$^{12}_4$ 1,1015, n_D^{12} = 1,4714. — *1-Brom-2-cyclo-hexylacetylen*, $C_8H_{11}Br$, Kp.$_{20}$ 83—84°, D.$^{12}_4$ 1,2989, n_D^{12} = 1,5124. — *1-Brom-3-phenylpropin*, C_9H_7Br, Kp.$_{15}$ 106—107°, D.$^{11,5}_4$ 1,377, $n_D^{11,5}$ = 1,5693. — *1-Brom-4-phenylbutin*, $C_{10}H_9Br$, Kp.$_7$ 110—111°, D.$^{11,5}_4$ 1,3354, $n_D^{11,5}$ = 1,5636. — *1-Brom-2-p-kresylacetylen*, C_9H_7OBr, Kp.$_6$ 93—94°, D.$^{13}_4$ 1,3326, n_D^{13} = 1,5985. — *1-Brom-2-as. m-xylylacetylen*, $C_{10}H_9Br$, Kp.$_6$ 100 bis 101°, D.$^{12}_4$ 1,2969, n_D^{12} = 1,5927. — *1-Brom-2-p-anisylacetylen*, C_9H_7OBr, Kp.$_{10}$ 122 bis 123°, D.$^{12}_4$ 1,352, n_D^{12} = 1,599. — *1-Brom-2-α-naphthylacetylen* konnte nicht rein isoliert werden, doch wurde seine B. durch Hydrolyse des Rohprod. mit konz. H_2SO_4 zu *α-Naphthylbrommethylketon* (Kp.$_{12}$ 225—230°) erwiesen. — Zur Darst. der 1-Jodacetylene ist obiges Verf. weniger geeignet, da das MgBr(CN) scheinbar eine stabile Verb. mit JCN bildet, so daß 2 Moll. des letzteren erforderlich wären. Gute Resultate erhält man nach dem Verf. von Bodroux (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1138 [1903]), wenn man in dieselben Organomagnesiumverbb. unter Eiskühlung eine äth. J-Lsg. (1 Mol.) einfließen läßt u. dann wie oben verfährt. Ausbeuten 69—76% an aliphat., 66—68% an aromat. Jodacetylenen. Letztere bräunen sich auch im Dunkeln. — *1-Jodpentin*, C_5H_7J, Kp.$_{23}$ 54°, D.$^{19}_4$ 1,6127, n_D^{19} = 1,5148. — *1-Jodheptin*, $C_7H_{11}J$, Kp.$_{17}$ 90—92°, D.$^{19}_4$ 1,4701, n_D^{19} = 1,5123. — *1-Jodundecin*, $C_{11}H_{19}J$, Kp.$_{14}$ 143°, D.$^{19}_4$ 1,2725, n_D^{19} = 1,4975. — *1-Jod-2-cyclo-hexylacetylen*, $C_8H_{11}J$, Kp.$_5$ 85—86°, Kp.$_{25}$ 125—126°, D.$^{11}_4$ 1,5779, n_D^{11} = 1,559. — *1-Jod-3-phenylpropin*, C_9H_7J, Kp.$_{19}$ 139 bis 140°, D.$^{11,5}_4$ 1,6397, $n_D^{11,5}$ = 1,6129. — *1-Jod-4-phenylbutin*, $C_{10}H_9J$, Kp.$_9$ 142 bis 143°, Kp.$_{28}$ 170—171°, D.$^{13}_4$ 1,5814, n_D^{13} = 1,601. — *1-Jod-2-p-kresylacetylen*, C_9H_7OJ, Kp.$_{14}$ 126—127°, D.$^{14}_4$ 1,6249, n_D^{14} = 1,6494. — *1-Jod-2-as. m-xylylacetylen*, $C_{10}H_9J$, Kp.$_5$ 122—123°, D.$^{13}_4$ 1,5657, n_D^{13} = 1,6396. — *1-Jod-2-α-naphthylacetylen* bildet sich ebenfalls, konnte aber nicht rein isoliert werden. — Wendet man bei obiger Synthese nur 0,5 Mol. J an u. kocht noch ca. 1 Stde., so erhält man mit vorzüglicher Ausbeute *disubstituierte Diacetylene*, indem die 1-Jodacetylene mit überschüssiger Organomagnesiumverb. reagieren:

$$R\cdot C\vdots C\cdot MgBr + R\cdot C\vdots CJ = R\cdot C\vdots C\cdot C\vdots C\cdot R + MgBrJ$$

Natürlich kann man die Verbb. auch aus den isolierten Jodacetylenen darstellen. — *Di-[as. m-xylyl]-diacetylen*, $C_{20}H_{18}$, Nadeln aus A.-Bzl., F. 138°; fällt alkoh. $HgCl_2$-

Lsg. Mol.-Refr. (in Bzl. bestimmt) = 101,10 statt 83,35. — *Di-[α-naphthyl]-diacetylen*, F. 171°, wl. in A., ll. in Bzl., Chlf.

Eigenschaften der 1-Halogenacetylene. Um die eingangs erwähnte B. von Ketenen zu erreichen, wurden die Halogenacetylene zuerst mit trockenen Metallhydroxyden in indifferenten Lösungsmm. gekocht, ohne daß eine Einw. zu bemerken war. Auch Leiten der Dämpfe über trockenes KOH bei 150—200° ließ die Verbb. im wesentlichen unverändert. Mit $Ca(OH)_2$ bei 300—320° wurde ein Teil zerstört, der Rest war intakt u. schien reiner zu sein als vorher. — Darauf wurde die Einw. von sd. alkoh. KOH untersucht. Nach Nef (Liebigs Ann. **308**. 314 [1899]) liefert 1-Brom-2-phenylacetylen damit hauptsächlich Phenylessigsäure u. wenig Phenylacetylen, entstanden durch Addition von C_2H_5OH einmal an die dreifache Bindung, das andere Mal an die Restaffinitäten des Br (darauf Abspaltung von $BrOC_2H_5$). Vff. fanden, daß aromat. 1-Bromacetylene hauptsächlich Säure u. wenig echtes Acetylen, aliphat., hydrocycl. u. fettaromat. 1-Bromacetylene dieselben Prodd. im umgekehrten Verhältnis u. alle 1-Jodacetylene ausschließlich echtes Acetylen liefern (nur Phenylpropin lagert sich in Phenylmethylacetylen um). Die Restaffinitäten des J sind so kräftig, daß sich an ihm allein der Additionsvorgang vollzieht. Bei den Br-Verbb. addiert sich ein um so größerer Teil C_2H_5OH an die dreifache Bindung, je mehr Affinität das in 2 haftende Radikal beansprucht. — Die Hydratisierung der 1-Halogenacetylene hat folgendes ergeben: 1. Die aromat. Verbb. liefern bei 6—8-std. Behandlung mit k. konz. H_2SO_4 + Eg. (1 : 1 Vol.) *Brom-* u. *Jodmethylketone*. Ausbeuten 60—70 (Br) u. 50—60% (J). Es wurden erhalten: *p-Kresyl-*, *as.m-Xylyl-* u. *p-Anisylbrommethylketon*, *p-Kresyl-* u. das noch unbekannte *as.m-Xylyljodmethylketon*, $C_{10}H_{11}OJ$, F. 32—33°, Kp.$_4$ 140—142°; *Semicarbazon*, sublimiert bei ca. 150°, F. ca. 160° (Zers.). Die aliphat. 1-Halogenacetylene werden von demselben Reagens nicht hydratisiert. — 2. Mit alkoh. $HgCl_2$-Lsg. geben die 1-Bromacetylene Ndd., die von sd. verd. HCl zerlegt werden, aber die Reingewinnung der Ketone ist schwierig. Besser gelingt dies mit dem Reagens von Denigès (50 g HgO, 200 g H_2SO_4, 1 l W.), wenn man das Bromacetylen in das sd. Reagens eintropfen läßt, noch $^1/_2$ Stde. kocht u. mit Dampf dest. Mit diesem Verf. werden auch die aliphat. Verbb. zu 80 bis 90% hydratisiert. Ausbeuten ca. 70%. Bisher unbekannt sind: *Pentylbrommethylketon*, $C_7H_{13}OBr$, Kp.$_{17}$ 95—97°, D.$^{12}_4$ 1,2507, n_D^{12} = 1,4653, stechend riechend, tränenreizend. *Semicarbazon*, F. 245—248° (Zers.). — *Nonylbrommethylketon*, $C_{11}H_{21}OBr$, Kp.$_{19}$ 147—150°, F. 25—26°. *Semicarbazon*, F. 235—238° (Zers.) — *cyclo-Hexylbrommethylketon*, $C_8H_{13}OBr$, Kp.$_{24}$ 124—125°, D.$^{12}_4$ 1,3616, n_D^{12} = 1,5072, stechend riechend, tränenreizend. *Semicarbazon*, F. 181—182° unter Sublimation. — *Benzylbrommethylketon*, C_9H_9OBr, F. 58°. *Semicarbazon*, F. 225—230° unter Sublimation. — Die 1-Jodacetylene liefern mit $HgCl_2$ unter Verdrängung des J durch Cl J-freie Ndd. u. aus diesen *Chlormethylketone*, wl. in Lg., dadurch rein isolierbar. Erhalten wurden: *as. m-Xylyl-*, *Benzyl-* u. das noch unbekannte *Nonylchlormethylketon*, $C_{11}H_{21}OCl$, F. 44—45°; *Semicarbazon*, F. 155—157° (Zers.). Durch das Reagens von Denigès werden die 1-Jodacetylene zwar glatt hydratisiert, aber gleichzeitig wird die Gruppe CH_2J zu CH_3 reduziert (zweifellos durch Hg^I-Salze). — Die 1-Halogenacetylene addieren leicht 1 Br_2 in k. Chlf., schwerer 1 J_2 in Ä. (Zimmertemp., dann kochen). Die J-Verbb. verlieren bei der Vakuumdest. kleine Mengen J. — *1,1,2-Trijodundecen-(1)*, $C_{11}H_{19}J_3$, Kp.$_3$ 168—173°. — *cyclo-Hexyljoddibromäthylen*, $C_8H_{11}Br_2J$, Kp.$_4$ 140—145°. — *Benzyljoddibromäthylen*, $C_9H_7Br_2J$, Kp.$_3$ 150—160°. — *p-Kresyltrijodäthylen*, $C_9H_7OJ_3$, F. 70—71°. — Mit Na in Ä. oder Bzl. wird das Halogen der 1-Halogenacetylene durch Na ersetzt. Die 1-Jodacetylene liefern mit Mg in Ä. (+ Spur J) Organomagnesiumverbb., nicht jedoch die 1-Bromacetylene.

Anhang: *Synthese einiger Nitrile u. Ketone der Acetylenreihe.* Vff. haben auf einige der vorst. benutzten Acetylene das Verf. von Grignard (C. r. d. l'Acad. des

sciences **152**. 388 [1911]) zur Synthese von Nitrilen u. Ketonen übertragen, das durch folgende Schemata gekennzeichnet ist:

$$1.\ RMgX + Cl\cdot CN \longrightarrow \begin{matrix}R\\Cl\end{matrix}\!>\!C:N\cdot MgX \xrightarrow{+W.} R\cdot CN + MgXCl$$

$$2.\ \begin{matrix}R\\Cl\end{matrix}\!>\!C:N\cdot MgX + R'MgX' \xrightarrow{-MgX'Cl}$$

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>\!C:N\cdot MgX \xrightarrow{+W.} \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>\!C:NH \longrightarrow \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>\!CO$$

Das Cl·CN wird nach MAUGUIN u. SIMON (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 383; C. **1919**. III. 861) dargestellt, aus der wss. Fl. durch Erwärmen auf 60—70° ausgetrieben, mit $CaCl_2$ getrocknet u. in gekühltem Ä. absorbiert. In diese Lsg. läßt man die Lsg. der Acetylen-Organomagnesiumverb. eintropfen u. zerlegt nach 12 Stdn. — *Nonylpropiolsäurenitril*, $C_{12}H_{19}N$, Kp.$_8$ 121—122°, D.$^{11,5}_4$ 0,8596, $n_D^{11,5}$ = 1,4631, stark riechend. Gibt mit H_2SO_4-Eg. das *Amid*, $C_{12}H_{21}ON_2$, perlmutterglänzende Blättchen, F. 78—79°; fällt $HgCl_2$ in A. — *cyclo-Hexylpropiolsäurenitril*, $C_9H_{11}N$, Kp.$_{21}$ 96°, D.$^{11}_4$ 0,9468, n_D^{11} = 1,4947, unangenehm riechend. *Amid*, $C_9H_{13}ON$, Nadeln, F. 103—104°; fällt $HgCl_2$ in A. — *Phenäthylpropiolsäurenitril*, $C_{11}H_9N$, Kp.$_9$ 125—126°, D.$^{11,5}_4$ 1,0103, $n_D^{11,5}$ = 1,5487, fade riechend. — *p-Kresylpropiolsäurenitril*, $C_{10}H_7ON$, Kp.$_{20}$ 127°, Nadeln, F. 44—45°, D.$^{46}_4$ 1,006, n_D^{46} = 1,5755. *Amid*, $C_{10}H_9O_2N$, Nadeln, F. 91°. — *as. m-Xylylpropiolsäurenitril*, $C_{11}H_9N$, Kp.$_{25}$ 140°, D.$^{11}_4$ 1,0059, n_D^{11} = 1,5910, unangenehm riechend. *Amid*, $C_{11}H_{11}ON$, Nadeln, F. 72°. — *α-Undecinylamylketon*, $C_{17}H_{30}O$. Man läßt Undecinyl-MgBr u. Cl·CN wie oben aufeinander wirken, dest. einen Teil des Ä. u. überschüssiges Cl·CN ab, gibt $C_5H_{11}MgBr$-Lsg. u. Toluol zu, dest. den Rest des Ä. ab, kocht 3 Stdn. u. zerlegt mit HCl. Gelbliche Fl., Kp.$_7$ 175—180°, D.$^{12}_4$ 0,8585, n_D^{12} = 1,4612. — *Di-α,α'-undecinylketon*, $C_{23}H_{38}O$. Man wendet gleich 3 Moll. Undecinyl-MgBr auf 1 Mol. Cl·CN an u. verfährt weiter wie oben. Gelbliche Fl., Kp.$_6$ 215—220°, F. 14°, D.$^{12}_4$ 0,8660, n_D^{12} = 1,4860 (starke Exaltation der Mol.-Refr.). (Ann. de Chimie [10] **5**. 5—36. Lyon, Univ.) LINDENB.

Erich Benary, *Berichtigung*. (Vgl. BENARY, MEYER u. CHARISIUS, S. 1643.) Das *Oxymethylenmethyläthylketon* besitzt nicht die l. c. angegebene, sondern folgende Formel: $CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3):CH\cdot OH$ (vgl. CLAISEN, LIEBIGS Ann. **278**. 270 [1894], ferner DIELS u. ILBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 160; C. **1916**. I. 287). Die Formeln der Derivv. sind entsprechend zu ändern. Dagegen ist die Formel des *Oxymethylenmethylpropylketons* richtig, da es mit NH_3 das *2-Propyl-5-butyrylpyridin* liefert (vgl. BENARY u. PSILLE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 828; C. **1924**. II. 45). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 600.) LINDENBAUM.

Eglantine Peytral, *Über die pyrogene Zersetzung des Äthylenoxyds und die mittlere Temperatur, bei welcher die Zersetzungsreaktionen stattfinden.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 562; C. **1925**. II. 462.) Die Dämpfe von *Äthylenoxyd* wurden in der früheren Weise durch ein auf 1150° erhitztes Pt-Rohr geleitet. Die geringe Menge wss. Kondensat enthielt Acetaldehyd. Das Gas (ca. 2500 ccm) bestand in Vol.-% aus 45,2 CO, 27,1 H, 16,4 CH_4, 4,6 C_2H_2, 6,7 C_4H_8 (Mittel aus zwei Verss.). Ferner fanden sich Spuren Äthylen u. Polybutene. Danach haben sich folgende Rkk. abgespielt:

$$1.\ 4\,\underset{\diagup\!\!\diagdown}{CH_2\cdot CH_2}{}_{O} = 4\,H\cdot CHO + C_4H_8 \qquad 2.\ \underset{\diagup\!\!\diagdown}{CH_2\cdot CH_2}{}_{O} = H_2O + C_2H_2$$

$$3.\ \underset{\diagup\!\!\diagdown}{CH_2\cdot CH_2}{}_{O} = CH_3\cdot CHO \qquad 4.\ CH_3\cdot CHO = CO + CH_4$$

$$5.\ H\cdot CHO = CO + H_2 \qquad 6.\ C_2H_2 + H_2 = C_2H_4$$

Die Rkk. 1 u. 3, bei denen der O doppelt gebunden am C bleibt, sind die Hauptrkk. Vom Äthylenoxyd werden ca. 54% nach 1, 36% nach 3, der Rest nach 2 zers. 4 u. 5 sind die sekundären Hauptrkk., 6 ist ganz untergeordneter Natur. — Die Gase ver-

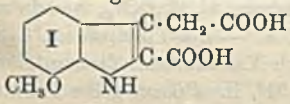
lassen das Rohr mit einer Temp. von ca. 1200°. Eine Berechnung, die hier nicht wiedergegeben werden kann, hat zu dem Resultat geführt, daß die Dämpfe des Äthylenoxyds bei einer mittleren Temp. von ca. 571° zur Zers. gelangen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 206—14.) Lindenbaum.

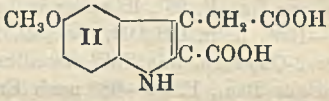
Eglantine Peytral, *Über die Art der plötzlichen pyrogenen Zersetzung des Zimtaldehyds bei hoher Temperatur.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Arbeitsweise war die übliche. Da sich hier jedoch Kohle oder hochkondensierte kohlige Prodd. bilden, die das Rohr verstopfen würden, so müssen die Dämpfe das Rohr schneller als sonst passieren. 11,51 g *Zimtaldehyd* wurden in 5 Min. durchgeleitet u. lieferten 1100 ccm = 1,31 g Gas u. 9,53 g fl. Kondensat; der Rest ist von den schwarzen Dämpfen mitgerissen worden. Das Gas bestand in Vol.-% aus 73,0 CO, 9,0 H, 3,1 C_6H_6, 3,6 C_2H_4, 8,7 C_2H_2, 2,6 CH_4. Aus der Fl. wurden außer unverändertem Zimtaldehyd C_6H_6, Styrol (Hauptprod.) u. etwas Distyrol isoliert. Danach haben sich folgende Rkk. abgespielt:

1. $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHO = CO + C_6H_5 \cdot CH : CH_2$ (primäre Hauptrk.)
2. $C_6H_5 \cdot CH : CH_2 = C_2H_2 + C_6H_6$ (sekundäre Hauptrk.)

Zum Teil hat sich Styrol polymerisiert, C_2H_2 zu C_2H_4 hydriert. Ca. 27% Zimtaldehyd sind nach 1 zers. worden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 214—16.) Lb.

William Henry Perkin, jr. und **Leon Rubenstein**, *3,4- und 2,5-Dimethoxyphenylhydrazin.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **127**. 1158. 2275; C. **1925**. II. 1981. **1926**. I. 907.) Versucht wurde, Dimethoxyderivv. des Indols u. Tetrahydrocarbazols herzustellen, um auf diesem Wege Aufschlüsse über die Stellung der Methoxyle im Brucin zu erhalten. 3,4-Dimethoxyanilin gibt diazotiert *3,4-Dimethoxybenzoldiazoniumchlorid*, hieraus mit Ammoniumsulfit *3,4-Dimethoxydiazobenzolsulfosaures NH_4* u. durch Red. mit Zn *3,4-Dimethoxyphenylhydrazinsulfonat* u. schließlich *3,4-Dimethoxyphenylhydrazin.* Brenztraubensäureäthylester-3,4-dimethoxyphenylhydrazon gibt in sehr schlechten Ausbeuten mit alkoh. HCl *5,6-Dimethoxyindol-2-carbonsäure.* Analog wie oben entsteht aus 2,5-Dimethoxyanilin *2,5-Dimethoxyphenylhydrazin.* Ferner wurden aus o- u. p-Methoxyphenylhydrazin mit α-Ketoglutarsäure u. alkoh. HCl *2-Carboxy-7-methoxyindol-3-essigsäure* (I) u. *2-Carboxy-5-methoxyindol-3-essigsäure* (II) erhalten. 6,7-Dimethoxytetrahydrocarbazol u. 5,6-Dimethoxyindol-2-carbonsäure geben in Eg. gel. mit HNO_3 Färbungen, welche der bekannten Brucinrk. ähnlich sind, was für die o-Stellung der Brucinmethoxyle spricht.





Versuche. 3,4-Dimethoxyanilinhydrochlorid gibt in Eg. mit Methylnitrit bei 10—15° diazotiert 3,4-Dimethoxybenzoldiazoniumchlorid, welches sofort bei 0° mit ammoniakal. Ammoniumsulfit umgesetzt wird. *3,4-Dimethoxydiazobenzolsulfosaures-NH_4*, $C_8H_{13}O_5N_3S$. In Eg. mit Zn reduziert entsteht hieraus *3,4-Dimethoxyphenylhydrazinsulfosaures-NH_4*, $C_8H_{15}O_5N_3S$. Mit alkoh. HCl über das Hydrochlorid *3,4-Dimethoxyphenylhydrazin*, F. 81° (schnelle Zers. an der Luft). *Hydrochlorid*, $C_8H_{13}O_2N_2Cl$, aus A. F. 162° (Zers.). 3,4-Dimethoxyphenylhydrazin kondensiert sich mit cyclo-Hexanon zum Hydrazon u. dieses liefert mit alkoh. HCl *6,7-Dimethoxytetrahydrocarbazol*, $C_{14}H_{17}O_2N$, aus verd. A. F. 98°. 3,4-Dimethoxyphenylhydrazin gibt mit Brenztraubensäureäthylester kondensiert u. das Hydrazon mit alkoh. HCl verkocht. *5,6-Dimethoxyindol-2-carbonsäureäthylester*, $C_{13}H_{15}O_4N$, aus A. F. 172°. 2,5-Dimethoxyanilinhydrochlorid liefert in Eg. mit Methylnitrit diazotiert u. das Diazoniumsalz mit ammoniakal. Ammoniumsulfit umgesetzt *2,5-Dimethoxydiazobenzolsulfosaures-NH_4*, $C_8H_{13}O_5N_3S$. Mit Zn reduziert hieraus *2,5-Dimethoxyphenylhydrazinsulfosaures-NH_4*, $C_8H_{15}O_5N_3S$ u. weiter mit HCl *2,5-Dimethoxyphenylhydrazin*, F. 84°. *Hydrochlorid*, $C_8H_{13}O_2N_2Cl$, Verfärbung oberhalb 250°. o-Methoxyphenylhydrazin

kondensiert sich mit α-Ketoglutarsäure zum Methoxyphenylhydrazon vom F. 168° (Zers.) u. dieses liefert mit alkoh. HCl *2-Carboäthoxy-7-methoxyindol-3-essigsäureäthylester*, $C_{16}H_{19}O_5N$, aus A. F. 106°, Kp.$_{11}$ 245—255°. Mit NaOH verseift *2-Carboxy-7-methoxyindol-3-essigsäure*, $C_{12}H_{11}O_5N$ (I), aus A. F. 253° (Zers.). Analog liefert p-Methoxyphenylhydrazin u. α-Ketoglutarsäure *2-Carboxy-5-methoxyindol-3-essigsäure*, $C_{12}H_{11}O_5N$ (II), aus A. F. 265°. (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 357—62. Oxford, Dyson Perrins Lab.) TAUBE.

K. v. Auwers und **P. Strödter**, *Vermischte Beobachtungen über Indazolderivate.* 1. Während die Diazoverbb. von o-Aminoketonen, $C_6H_4(NH_2)(CO \cdot R)$, von Na_2SO_3 bei R = Alkyl glatt in 3-Alkylindazole übergeführt werden, erhielt v. AUWERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 1265 [1896]) bei R = C_6H_5 hauptsächlich 2-Oxy-3-phenylindazol, das einerseits von sd. Laugen in 3-Oxy-2-phenylindazol umgelagert (vgl. v. AUWERS u. HÜTTENES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 1113; C. **1922**. III. 264), andererseits glatt zu 3-Phenylindazol reduziert werden konnte. Letzteres trat in zwei Formen auf. Um zu erfahren, ob diese Erscheinungen Ausnahmefälle darstellen, haben Vff. dieselben Verss. auf das *2-Amino-4'-methyl-* u. *2-Amino-4'-methoxybenzophenon* übertragen. Auch hier entstehen die *2-Oxy-3-arylindazole*, die wie die Phenylverb. zersetzlich u. sauer sind, beim Erhitzen über den F. in N u. *p-Methyl-* bezw. *p-Methoxybenzophenon* zerfallen, von sd. Laugen in *3-Oxy-2-arylindazole* umgelagert u. von $SnCl_2$ zu *3-Arylindazolen* reduziert werden. Letztere konnten zwar nicht in zwei Formen gefaßt werden, doch ist die Existenz solcher wahrscheinlich, da die FF. auch nach häufigem Umkrystallisieren mehr oder weniger unscharf bleiben.

Versuche. *2-Oxy-3-p-tolylindazol*, $C_{14}H_{12}ON_2$. Aminomethylbenzophenon wird mit konz. HCl bis zur Lsg. verrieben, der darauf ausfallende Brei des Hydrochlorids mit etwas W. verdünnt, diazotiert u. die Lsg. unter Kühlung in Na_2SO_3-Lsg. eingetropft. Der Nd. wird abgepreßt, im Vakuum getrocknet u. aus Bzl. umkrystallisiert (nur kurz kochen!). Prismen, F. 119° unter Gasentw., ll. in A., Ä., Eg., Laugen, zl. in h. Bzl., wl. in h. W. u. Schwerbzn., auch rein nicht sehr lange haltbar. — *3-Oxy-2-p-tolylindazol*, $C_{14}H_{12}ON_2$. Man leitet durch die Lsg. des vorigen in 2%ig. NaOH Dampf, bis kein Öl (p-Tolylphenylketon, F. 59°) mehr übergeht, u. säuert die alkal. Lsg. an. Nadeln aus A., F. 215° (Zers.) nach Bräunung von ca. 190° an, ll. in h. A., swl. in Bzl., h. W., fast unl. in Ä. H_2SO_4-Lsg. gelb. — *Acetylderiv.*, $C_{16}H_{14}O_2N_2$, Nadelrosetten aus Lg., F. 98°, ll. außer in Lg. — *Benzoylderiv.*, $C_{21}H_{16}O_2N_2$, Nadeln aus A., F. 154—155°, ll. in CH_3OH, Bzl., zl. in A., wl. in Ä. — *3-p-Tolylindazol*, $C_{14}H_{12}N_2$. Aus der 2-Oxyverb. mit $SnCl_2$ in alkoh. HCl. Nach Vakuumdest. diamantglänzende Prismen aus Bzn., F. 97—98° nach Erweichen bei 91°, ll. *Pikrat*, gelbe Prismen aus A., F. 147—148°. — *Acetylderiv.*, $C_{16}H_{14}ON_2$, Nadeln aus Lg., F. 79,5—80,5°, ll. — *2-Oxy-3-p-anisylindazol*, $C_{14}H_{12}O_2N_2$. Darst. analog. Reinigung aus verd. NaOH + Essigsäure, da beim Umkrystallisieren Zers. eintritt. F. 132° unter Gasentw., ll. in A., Ä., Laugen, wl. in Bzl., Bzn. — *3-Oxy-2-p-anisylindazol*, $C_{14}H_{12}O_2N_2$. Darst. wie oben. Das Destillat liefert p-Methoxybenzophenon (F. 61°). Nadeln u. Blättchen aus verd. A., F. unscharf 163° (Zers.) nach Dunkelfärbung bei 153°. Mit Chlorkalk in A. Gelbfärbung. H_2SO_4-Lsg. orangegelb. — *Acetylderiv.*, $C_{16}H_{14}O_3N_2$, Krystalle aus Schwerbzn., F. 110°, ll. in A., Bzl., zl. in Ä., Bzn. — *Benzoylderiv.*, $C_{21}H_{16}O_3N_2$, Spieße aus verd. A., F. 139,5—140°, ll. in Bzl., zl. in A., wl. in Ä. — *3-p-Anisylindazol*, $C_{14}H_{12}ON_2$. Da das Rohprod. auch nach Dest. (Kp.$_{10}$ ca. 205°) nicht krystallisiert, wird es in das Acetylderiv. übergeführt u. dieses mit alkoh. KOH verseift. Warzen aus Schwerbzn., Nadeln aus viel W., F. 110—111°, ll. *Pikrat*, gelbe Blättchen aus A., F. 147—148° wie das Pikrat des 3-p-Tolylindazols. Da das Gemisch keine F.-Depression zeigt, sind beide offenbar isomorph. — *Acetylderiv.*, $C_{16}H_{14}O_2N_2$, Nadeln aus CH_3OH, F. 105—106°, ll. in Ä., Eg. Bzl. wl. in A., CH_3OH.

2. Nach PAAL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. 959 [1891]) soll *2-Phenylindazol* bei

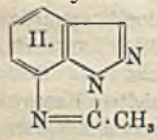
der Red. mit Na u. A. nicht mehr als 2 H unter B. des 1,3-Dihydroderiv. aufnehmen. Vff. erhielten jedoch bei mehreren Verss. *N-[o-Aminobenzyl]-anilin*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$, F. 87° (Diacetylderiv., F. 121—122°; Dibenzoylderiv., F. 208°). Andere Verss. lieferten hingegen Verbb. mit den unscharfen FF. 153 u. 136°, die nach Analysen u. Eigenschaften — abgesehen vom F., den PAAL zu 98° angibt — nicht ganz reines *1,3-Dihydro-2-phenylindazol* waren, auch bei kurzem Erwärmen an der Luft wieder in 2-Phenylindazol übergingen. Es handelt sich offenbar in allen drei Fällen um verschiedene Reinheitsgrade derselben Verb. Überraschend ist die Leichtigkeit, mit welcher der sonst so widerstandsfähige Pyrazolring des 2-Phenylindazols bei energ. Red. aufgespalten wird, u. deren Gegenstück die von PAAL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 48 [1894]) ausgeführte oxydative Aufspaltung zu Azobenzol-o-carbonsäure bildet. Dies abweichende Verh. ist so zu erklären, daß das C_6H_5 einen großen Teil der Valenz des 2-N-Atoms beansprucht u. dadurch die Festigkeit des Ringes schwächt.

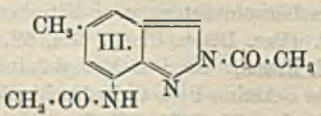
3. Indazol-1-carbonsäureester zerfallen beim Erhitzen in CO_2 u. ein Gemisch von 1- u. 2-Alkylindazolen (v. AUWERS u. SCHAICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 1747; C. **1921**. III. 1240; die Ester sind hier noch als 2-Derivv. bezeichnet). Um zu prüfen, ob ein umfangreicher negativer Substituent in 3 den Rk.-Verlauf beeinflußt, wurden einige *Indazol-1,3-dicarbonsäureester* untersucht, die aus Indazol-3-carbonsäuremethylester (jedoch nicht aus der freien Säure) durch Kochen mit Chlorameisensäureestern erhältlich sind. Bei ihrer Spaltung entstehen ausschließlich *1-Alkylderivv.* Das CO_2CH_3 verhindert also den Übertritt des Alkyls zum 2-N-Atom, während 3-Phenylindazol-1-carbonsäureester 1- u. 2-Alkylderivv. liefern (v. AUWERS u. HÜTTENES, l. c.). Diesen Befunden entspricht die Allylierung. Während aus Indazol nur 2-Deriv., aus 3-Phenylindazol 1- u. 2-Deriv. entstehen (l. c.), liefert der Indazol-3-carbonsäureester nur 1-Deriv., allerdings bei etwas höherer Temp. Ebenso erhält man mit o-Nitrobenzoylchlorid nur ein 1-Deriv.

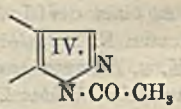
Versuche. *Indazol-1,3-dicarbonsäuredimethylester*, $C_{11}H_{10}O_4N_2$, Schüppchen aus Bzl. + PAe., F. 174—175° unter Gasentw., zl. in h. Bzl., Aceton, wl. in A., Bzn. Wird von KOH in k. Aceton zu Indazol-3-carbonsäuremethylester verseift. Gibt bei Dest. unter 12 mm *1-Methylindazol-3-carbonsäuremethylester*, aus Bzn., F. 77—78°. — *Indazol-1,3-dicarbonsäure-1-äthyl-3-methylester*, $C_{12}H_{12}O_4N_2$, gelbliche Kryställchen aus CH_3OH, F. 116°, Kp.$_{13}$ 218° ohne Zers., ll. in h. Bzl., zl. in h. A., sd. Bzn. Gibt bei Dest. unter at-Druck unter teilweiser Verharzung ein Öl u. dieses mit alkoh. KOH die mit A. + H_2SO_4 wieder völlig veresterbare, also vom 2-Isomeren freie *1-Äthylindazol-3-carbonsäure*, F. 159°. — *1-Allylindazol-3-carbonsäure*, $C_{11}H_{10}O_2N_2$. Aus Indazol-3-carbonsäuremethylester u. Allylbromid (Rohr, 120—130°, 6 Stdn.), Rohprod. verseifen. Säure erstarrt sehr langsam, ist völlig veresterbar. F. roh ca. 147°. Krystallmehl aus Bzl., Spieße aus W., ll. in A., Eg., zl. in Ä. — *1-[o-Nitrobenzoyl]-indazol-3-carbonsäureäthylester*, $C_{17}H_{13}O_5N_3$. Durch Erhitzen der Komponenten ohne Lösungsm. Nach Auskochen mit CH_3OH Säulen aus Bzl., F. 182—183°, ll. in Aceton, Chlf., zl. in h. Bzl., swl. in A., Ä. Wird von HCl in Ä. nicht angegriffen (1-Deriv.). — Aus dem Ag-Salz des Indazolcarbonsäureesters u. o-Nitrobenzoylchlorid entsteht eine Verb. vom F. 132,5—133,5°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 529—38.) LINDENBAUM.

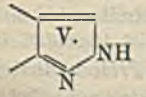
K. v. Auwers und **E. Frese**, *Über 5-Methyl-7-aminoindazol und 2-Methyl-7(4)-aminobenzimidazol.* Aus o-Amino-Py-tetrahydrochinaldin erhielten BAMBERGER u. WULZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. 2051 [1891]) mit acetylierenden Agenzien eine tricycl. Anhydrobase. Vff. haben untersucht, ob sich in der Indazolreihe eine analoge Base vom Typus II. synthetisieren läßt. Sie gingen aus vom *5-Methyl-7-aminoindazol* (I). Mit sd. Acetanhydrid (10 Stdn.) liefert dasselbe ein *Triacetylderiv.*, auf dem Wasserbad (1/2 Stde.), mit Acetylchlorid in Pyridin + Ä. oder auch bei Umsetzung seines Ag-Salzes mit Acetylchlorid in Ä. bei —10° ein *Diacetylderiv.* vom F. ca. 151°, das sich bei der Vakuumdest. in ein *Isomeres* vom F. 126° umwandelt.

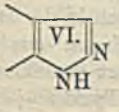
Die Verb. vom F. 151° wird zu einem *Monoacetylderiv.* vom F. 135° verseift, wenn man sie mit konz. HCl über Nacht stehen läßt oder in die äth. Suspension HCl einleitet oder in die h. alkoh. Lsg. $^1/_{10}$-n. NaOH tropfen läßt. Dasselbe Monoacetylderiv. entsteht aus I u. k. Acetanhydrid ($^1/_2$ Stde.). Da es sich nicht mit p-Nitrobenzaldehyd kondensiert, so befindet sich das Acetyl am NH_2 des Benzolkerns. Als seine Bzl.-Lsg. zufällig auf freier Flamme gekocht wurde, erfolgte Umlagerung in ein *Isomeres* vom F. 199°, welches später auch durch eintägiges Kochen von I mit Eg. erhalten wurde. Nachdem dieses einmal vorlag, konnte das Isomere vom F. 135° nicht wiedergewonnen werden. Es gelang auf keine Weise, das Acetylderiv. vom F. 199° in eine Anhydrobase überzuführen. Aus dem Ausbleiben dieses Ringschlusses Folgerungen bzgl. der Konst. der verschiedenen Acetylderivv. ziehen zu wollen, würde zu falschen Schlüssen führen, denn dieselbe ergibt sich einwandfrei aus den Beobachtungen, die zur Aufklärung der Isomerie der Acylindazole geführt haben (vgl. v. AUWERS, S. 665). Danach besitzt das labile Diacetylderiv. vom F. 151° Formel III., das Isomere Formel IV., durchaus im Einklang mit ihrem verschiedenen Verh. gegen HCl in Ä., von welchem Agens III. verseift, IV. nicht angegriffen wird. Daraus ergeben sich auch ungezwungen die Formeln der Monoacetylderivv. Der labilen Verb. vom F. 135° kommt Formel V., der anderen Formel VI. zu. Weshalb Verbb. vom Typus V. in solche vom Typus VI. überzugehen suchen, wurde l. c. begründet. Daß VI. (in Pyridin) bezw. sein Ag-Salz mit Acetylchlorid III. liefern, entspricht sonstigen Beobachtungen. Auffallend ist, daß VI. auch bei kurzem Kochen mit Acetanhydrid, wobei sonst die stabilen 1-Derivv. entstehen, in III. übergeht, u. auf den durch den Substituenten in 7 verursachten erschwerten Übertritt des Acetyls von 2 nach 1 zurückzuführen. — Ganz ähnliche Verhältnisse finden sich bei den *Benzoylderivv.* von I. Hier wurde nur e i n Monoderiv. beobachtet. Eine Anhydrobase konnte auf keine Weise gewonnen werden. Bemerkenswert ist die mehr oder weniger gelbe Farbe von III. u. dem entsprechenden Benzoylderiv. (vgl. dazu v. AUWERS u. ALLARDT, LIEBIGS Ann. **438**. 15; C. **1924**. II. 970). — Zur Prüfung der Frage, ob die Abneigung zur B. von Anhydrobasen bei ähnlichen Körperklassen wiederkehrt, wurden das *2-Methyl-7(4)-aminobenzimidazol* (VII. oder VIII.) u. sein *Acetylderiv.* untersucht. Auch hier waren alle Ringschlußverss. erfolglos. Ebensowenig wurde aus *vic. Triaminobenzol* mit sd. Eg. oder Acetanhydrid eine Anhydrobase von gewünschter Konst. erhalten. — Daß o-Diamine mit sd. Eg. Anhydrobasen, mit Acetanhydrid Diacetylderivv. liefern sollten, trifft nicht allgemein zu. Bei längerer Einw. erhält man auch mit Acetanhydrid mehr oder weniger Anhydrobasen. — Veranlaßt durch die Arbeit von LINDEMANN u. MÜHLHAUS (S. 947) haben Vff. noch versucht, an I mittels der *Chloracetylderivv.* einen Sechsring anzugliedern, jedoch ebenfalls ohne Erfolg. — Zusammenfassend scheint man folgern zu dürfen, daß das starre System des Indazols, Benzimidazols u. Carbazols die Angliederung eines Fünfrings nicht gestattet, wohl aber in gewissen Fällen die eines biegsameren hydrierten Sechsrings. Ebenso ist im Tetrahydrochinaldin die hydrierte Hälfte beweglicher als die andere zu denken.

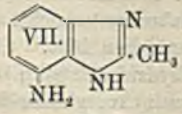


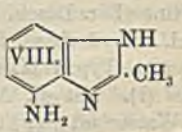












5-Methyl-7-aminoindazol (I). Die Darst. nach GABRIEL u. STELZNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 303 [1896]) wurde verbessert. — *1-Acetyl-5-methyl-7-diacetamino-*

indazol, $C_{14}H_{15}O_3N_3$, Nädelchen aus CH_3OH, F. 147,5—148,5°, ll. in Ä., Bzl., wl. in PAe. — *2-Acetyl-5-methyl-7-acetaminoindazol*, $C_{12}H_{13}O_2N_3$ (III.), gelbliche Nadeln aus CH_3OH + h. W. oder Bzn., F. 149—150° oder 152—153° (je nach Art des Erhitzens), ll. in CH_3OH, Eg., zl. in A., Bzl., fast unl. in Ä., l. in konz. HCl, fällt mit W., soweit nicht verseift, wieder aus. — *1-Acetyl-5-methyl-7-acetaminoindazol*, $C_{12}H_{13}O_2N_3$ (IV.), nach 5 Min. langem Kochen von III. im Vakuum Kp.$_{18}$ ca. 250°, Nadeln aus verd. A., F. 126—127°, ll. in A., Eg., Bzl., wl. in Ä., Bzn. Entsteht auch durch eintägiges Kochen von I mit 4 Teilen Acetanhydrid + 1 Teil Eg. — *Labiles 5-Methyl-7-acetaminoindazol*, $C_{10}H_{11}ON_3$ (V.), Nadeln u. Plättchen aus W. oder Bzl., F. 135°, ll. in A., Ä., fast unl. in PAe., l. in verd. HCl, unl. in Laugen. — *Stabiles 5-Methyl-7-acetaminoindazol*, $C_{10}H_{11}ON_3$ (VI.), Nädelchen aus Xylol, F. 199°, Kp.$_{13}$ 250° ohne Zers., zl. in A., Eg., wl. in Toluol, Xylol, swl. in Bzl., unl. in Ä., l. in verd. Säuren. *Pikrat*, Spieße aus A., F. 167—168°. — *5-Methyl-7-[p-nitrobenzalamino]-indazol*, $C_{15}H_{12}O_2N_4$. Aus I u. p-Nitrobenzaldehyd in sd. A. Orangefarbige Nadeln aus wss. Aceton, F. 247—248°, meist wl. — *Acetylderiv.*, $C_{17}H_{14}O_3N_4$, goldgelbe Nädelchen aus Pyridin, F. unscharf 232—234°, swl. oder unl. Es gelang nicht, auschließlich den Aldehydrest abzuspalten. — *2-Benzoyl-5-methyl-7-benzaminoindazol.* Darst. mittels Pyridin. Gelbe Nädelchen aus Aceton oder Schwerbzn., F. 186—187°, meist wl. (GABRIEL u. STELZNER). — *1-Benzoyl-5-methyl-7-benzaminoindazol*, $C_{22}H_{17}O_2N_3$. Durch Erhitzen des vorigen im Vakuum, dann Dest. Kp.$_{16}$ ca. 245°. Kleine Rhomben aus A., F. 139—140°, ll. in Aceton, Bzl., Eg., zl. in A., Ä., wl. in Bzn. Wird von HCl-Gas in Ä. nicht angegriffen. — *5-Methyl-7-benzaminoindazol*, $C_{15}H_{13}ON_3$ (analog VI.). Aus dem 2-Benzoylderiv. mit HCl-Gas in Ä., einigen Tropfen HCl in h. Eg. oder besser wenig $^1/_{10}$-n. NaOH in k. A., nach letzterem Verf. auch aus dem 1-Benzoylderiv. Nadelbüschel aus hochsd. Lg., F. 164 bis 165°, ll. in A., Aceton, Eg., wl. in Ä., Bzl., Lg., unl. in Säuren u. Laugen. Dest. im Vakuum fast unzers. Gibt bei der Benzoylierung das hochschm. Dibenzoylderiv. *Hydrochlorid*, F. 199—202°. *Pikrat*, Nadeln aus A., F. 189°. — *5-Methyl-7-indazylharnstoff*, $C_9H_{10}ON_4$. Aus I u. Harnstoff bei 145° ($^3/_4$ Stde.). Mikrokrystallin. Pulver aus A., F. 216—218° (Bad 210°) unter NH_3-Entw., zl. in Eg., wl. in A., Aceton, unl. in Ä., Bzl., l. in starker HCl, mit W. fällbar. — *5-Methyl-7-aminoindazol-1-carbonsäureäthylester*, $C_{11}H_{13}O_2N_3$. Aus dem entsprechenden NO_2-Deriv. (vgl. unten) mit Al-Amalgam in h. A. Flocken aus verd. HCl + NH_4OH, schm. bei üblichem Erhitzen nicht bei 300°, wohl aber bei Eintauchen in ein Bad von 235°. — *5-Methyl-7-chloracetaminoindazol*, $C_{10}H_{10}ON_3Cl$. Aus I u. Chloracetylchlorid in sd. Ä. + geglühtem K_2CO_3, äth. Lsg. teilweise eindunsten, ausgeschiedenes Salz mit A. u. W. zerlegen. Nadeln aus verd. A. oder Bzl., F. 168°, ll. in A., Eg., Aceton, wl. in Bzl., swl. in Ä., Schwerbzn., zugleich sauer u. schwach bas. — *5-Methyl-N-chloracetyl-7-chloracetaminoindazol*, $C_{12}H_{11}O_2N_3Cl_2$. Durch weiteres Eindampfen obiger äth. Lsg. Seidige Nadeln aus A., F. 146—147°, ll. in Aceton, Bzl., wl. in A., unl. in Bzn., Säuren u. Basen. Wird von wss.-alkoh. NaOH erst zum vorigen, dann zu I verseift.

Um vielleicht zu einem nur im Pyrazolring benzoylierten Aminoindazol zu gelangen, gingen Vff. vom *5-Methyl-7-nitroindazol* aus. Die Benzoylierung desselben ist schwierig, da einerseits das 2-Benzoylderiv. ungewöhnlich leicht verseift wird, andererseits das NO_2 die Wanderung des Benzoyls von 2 nach 1 hemmt. Schließlich wurde das *2-Benzoyl-5-methyl-7-nitroindazol*, $C_{15}H_{11}O_3N_3$, nach dem etwas abgeänderten Pyridinverf. erhalten. Gelbe Stäbchen aus Aceton, F. 200—201° (vorerhitztes Bad), wl. in Aceton, Eg., Bzl., swl. in A., unl. in Ä., Bzn. Wird von HCl-Gas in Bzl. sofort verseift. — *1-Benzoyl-5-methyl-7-nitroindazol*, $C_{15}H_{11}O_3N_3$. Aus dem vorigen in sd. Nitrobenzol (2 Stdn.). Blättchen aus Bzl. + PAe., dann verd. CH_3OH, F. 151—152°, ll. in Ä., Aceton, Eg., Bzl., zl. in A., unl. in Bzn. Wird von HCl-Gas in Ä. oder konz. HCl in sd. A. nicht, wohl aber von alkoh. NaOH verseift. Red. mit Al-Amalgam in A. ergab nichts Brauchbares. — *5-Methyl-7-nitroindazol-1-carbonsäureäthylester*, $C_{11}H_{11}O_4N_3$.

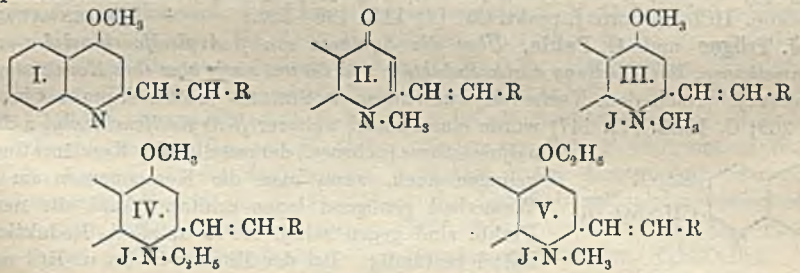
Mit sd. Chlorameisenester (6—7 Stdn.). Gelbe Nadeln aus wss. Aceton oder CH_3OH, F. 143—145°, meist wl. — *N-Chloracetyl-o-aminophenol*, $C_8H_8O_2NCl$. Zur wss. Lsg. von o-Aminophenolhydrochlorid gibt man 2-n. NaOH u. läßt Chloracetylchlorid eintropfen (stets alkal. Rk.!). Aus Bzl. wurden zuerst Nädelchen, F. 113,5—114,5°, später schillernde Blättchen oder stumpfe Nadeln, F. 137—138°, erhalten. Letztere stellen die stabile Form dar, in welche die andere beim Umkrystallisieren aus A. oder CH_3OH, aber auch aus Bzl. bei Impfen mit der hochschm. Form, übergeht. Ll. in Aceton, Eg., zl. in A., CH_3OH, zwl. in Bzl., unl. in Bzn. Geht mit w. NaOH glatt über in *Phenmorpholon*, aus A., F. 169°. — *N-Chloracetyl-o-amino-s. m-xylenol*, $C_{10}H_{12}O_2NCl$, Nädelchen aus verd. CH_3OH, F. 145—146°. — *5,7-Dimethylphenmorpholon*, $C_{10}H_{11}O_2N$. Aus dem vorigen mit k. verd. NaOH. Nädelchen aus CH_3OH, F. 203—204°, ll. in Aceton, Eg., wl. in A., Bzl., unl. in Ä., Bzn. — *2,6-Dinitroanilin*. Durch Einleiten von NH_3 in die sd. alkoh. Lsg. von 2,6-Dinitrochlorbenzol (6—8 Stdn.). — *2-Methyl-7(4)-nitrobenzimidazol*. Aus dem vorigen nach Borsche (Liebigs Ann. **379**. 162 [1911]). — *2-Methyl-7(4)-aminobenzimidazolhydrochlorid*, $C_8H_9N_3,HCl$ (nach VII. oder VIII.). Aus dem vorigen mit $SnCl_2$ u. HCl über das Sn-Salz. Nadelbüschel aus A., F. über 290°, ll. in W., wl. in A. [Salkowski hat ein Salz der Zus. $C_8H_9N_3,2HCl + 1^1/_2H_2O$ beschrieben.] — *vic. Triaminobenzoldihydrochlorid*, $C_6H_9N_3,2HCl$. Aus 2,6-Dinitroanilin mit $SnCl_2$ u. HCl über das Sn-Salz. Aus verd. HCl, F. über 300°. — *vic. Triacetaminobenzol*, $C_{12}H_{15}O_3N_3$. Aus dem vorigen wie üblich. Nadeln aus A., F. 252—254°, ll. in h. W., wl. in k. W., A., fast unl. in Ä., Bzl. — *2-Methyl-7(4)-acetaminobenzimidazol*, $C_{10}H_{11}ON_3 + 2H_2O$ (Salkowski). 1. Aus dem vorigen mit sd. Eg. 2. Aus dem vorvorigen mit sd. Eg. + Na-Acetat (6 Stdn.) oder mit sd. Acetanhydrid (8 Stdn.). 3. Durch Acetylieren obiger Stammsubstanz. Nädelchen aus W., F. 97—98° (h. Bad), bei weiterem Erhitzen H_2O-Abgabe, Wiedererstarren u. zweiter F. 200—202°, ll. in A., verd. Säuren u. Laugen, wl. in Bzl., im Vakuum unzers. destillierbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 539—55. Marburg, Univ.) Lindenbaum.

James Ernest Humphries, *Kondensationen an der aktiven Methylgruppe heterocyclischer Basen*. 4,4'-Tetramethyldiaminobenzhydrol kondensiert sich bei Ggw. von Eg. mit Chinaldin u. α-Picolin zu den Verbb. $C_9H_6N\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_4\cdot N[CH_3]_2)_2$ u. $C_5H_4N\cdot CH_2CH(C_6H_4\cdot N[CH_3]_2)_2$. Leichter als die Basen selbst reagieren ihre Jodmethylate. Die Verbb. ähneln den Leukobasen der Triphenylmethanfarbstoffe u. lassen sich mit PbO_2 zu roten Farbstoffen oxydieren. Die quaternären Salze der Basen reagieren mit p-Nitrophenylnitrosamin u. geben Phenylhydrazone $C_9H_6N(CH_3J)\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$.

Versuche. I. Kondensationen mit 4,4'-Tetramethyldiaminobenzhydrol: aus Chinaldin *Verb.* $C_{27}H_{29}N_3$, aus Ä. F. 131°, durch Oxydation mit PbO_2, ein roter amorpher Farbstoff, *Oxalat*, $C_{30}H_{32}O_6N_3$ (1 Mol. auf $1^1/_2$ Moll. Oxalsäure). Der Farbstoff färbt Seide violett, die Pseudobase $C_9H_6N\cdot CH:C(C_6H_4N\cdot[CH_3]_2)_2$ ist braun. Aus p-Toluchinaldin *Verb.* $C_{28}H_{31}N_3$, F. 152°. Aus α-Picolin *Verb.* $C_{23}H_{27}N_3$, F. 187.° Aus p-Toluchinaldinjodmethylat *Verb.* $C_{29}H_{34}N_3J$, F. 160° (Zers.). II. Kondensationen mit p-Nitrophenylnitrosamin. Aus p-Toluchinaldinjodmethylat *2-Formyl-6-methylchinolinjodmethylat-p-nitrophenylhydrazon*, $C_{18}H_{17}O_2N_4J$, aus Methylalkohol F. 244°. Aus Chinaldinjodmethylat *Verb.* $C_{17}H_{15}O_2N_4J$, rote Nadeln vom F. 250°. Aus Chinaldinjodäthylat *Verb.* $C_{18}H_{17}O_2N_4J$, rote Nadeln vom F. 262°. Aus α-Picolinjodmethylat *Verb.* $C_{13}H_{13}O_2N_4J$, gelbe Nadeln vom F. 260°. Mit Benzoldiazoniumsulfat liefert p-Toluchinaldinjodmethylat in alkoh. Lsg. *p-Toluchinaldinjodmethylatperjodid*, $C_{12}H_{14}NJ_3$, F. 133°. (Die Verb. entsteht auch aus dem Jodmethylat u. J in Eg.) (Journ. Chem. Soc. London **1926**. 374 bis 376. Aberdeen, Univ.) Taube.

J. Tröger und **E. Dunker**, *Über die Kondensation von γ-Methoxychinaldin mit aromatischen Aldehyden*. (Vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] **109**. 88; C. **1925**. I. 1313.)

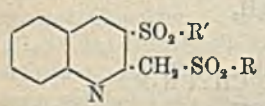
Es hat sich gezeigt, daß die l. c. beschriebenen, unter Druck dargestellten Kondensationsprodd. aus *γ-Methoxychinaldin* u. Benzaldehyd bezw. Anisaldehyd nicht die angegebene Formel I. besitzen, sondern die isomeren *N-Methylchinaldone* (II.) sind. Es ist also Wanderung des CH_3 vom O zum N eingetreten. Die Verbb. I. entstehen aber, wenn man bei tieferer Temp. u. unter vermindertem Druck arbeitet. Als Kondensationsmittel ist $KHSO_4$ dem $ZnCl_2$ vorzuziehen. Bei Verss. mit o- u. m-Methoxybenzaldehyd wurde allerdings auch unter Minderdruck gelegentlich Chinaldonumlagerung festgestellt. Mit Piperonal erhielten Vff. sowohl nach dem Verf. von Späth u. Brunner (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 1243; C. **1924**. II. 2044) als nach ihrem Vakuumverf. das *Dehydrocusparin*. Während das daraus gewonnene Cusparin genannten Autoren bei der OCH_3-Best. richtige Werte für $2OCH_3$ geliefert hatte, haben Vff. in mehreren Fällen festgestellt, daß das γ-ständige OCH_3 nicht nach Zeisel, sondern erst nach Herzig-Meyer aufgefunden wird, daß somit im Verlaufe der Best. Wanderung des CH_3 vom O zum N eintritt. — Um die Chinaldonumlagerung experimentell zu beweisen, wurden von den beiden Verbb. I. u. II. aus Anisaldehyd die Jodmethylate u. Jodäthylate dargestellt. Erstere sind ident. (III.), letztere verschieden (IV. u. V.). Mit feuchtem Ag_2O werden III. u. IV. in I., V. in II. zurückverwandelt; die beiden ersten Rkk. sind auffallend, da die Umsetzung von Alkoxychinolinjodalkylaten mit Ag_2O im allgemeinen zu Chinaldonen führt. — Gleichzeitig mit diesen Verss. gedachten Vff., die Frage nach der Konst. des Alkaloids Cusparein, das neben dem Cusparin u. Galipin in der Angosturarinde vorkommt u. wahrscheinlich ein Chinaldinderiv. der Formel $C_{17}H_{13}N(OCH_3)_2$ ist, zu lösen. Indessen hat sich keine der unten beschriebenen Verbb. dieser Zus. als ident. mit dem Cusparein erwiesen.



p-Methoxybenzyliden-γ-methoxychinaldin, $C_{19}H_{17}O_2N$ (nach I.). Aus den Komponenten mit $ZnCl_2$, besser $KHSO_4$ oder ohne Zusatz (125°, 20 mm, $1^1/_2$ Stdn.), in h. alkoh. HCl lösen, ausgeschiedenes Salz mit w. NH_4OH zerlegen. Blaßgelbe Blättchen aus A., F. 144°. Nach Zeisel ist nur 1 OCH_3 nachweisbar. *Hydrochlorid*, $C_{19}H_{18}O_2NCl + 2\,H_2O$, gelbe Nadeln aus alkoh. HCl. — *Jodmethylat*, $C_{20}H_{20}O_2NJ$ (nach III.). Darst. in CH_3OH (Druckflasche, 100°, 4 Stdn.). Gelbe Nadeln, F. 168° (Zers.), ident. mit dem l. c. beschriebenen Prod. — *Jodäthylat*, $C_{21}H_{22}O_2NJ$ (nach IV.). Darst. analog. Goldgelbe Nadeln, F. 246° nach Sintern bei 236°. — *p-Methoxybenzyliden-N-methyl-Py-γ-ketodihydrochinaldin*, $C_{19}H_{17}O_2N$ (nach II.). Darst. besser wie l. c. mit $KHSO_4$ (Rohr, 185—190°, 2 Stdn.). Weiter wie oben. Nach Lösen in viel A. u. Einengen hellgelbe, silberglänzende Blättchen, F. 283°. Nach Zeisel ist nur 1 CH_3 nachweisbar. Mol.-Gew.-Best. in Phenol gab richtige Werte. Entsteht auch durch Einleiten von CH_3J-Dampf in geschm. I. Gibt ebenfalls das oben beschriebene Jodmethylat. — *Äthyljodidadditionsprod.*, $C_{21}H_{22}O_2NJ$ (nach V.). Darst. wie oben (8 Stdn.). Gelbe Krystalle aus A., F. 219°. — Um die Frage zu entscheiden, ob in I. u. II. möglicherweise cis-trans-Isomere vorliegen, wurden beide an der äußeren Doppelbindung hydriert. Da hierbei verschiedene Verbb. entstehen, so ist diese Annahme widerlegt. — *p-Methoxybenzyl-γ-methoxychinaldin*, $C_{19}H_{19}O_2N$. Aus I. in

verd. Essigsäure (+ Pd-Tierkohle), mit Soda fällen. Krystalle, F. 92°. *Hydrochlorid*, $C_{19}H_{20}O_2NCl + 1^1/_2 H_2O$, blaßgelbe Nadeln. — *p-Methoxybenzyl-N-methyl-Py-γ-ketodihydrochinaldin*, $C_{19}H_{19}O_2N$. Ebenso in Eg., mit KOH fällen. Nädelchen aus A., F. 214°. *Hydrochlorid*, Nadeln, F. 197°. — *Benzyliden-γ-methoxychinaldin*, $C_{18}H_{15}ON$ (nach I.), Nädelchen aus A., F. 142°. Das OCH_3 ist nach ZEISEL nicht nachweisbar. *Hydrochlorid*, gelbe Nädelchen. Die l. c. unter gleichem Namen beschriebene Verb. ist *Benzyliden-N-methyl-Py-γ-ketodihydrochinaldin*. — *o-Methoxybenzyliden-γ-methoxychinaldin*, $C_{19}H_{17}O_2N$ (nach I.). Temp. bei der Darst. bis 165°. Gelbe Nadeln aus A., F. 130°. *Hydrochlorid*, citronengelbe Nadeln, F. 191°. *Pikrat*, gelbe Nädelchen, F. 208°. — *o-Methoxybenzyl-γ-methoxychinaldin*, $C_{19}H_{19}O_2N$, Krystalle aus verd. A., F. 108°. *Pikrat*, $C_{25}H_{22}O_9N_4$, gelbe Nadeln, F. 176°. — *o-Methoxybenzyliden-N-methyl-Py-γ-ketodihydrochinaldin*, $C_{19}H_{17}O_2N$ (nach II.). Entstand gelegentlich unter denselben Bedingungen wie I. Mkr. schwefelgelbe Krystalle aus A., F. 268°. *Hydrochlorid*, gelbe Nädelchen. — *m-Methoxybenzyliden-γ-methoxychinaldin*, $C_{19}H_{17}O_2N$ (nach I.). Nicht ganz rein schon früher erhalten (l. c.). Die letzten Spuren Zn wurden mit H_2S in essigsaurer Lsg. entfernt. Gelbliche Rhomben aus A., F. 134,5°. *Hydrochlorid*, hellcitronengelbe Nädelchen, F. 207°. — Beim Arbeiten mit $KHSO_4$ wurde gelegentlich ein Prod. vom F. 231° (gelbliche Nädelchen) erhalten, zweifellos das isomere II. — *m-Methoxybenzyl-γ-methoxychinaldin*, $C_{19}H_{19}O_2N$, Drusen, F. 49°. *Chloroplatinat*, $(C_{19}H_{20}O_2N)_2PtCl_6$, gelbe Prismen aus alkoh. HCl. *Pikrat*, $C_{25}H_{22}O_9N_4$, gelbe Nadeln, F. 154°. — *3',4'-Dimethoxybenzylidenchinaldin*, $C_{19}H_{17}O_2N$. Aus Chinaldin u. Veratrumaldehyd nach dem Vakuumverf. (+ $KHSO_4$). Krystalle aus A., F. 109—110°. *Hydrochlorid*, rote Krystalle. — *3',4'-Dimethoxybenzylchinaldin*, $C_{19}H_{19}O_2N$, Drusen, F. 52°. *Chlorplatinat*, $(C_{19}H_{20}O_2N)_2PtCl_6$ orangefarbige Blätter aus alkoh. HCl. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **112**. 196—220.) LINDENBAUM.

J. Tröger und **G. Pahle**, *Über die Synthese von β-Arylsulfonchinolyl-α-arylsulfonmethanen, ihre Spaltung durch Reduktion und Säure, sowie über ihre Konstitutionsbestimmung.* Nach dem Verf. von TRÖGER u. v. SEELEN (Journ. f. prakt. Ch. [2] **105**. 208; C. **1923**. III. 147) wurde eine Anzahl weiterer *β-Arylsulfonchinolyl-α-arylsulfonmethane* (nebenst.) dargestellt. Die Kondensationen gelingen auch, wenn man die Komponenten im sd. Wasserbad genügend lange erhitzt. Auch die neuen Verbb. sind gegen schm. KOH u. alkal. Reduktionsmittel beständig. Bei der Einw. von Sn u. HCl nach TRÖGER u. BROHM (S. 673) werden beide Sulfonreste als Thiophenole abgespalten. Es ist nicht gelungen, durch schwächere Red. die Abspaltung nur eines Restes zu erreichen, so daß man zur Ortsbest. von R u. R' nach wie vor auf das Säureverf. (TRÖGER u. v. SEELEN) angewiesen ist. Vff. benutzen jetzt rauchende an Stelle von konz. HCl. — Weiter wurde bewiesen, daß bei der reduktiven Spaltung nicht nur, wie bisher angenommen, *Py-Tetrahydrochinaldin*, sondern auch *Bz-Tetrahydrochinaldin* entsteht, daß Chinaldin demnach von Sn u. HCl in derselben Weise hydriert wird wie mit Ni unter Druck (vgl. v. BRAUN, GMELIN u. SCHULTHEISS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 1338; C. **1923**. III. 307). Zur Trennung der Isomeren haben sich Vff. auch des Benzoylierungsverf. genannter Autoren bedient. Das in der Literatur als Py-Tetrahydrochinaldin beschriebene Prod. ist also ein Gemisch beider Verbb.



Versuche. Die Gewinnung der Ausgangsmaterialien geschah in der früheren Weise. Bei der Bromierung der Arylsulfonacetone, $R \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, entstehen manchmal *Arylsulfondibromacetone*, $R \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CHBr_2$, die aber zur Umsetzung mit Arylsulfinat ohne weiteres geeignet sind, da nur das eine Br durch SO_2R, das andere durch H ersetzt wird. In den *Arylsulfonbromacetonen*, $R \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2Br$, läßt sich das Br zwar leicht gegen Cl oder J, nicht aber gegen andere Reste austauschen; entweder erfolgt keine Rk. oder Spaltung, z. B. mit NaOH oder Na_2CO_3 in $R \cdot SO_2 \cdot CH_2$

u. Glykolsäure. — *p-Toluolsulfonchloraceton*, $C_{10}H_{11}O_3ClS$. Aus der Br-Verb. in h. A. durch Schütteln mit AgCl. Blättchen, F. 140°. — *p-Toluolsulfonjodaceton*, $C_{10}H_{11}O_3JS$, Nadeln, F. 102°, l. in w. Eg. — *o-Anisolsulfonbromaceton*, $C_{10}H_{11}O_4BrS$. Aus o-Anisolsulfonaceton (TRÖGER u. BECK, Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 293 [1913]) mit Br in k. Bzl. Prismen aus A., F. 115°, l. in A., Essigester, unl. in W., Ä. — *o-Anisolsulfon-p-toluolsulfonaceton*, $C_{17}H_{18}O_6S_2$. Aus dem vorigen u. Na-p-Toluolsulfinat oder aus p-Toluolsulfonbromaceton u. o-Anisolsulfinat in sd. A. Blättchen aus A., F. 177°, swl. in k. W., A. — *Phenylhydrazon*, $C_{23}H_{24}O_5N_2S_2$, gelbe Rhomboeder aus A., F. 113°, wl. in A., ll. in Eg. — *β-o-Anisolsulfonchinolyl-α-p-toluolsulfonmethan*, $C_{24}H_{21}O_5NS_2$. Aus dem vorigen Keton u. o-Aminobenzaldehyd (Rohr, 160°, 1 Stde.). Mkr. hexagonale Krystalle aus A., F. 208°, unl. in W., Säuren, l. in h. A., Eg. Liefert mit rauchender HCl (Rohr, 210—220°, 4 Stdn.) *β-o-Anisolsulfonchinaldin* (TRÖGER u. BROHM), mit Sn u. HCl *o-Methoxythiophenol* + *p-Thiokresol* u. *Tetrahydrochinaldin*. — *p-Anisolsulfonbromaceton*, $C_{10}H_{11}O_4BrS$, Nadelbüschel, F. 104°. — *p-Anisolsulfon-p-toluolsulfonaceton*, $C_{17}H_{18}O_6S_2$, Rhomboeder, F. 140°. — *β-p-Anisolsulfonchinolyl-α-p-toluolsulfonmethan*, $C_{24}H_{21}O_5NS_2$. Aus dem vorigen (150°, 2 Stdn.). Mkr. graugrüne Würfelchen, F. 187°. — *o-Phenetolsulfonbromaceton*, $C_{11}H_{13}O_4BrS$. Aus o-Phenetolsulfonaceton (TRÖGER u. BROHM) wie oben. Krystallbüschel aus A., F. 125°, l. in A., Eg., unl. in W., Ä. — *o-Phenetolsulfon-p-toluolsulfonaceton*, $C_{18}H_{20}O_6S_2$, Prismen aus A., F. 144°, swl. in k. A., unl. in W., Ä. — *Phenylhydrazon*, $C_{24}H_{26}O_5N_2S_2$, gelbes Pulver, F. 80°, ll. in Bzl., Chlf., wl. in A., unl. in W., Ä. — *β-o-Phenetolsulfonchinolyl-α-p-toluolsulfonmethan*, $C_{25}H_{23}O_5NS_2$. Aus dem vorigen Keton (150°, 20 Min.). Mkr. graugrüne Rhomboeder aus A., F. 194°, ll. in Eg., l. in A., unl. in W. Säurespaltung: *β-o-Phenetolsulfonchinaldin* (TRÖGER u. BROHM). Reduzierende Spaltung: *o-Äthoxythiophenol* + p-Thiokresol. — *p-Phenetolsulfonbromaceton*, $C_{11}H_{13}O_4BrS$. Aus p-Phenetolsulfonaceton (TRÖGER u. BECK) in Eg. Nadeln, F. 108°, l. in A., Eg., unl. in W., Ä. — *p-Phenetolsulfon-p-toluolsulfonaceton*, $C_{18}H_{20}O_6S_2$, Rhomboeder, F. 116°. — *β-p-Phenetolsulfonchinolyl-α-p-toluolsulfonmethan*, $C_{25}H_{23}O_5NS_2$. Aus dem vorigen (130°, 1/2 Stde.). Graue Blättchen, F. 182.° — *o-Anisolsulfondibromaceton*, $C_{10}H_{10}O_4Br_2S$. Durch Bromieren in k. Eg., mit W. fällen. Nadeln aus Bzl., F. 160°, unl. in W., Ä., l. in A., Eg. — *Di-o-anisolsulfonaceton*, $C_{17}H_{18}O_7S_2$. Aus dem vorigen oder obiger Monobromverb. Nadeln aus A., F. 165°. — *β-o-Anisolsulfonchinolyl-α-o-anisolsulfonmethan*, $C_{24}H_{21}O_6NS_2$. Aus dem vorigen (180°, 2 Stdn.). Würfel aus Eg., F. 188°. Red. liefert o-Methoxythiophenol. — *p-Brombenzolsulfonaceton*, $C_9H_9O_3BrS$. Aus Chloraceton u. Na-p-Brombenzolsulfinat in verd. A. (Wasserbad, 3/4 Stdn.). Blättchen oder Prismen aus A. oder Eg., F. 103°. — *p-Brombenzolsulfonbromaceton*, $C_9H_8O_3Br_2S$, Krystallbüschel aus A., F. 150°. — *Di-p-brombenzolsulfonaceton*, $C_{15}H_{12}O_5Br_2S_2$, Blättchen aus A., F. 195°. — *β-p-Brombenzolsulfonchinolyl-α-p-brombenzolsulfonmethan*, $C_{22}H_{15}O_4NBr_2S_2$. Aus dem vorigen (Rohr, sd. Wasserbad, 3 Tage). Würfel, F. 132°. Red. liefert *p-Bromthiophenol*. — *p-Brombenzolsulfon-o-anisolsulfonaceton*, $C_{16}H_{15}O_6BrS_2$, Blättchen aus A., F. 160°. — *β-p-Brombenzolsulfonchinolyl-α-o-anisolsulfonmethan*, $C_{23}H_{18}O_5NBrS_2$. Aus dem vorigen (sd. Wasserbad, 2 Tage). Nadeln, F. 191°. Säurespaltung liefert *β-p-Brombenzolsulfonchinaldin*, F. 167° (nachst. Ref.). — *p-Brombenzolsulfon-p-toluolsulfonaceton*, $C_{16}H_{15}O_5BrS_2$, Blättchen aus A., F. 163°, wl. in A. — *β-p-Brombenzolsulfonchinolyl-α-p-toluolsulfonmethan*, $C_{23}H_{18}O_4NBrS_2$. Aus dem vorigen (150°, 25 Min.). Krystallsand, F. 193°. Säurespaltung wie vorstehend. — *p-Brombenzolsulfon-β-naphthalinsulfonaceton*, $C_{19}H_{15}O_5BrS_2$, Krystallkrusten aus A., F. 165°. — *β-p-Brombenzolsulfonchinolyl-α-β-naphthalinsulfonmethan*, $C_{26}H_{18}O_4NBrS_2$. Aus dem vorigen (200°, 2 Stdn.). Graugrünes Pulver, F. 195°, unl. in A., Eg., Chlf., Bzl., l. in Anilin. Säurespaltung wie vorsteh. — Aus den bisherigen Verss. scheint hervorzugehen, daß bei ungleichen Radikalen R u. R′ der schwerere Rest in die β-Stellung wandert. — Das bei den reduzierenden Spaltungen erhaltene Tetrahydrochinaldin-

hydrochlorid wurde benzoyliert, der im Benzolkern hydrierte Anteil mit Dampf abgeblasen u. in äth. Lsg. übergeführt in *Bz-Tetrahydrochinaldinhydrochlorid*, F. 164°. Das *Benzoylderiv. des Py-Tetrahydrochinaldins* zeigte F. 117° u. lieferte bei der Verseifung *Py-Tetrahydrochinaldinhydrochlorid*, F. 191°. Der von v. BRAUN u. Mitarbeitern angegebene F. 128—130° muß auf einem Irrtum beruhen. Auch der F. 191° ist auffallend, da das Gemisch beider Salze bei 195—196° schm. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **112**. 221—42.) LINDENBAUM.

J. Tröger und **A. Ungar**, *Über die Reduktion von β-arylsulfonierten Chinolinderivaten.* Vorliegende Arbeit bringt weitere Beiträge zu der von TRÖGER u. Mitarbeitern (S. 673, 938 u. vorst. Ref.) untersuchten reduzierenden Spaltung der α-substituierten *β-Arylsulfonchinoline.* Dabei hat sich von neuem gezeigt, daß die gute Beschaffenheit des Sn von ausschlaggebender Bedeutung ist. — *β-Arylsulfonchinaldine* werden ohne Ausnahme in der von TRÖGER u. BROHM (S. 673) mitgeteilten Weise gespalten. — Tritt an Stelle des α-ständigen CH_3 eine ungesätt. Seitenkette, so erhält man bei der Red. ein Tetrahydrochinolin mit gesätt. Seitenkette. Man kann auch stufenweise vorgehen, indem man erst die ungesätt. Seitenkette hydriert u. dann die reduzierende Spaltung vornimmt. — Die aus den β-Arylsulfonchinaldinen hervorgehenden *Chinophthalone* verlieren bei der Red. auch den Phthalsäurerest. — α-Ständiges NH_2 oder $N(Alk)_2$ wird abgespalten, nicht aber OH. Allerdings konnten bisher nur sehr kleine Mengen *Dihydrocarbostyril* mit einiger Sicherheit erkannt werden. Zum Vergleich ausgeführte Verss. mit Carbostyril selbst ergaben, daß dieses weder von sauren Reduktionsmitteln noch elektrolyt. hydriert wird. Wahrscheinlich hängt diese Erscheinung mit der Tautomerie des Carbostyrils zusammen. — Von neuem wurde festgestellt, daß das aus der reduzierenden Spaltung hervorgehende Tetrahydrochinaldin ein Gemisch von Py- u. Bz-Tetrahydroverb. ist (vorst. Ref.). In einem einzigen Falle wurde aus unbekannten Ursachen ein mit Dampf flüchtiges, festes, bei 58° schm., hygroskop. Prod. erhalten, dessen F. mit dem des α-Methylindols übereinstimmt, dessen Analyse aber ein Dekahydrochinaldin vermuten läßt. Letzteres ist in der Literatur allerdings als widerlich riechende Fl. beschrieben. Da die Substanz nie wieder erhalten wurde, konnte ihre Natur nicht ermittelt werden. — *Jodalkylate* von β-Arylsulfonchinaldinen u. β-Arylsulfon-α-aminochinolinen liefern bei der Red. *N-Alkyl-Py-tetrahydrochinaldine* u. *N-Alkyl-Py-tetrahydrochinoline.* Eine Hydrierung im Benzolkern tritt hier nicht ein, da die Red. offenbar am N beginnt, u. ein hydrierter Pyridinkern auf die weitere Hydrierung des Benzolkerns ster. hindernd wirkt.

Versuche. Der Red. wurden zunächst die von TRÖGER u. MENZEL (Journ. f. prakt. Ch. [2] **103**. 188; C. **1922**. I. 1239) dargestellten *β-Benzol-, β-p-Toluol-, β-p-Chlorbenzolsulfonchinaldine* u. das unten beschriebene *β-p-Brombenzolsulfonchinaldin* unter gleichen Bedingungen unterworfen u. das abgespaltene Thiophenol als Disulfid quantitativ bestimmt. Es zeigte sich, daß die Ausbeute an Disulfid mit dem Gewicht der SO_2R-Gruppe steigt. Bei genügender Dauer u. Wirksamkeit des Sn erfolgt aber die Spaltung immer fast quantitativ. — *β-p-Brombenzolsulfonchinaldin*, $C_{16}H_{12}O_2NBrS$. Aus p-Brombenzolsulfonaceton u. o-Aminobenzaldehyd in sd. A. + etwas NaOH (3—4 Stdn.). Rhomb. Säulen aus verd. A., F. 168°. — *β-p-Brombenzolsulfonchinophthalon*, $C_{24}H_{14}O_4NBrS$. Aus dem vorigen mit Phthalsäureanhydrid u. $ZnCl_2$ (150—160°, 2 Stdn.). Gelbe Blätter aus A. Liefert bei der Red. Tetrahydrochinaldin. Was hierbei aus dem Phthalsäurerest wird, konnte nicht ermittelt werden. — *α-Propenyl-β-p-brombenzolsulfonchinolin*, $C_{18}H_{14}O_2NBrS$. Aus dem vorvorigen mit Paraldehyd u. $ZnCl_2$ (160°, 2 Stdn.). Reinigung über das *Hydrochlorid* (F. 132°). Prismen aus A., F. 173°. — *α-Propenyl-β-p-toluolsulfonchinolin* wurde schon von TRÖGER u. MENZEL als Äthylidenderiv. des betreffenden Chinaldins beschrieben. — Die beiden ungesätt. Verbb. liefern bei der Red. *Tetrahydro-α-propyl-*

chinolin, dessen Hydrochlorid (F. 216°) sehr zerfließlich ist. Die Zerlegung der Base erfolgte durch Benzoylierung. *Benzoylderiv. des Py-Tetrahydro-α-propylchinolins*, $C_{19}H_{21}ON$, Nadeln aus A., F. 97°. *Bz-Tetrahydro-α-propylchinolinhydrochlorid*, zers. sich bei ca. 100°, wurde in sehr geringer Menge erhalten. — *α-Propyl-β-p-toluolsulfonchinolin*, $C_{19}H_{19}O_2NS$. Durch Hydrierung obiger Propenylverb. in A. (+ Pd-Tierkohle) unter geringem Überdruck. Amorph, hoher F., l. in A., Ä. Das Hydrochlorid wird von W. hydrolysiert. Red. liefert Tetrahydro-α-propylchinolin. — *β-p-Brombenzolsulfonchinaldinjodmethylat*, $C_{17}H_{15}O_2NBrJS$. Aus den Komponenten in CH_3OH (100°, 4 Stdn.). Gelbe Nadeln, F. 157°. Gibt bei der Red. *N-Methyl-Py-tetrahydrochinaldin* (Pikrat, F. 178°). — Bei der Red. der *β-p-Toluol-*, *β-p-Chlorbenzol-*, *β-p-Brombenzol-* u. *β-β-Naphthalinsulfon-α-aminochinoline* (Darst. nach TRÖGER, KÖPPEN-KASTROP u. MEINECKE, Journ. f. prakt. Ch. [2] **104**. 335. **106**. 203; C. **1923**. I. 846. **1924**. I. 1526) ergab sich wieder, daß die Spaltung um so leichter erfolgt, je schwerer die SO_2R-Gruppe ist. Man erhält reines *Py-Tetrahydrochinolin* (Hydrochlorid, F. 180°; Chloroplatinat, F. 203°), frei von Bz-Isomerem, wie die Benzoylierung gezeigt hat. — *α-Amino-β-p-toluolsulfonchinolinjodmethylat*, $C_{17}H_{17}O_2N_2JS$. Darst. wie oben. Gelbe Nadeln, F. 185°, ll. in A., wl. in W. — *α-Amino-β-p-brombenzolsulfonchinolinjodmethylat*, $C_{16}H_{14}O_2N_2BrJS$, gelbe Nadeln, F. 192°. — Beide Jodmethylate liefern bei der Red. *N-Methyl-Py-tetrahydrochinolin* (Hydrochlorid, F. 100°; Chloroplatinat, F. 177°). — *α-Amino-β-p-toluolsulfonchinolinjodäthylat*, $C_{18}H_{19}O_2N_2JS$, gelbbraune Nadeln, F. 194°. — *α-Amino-β-p-brombenzolsulfonchinolinjodäthylat*, $C_{17}H_{16}O_2N_2BrJS$, gelbe Prismen, F. 204°. — Beide Jodäthylate liefern bei der Red. *N-Äthyl-Py-tetrahydrochinolin*. — *α-Dimethylamino-β-p-toluolsulfonchinolin*, $C_{18}H_{18}O_2N_2S$. Aus der betreffenden α-Aminoverb. mit CH_3J u. $NaOCH_3$ (100°, 8 Stdn.). Gelbe Prismen aus A., F. 132°. — *α-Dibenzylamino-β-p-toluolsulfonchinolin*, $C_{30}H_{26}O_2N_2S$. Mit Benzylchlorid u. $NaOC_2H_5$ (100°, 12 Stdn.). Gelbliche Nadeln, F. 164°. — Die letzten beiden Verbb. geben bei der Red. Py-Tetrahydrochinolin. — *β-p-Toluol-* u. *β-p-Brombenzolsulfoncarbostyril* (Darst. l. c.) werden wegen ihrer Schwerlöslichkeit in HCl besser mit Zn-Staub in Eg. + HCl reduziert. Nach dem Abblasen des Thiophenols wird alkal. gemacht, Lsg. u. getrockneter Nd. für sich mit Ä. extrahiert. Der Ä.-Rückstand liefert aus HCl, dann A.-Ä. wenig Blättchen, F. 161°, wahrscheinlich *Dihydrocarbostyril* (F. 163°). (Journ. f. prakt. Ch. [2] **112**. 243—67. Braunschweig, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

W. Rodionow, *Über den Wert der Alkylester der aromatischen Sulfosäuren für die Alkylierung organischer Verbindungen.* Vf. hat gefunden, daß das *Methyl-p-toluolsulfonat des Dimethylanilins*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (I), das aus den Komponenten leicht erhältlich ist u. bereits im D. R. P. 112 177 kurz erwähnt wird, ein vorzügliches Methylierungsmittel ist, u. zwar besonders für Verbb., die außer OH auch die Gruppe > NR enthalten (viele Alkaloide), da es diese im Gegensatz zu den üblichen Alkylierungsmitteln intakt läßt. I gleicht darin dem Trimethylphenylammoniumchlorid (D. R. P. 247 180), besitzt aber vor diesem den Vorzug leichterer Gewinnbarkeit. Der notwendige *p-Toluolsulfonsäuremethylester* (II) wird durch Eintropfen von 30%ig. NaOH in das Gemisch von p-Toluolsulfochlorid u. CH_3OH bis zur alkal. Rk. bei nicht über 30° dargestellt (vgl. auch FÖLDI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 1836; C. **1920**. III. 915). — Die methylierende Wrkg. von I beruht auf seiner Spaltung in alkal. Medium in die Ammoniumbase $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$, das eigentliche methylierende Agens, u. Toluolsulfonat. Es war daher erwünscht, letzteres wieder in Toluolsulfochlorid überzuführen, was mittels Chlorsulfonsäure befriedigend gelang: $R \cdot SO_2 \cdot ONa + Cl \cdot SO_3H = R \cdot SO_2Cl + NaHSO_4$. Das Verf. arbeitet demnach nur mit den billigen Materialien CH_3OH u. $ClSO_3H$. — Man kann auch vorteilhaft I durch das *Methylbenzolsulfonat des Dimethylanilins* ersetzen, weil Toluol mit $ClSO_3H$ ein Gemisch von Isomeren, Bzl. aber nur ein Prod. liefert. — Das CH_3 u. C_2H_5 gleich-

zeitig enthaltende *Äthyl-p-toluolsulfonat des Dimethylanilins*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2(C_2H_5) \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, scheint im allgemeinen wesentlich äthylierend zu wirken, doch läßt sich durch geeignete Wahl der Temp. auch eine methylierende Wrkg. erzielen. — Im Anschluß an diese Unterss. wurde II auf zahlreiche heterocycl. Basen (Alkaloide, Pyrazolone, Purinderivv.) zur Einw. gebracht. In manchen Fällen wurden meist quantitativ die quartären Additionsprodd. erhalten, in anderen erfolgte Methylierung. Ein interessantes Ergebnis lieferte das Kotarnin. Man erhält das nicht krystallisierende *Methyl-p-toluolsulfonat des Methylkotarnins*, $C_6H(>O_2CH_2)(OCH_3)(CHO) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, dessen Konst. durch Überführung in Kotarnon bewiesen wurde. Mit KJ setzt sich dasselbe glatt zum *Methylkotarninjodmethylat* um. Diese indirekte Darst. eines Jodmethylats gelang auch in anderen Fällen u. ist der direkten häufig vorzuziehen, weil sie sich in wss. Lsg. vollzieht u. das teure CH_3J entbehrlich macht. — Die aromat. Sulfonsäureester setzen sich ferner nach der allgemeinen Gleichung $Ar \cdot SO_3Alk + MeX = Ar \cdot SO_3Me + AlkX$ mit Alkalihalogeniden, -nitriten u. -cyaniden zu *Alkylhalogeniden, Nitroparaffinen* u. *aliphat. Nitrilen* mit meist recht guten Ausbeuten um. Wahrscheinlich sind sie noch zu vielen anderen Synthesen verwendbar.

Versuche. (Mit zahlreichen Mitarbeitern.) *Methyl-p-toluolsulfonat des Dimethylanilins* (I). Aus molekularen Mengen der Komponenten durch vorsichtiges Erwärmen. Ausbeute quantitativ. Schuppen aus A., F. 160—161°, fast unl. in Bzl., swl. in Ä., l. in h. A., W. — *Benzolsulfochlorid.* Durch Eintragen von Na-Benzolsulfonat in $ClSO_3H$ (50—55°, 20 Min.), dann in Eiswasser. — Analog wird *p-Toluolsulfochlorid* dargestellt. Ausbeuten ca. 65%. — *Benzolsulfonsäuremethylester.* Zur Lsg. von Benzolsulfochlorid in CH_3OH gibt man bei 20—25° 38%ig. NaOH bis zur alkal. Rk. (Phenolphthalein). Ausbeute ca. 80%. — *Methylbenzolsulfonat des Dimethylanilins*, $C_{15}H_{19}O_3NS$. Darst. wie für I. Aus A., F. 180—181°, sonst wie I. — *Kodein.* Man gibt das vorige zu einer $NaOC_2H_5$-Lsg., filtriert vom Na-Benzolsulfonat, fügt zur Lsg. der Ammoniumbase eine alkoh. Morphinlsg. hinzu, kocht ca. 1 Stde., säuert mit Essigsäure an, bläst das Dimethylanilin mit Dampf ab u. fällt mit NaOH. Ausbeute 84—85%. — *Äthyl-p-toluolsulfonat des Dimethylanilins.* Aus den Komponenten bei 120°, bis eine Probe beim Abkühlen krystallisiert (40—60 Min.). Ausbeute fast quantitativ. Nadeln u. Platten beim Verdunsten der alkoh. Lsg., F. 48 bis 49°, fast unl. in Ä., Bzl., ll. in A., CH_3OH. — *Phenetol.* Man bereitet aus dem vorigen wie oben die Ammoniumbase, gibt Phenol zu u. erhitzt am absteigenden Kühler in ca. 7 Stdn. bis auf 178—179°. — *Dionin + Kodein.* Ebenso aus Morphin. Man dest. ab bis zur Temp. 105—110°, erhitzt bei dieser 4 Stdn. u. verfährt weiter wie oben für Kodein. F. des Gemisches 70—75°. — *α-Methylmorphimethin.* Aus Kodein u. II in sd. W. (15 Min.), mit konz. NaOH fällen. Ausbeute 88,4%. — *Methyl-p-toluolsulfonat*, $C_{27}H_{33}O_6NS$. Aus dem vorigen u. II in sd. CH_3OH (½ Stde.), mit Ä. fällen. Krystalle, F. 250—251° (Zers.), ll. in W., A., swl. in Chlf., unl. in Ä., Bzl. Wird von h. verd. NaOH in das *β-Isomere*, Prismen aus A. oder W., F. 297—300°, umgelagert, das sich mit KJ zu β-Methylmorphimethinjodmethylat umsetzt. — *Narcein.* Man kocht Narkotin mit II in W. bis zur Lsg., gibt NaOH zu u. kocht noch 10 Min. Ausbeute fast quantitativ. — *Methyl-p-toluolsulfonat des Hydrastins*, $C_{29}H_{31}O_8NS$. Darst. in sd. W. Nadeln aus A. oder W., F. 228—229°, l. in h. W., A., fast unl. in Ä. — *Methylhydrastin.* Aus dem vorigen mit NaOH. Aus A., F. 158°. — *Methyl-p-toluolsulfonat des Papaverins*, Krystalle aus A., F. 165°. — *Methyl-p-toluolsulfonat des Brucins*, seidige Nadeln aus W. oder A., F. über 250°, wl. in Ä., Bzl. — *Methyl-p-toluolsulfonat des Phenylmethylpyrazolons*, $C_{18}H_{20}O_4N_2S$. Darst. ohne W. bei 160°. Schwach rosafarbige Krystalle aus W., F. 91—92°. Ausbeute 50%. Gibt man zur wss. Lsg. NaOH u. schüttelt mit Chlf. aus, so erhält man glatt *Antipyrin.* — *Aminoantipyrinhydrochlorid.* Man führt Antipyrin in verd. HCl mit $NaNO_2$ in Nitroso-

antipyrin über, reduziert dieses in W. mit H_2S, gibt HCl zu u. verdampft das Filtrat. Aus A., F. 230—231°. — *Pyramidon.* Aus dem vorigen u. II in sd. verd. NaOH. Ausäthern, über das Hydrochlorid reinigen. F. 108°. Ausbeute 70%. — *Kaffein.* Aus Theobromin u. II in sd. alkoh. NaOH. Eindampfen, mit Chlf. extrahieren. Aus W., F. 233°. Ausbeute 81%. — *Äthyltheobromin.* Ebenso mit p-Toluolsulfonsäureäthylester. F. 161—162°. Ausbeute 55%. — *Methylkotarninjodmethylat.* Man kocht Kotarnin mit II in W. bis zur Lsg., filtriert (beim Verdampfen hinterbleibt ein nicht krystallisierendes Öl) u. gibt KJ zu. Prismen aus W., F. 219—220°. Ausbeute 35—40%. — *Papaverinjodmethylat,* F. 195°, u. *Brucinjodmethylat* wurden analog dargestellt. — Zur Darst. der Alkylhalogenide kocht man je 1 Mol. Benzol- oder p-Toluolsulfonsäureester u. KHal in wenig W. am absteigenden Kühler. Ausbeuten an *Methyljodid* ca. 80%, *Äthyljodid* u. *Äthylbromid* ca. 70%. Fettaromat. Ester liefern schlechte Ausbeuten, aromat. Ester reagieren nicht. — *Nitromethan* u. *Nitroäthan.* Ebenso mit $NaNO_2$. Ausbeute an Nitroäthan schlecht. — *Acetonitril.* Aus II u. KCN. Die Temp. muß sehr langsam gesteigert werden, da sonst die Rk. plötzlich u. heftig erfolgt. Etwas i-Nitril wird mit HCl zers. Ausbeute 62,5%. Die Ausbeuten an *Propio-* u. *Butyronitril* sind ein wenig niedriger. Bzgl. fettaromat. u. aromat. Ester gilt das oben Gesagte. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39.** 305—25. Moskau.) LINDENBAUM.

E. R. Schulz, *Berberin in der gemeinen Berberitze (Berberis vulgaris L).* Vf. geben einen histor. Überblick über Isolierung, chem. Zus., medizin. Anwendung u. Synthese des Berberins. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **15.** 33—39.) ROJAHN.

Keita Shibata, *Über die Anhydrisierung von Aminosäuren und Peptiden. Eine Antwort an Abderhalden.* Polemik gegen ABDERHALDEN u. SCHWAB (S. 1192.) — Beim Erhitzen eines Aminosäuregemisches mit wenig *Glycerin* entsteht eine aus der alkoh. Glycerinlsg. mit Erdalkalisalzen fällbare Substanz (vgl. Acta phytochim. **2.** 39; C. **1925.** II. 1281), die keine freie Aminosäure enthält, Proteinrkk. gibt, in W. l. ist. Die Zus. ist je nach der Zus. des Aminosäuregemisches verschieden. Durch Fällung der Erdalkalimetalle mit NH_3 u. CO_2 erhält man eine beinahe aschefreie Substanz. (Bull. chem. Soc. of Japan **1.** 19—21. Tokyo, Univ., Botan. Inst.) BIKERMAN.

E. Biochemie.

S. Loewe, *Ionen-Dyskrasie. Ein graphisches Hilfsmittel zum Studium der Folgen von Gleichgewichtsstörungen in der Ionenzusammensetzung biologischer Salzlösungen.* Anwendung eines Drei-Koordinatensystems auf die Beziehungen der Mengenverhältnisse je dreier Ionen des Organismus. (Biochem. Ztschr. **167.** 92—99. Dorpat, Pharmakol. Institut.) MEIER.

Herrera, *Über neue Versuche, welche lebende Wesen vortäuschen.* Man gibt zu einer Lsg. aus 100 ccm Gasolin u. 50 ccm Olivenöl einige Tropfen einer Lsg. aus 14 g NaOH, 1 g Rhodamin u. 100 g W. Diese teilen sich u. geben Formen von Amöben u. Infusorien, welche sich von der Mitte aus verlängern, kriechen u. ihre Gestalt verändern. Einige Tröpfchen täuschen Infusorien vor, welche in der Fl. auf- u. absteigen. Das Phänomen dauert ungefähr 1 Stde. Vf. führt die Bewegungen auf Diffusionsströme, Änderungen des osmot. Drucks u. der Oberflächenspannung zurück. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182.** 462.) ENSZLIN.

N. R. Dhar, *Alter und Tod vom chemischen Standpunkt.* Vf. betrachtet die Lebensvorgänge, indem er sie mit kolloidchem. Vorgängen vergleicht. Als Beispiel für den abnehmenden W.-Gehalt des Menschen vom Fötus bis zum erwachsenen Menschen u. der damit verbundenen Energieabnahme, zieht er die abnehmende Absorptionsfähigkeit der Gele beim Altern heran. Ferner findet er Beziehungen zwischen der katalyt. Zers. des Wasserstoffperoxydes durch frisches u. gealtertes, d. h. W.-ärmeres,

MnO_2 u. den Oxydationsvorgängen im menschlichen Körper in verschiedenen Altersstufen. Parallel mit dieser katalyt. Wirksamkeit der Körperenzyme läuft die Erhaltung der zum Lebensvorgang notwendigen Temp. Nimmt die katalyt. Wirksamkeit der Enzyme ab, so sinkt die Temp. u. das betreffende Lebewesen stirbt. (Journ. Physical Chem. **30**. 378—82. Allahabad, Indien, Univ.) HAASE.

E_3. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Th. Sabalitschka und **C. Jungermann**, *Der absolute und prozentuale Alkaloidgehalt der einzelnen Teile der Keimlinge und der jungen Pflanze von Strychnos nux vomica L. während der Keimung.* Vff. untersuchten den absol. wie den prozentualen Alkaloidgehalt in den Samen, jungen Wurzeln, älteren Wurzeln, jungen gelben Keimblättern, grünen ausgewachsenen Keimblättern, abgeworfenen Samenrückständen u. im Hypokotyl. Sie kamen zu ziemlich ähnlichen Ergebnissen wie TUNMANN, nur im Hypokotyl u. in den jungen Keimblättern fanden die Vff. etwas mehr. Die Annahme, die anfängliche Verminderung des Alkaloidgehaltes während der ersten Wochen des Wachstums mit einem Übergehen in den Boden u. damit verbundener Auswaschung zu erklären, weisen die Vff. entschieden zurück. (Biochem. Ztschr. **167**. 479—90.) HA.

R. Cerighelli, *Einfluß des Lichtes und der Temperatur auf die Keimung von Samen in Abwesenheit von Calcium.* (Vgl. S. 1821.) Durch zahlreiche Verss. konnte Vf. feststellen, daß die Ggw. von Licht kein ausschlaggebender Faktor bei der Keimung ist, wenigstens konnte nie eine Steigerung des Wachstums in Ggw. oder in Abwesenheit von Kalk beobachtet werden. Die Temp. dagegen ist von großer Bedeutung, es zeigte sich, daß in reinem W. das Wachstum der Wurzeln stets gleich blieb, welche Temp. auch herrschte, anders dagegen in Ggw. von Kalk. Hier tritt ein ungleiches Wachstum auf, dessen maximale Geschwindigkeit bei 21° liegt. Das Wachstum des Stengels wird aber dadurch in keiner Weise beeinflußt. Im Gegenteil entwickelt sich der Stengel bei Tempp. von 10—11° wesentlich besser als bei höheren Tempp., was Vf. auf den ursprünglichen Kalkgehalt des Samens zurückführt. Die Verss. wurden an Erbsen ausgeführt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 483—85.) HAASE.

G. Klein und **K. Pirschle**, *Acetaldehyd als Zwischenprodukt der Pflanzenatmung.* Die Vff. beweisen den Zusammenhang von ärober, anärober Atmung u. Gärung durch den Nachweis von *Acetaldehyd* (I) als Zwischenprod. bei der Atmung von Blüten, Keimlingen, Blättern, Wurzeln sowie Maceraten von verschiedenen Pflanzen. Als Abfangmittel wurden nach NEUBERG Dimedon (Dimethylhydroresorcin) in 0,1—0,4%ig., bezw. Na_2SO_3 in 1%ig. Lsg. verwendet. Die Pflanzenteile, die chlorophyllhaltigen unter Dunkelsturz, u. die Macerate vom Keimlingen, Blütengereibsel wurden in die Lsg. mit dem Abfangmittel gebracht u. nach einigen Tagen, die Macerate nach 5 bis 7 Stdn., verarbeitet. I wurde quantitativ bestimmt, indem das Versuchsmaterial, zumeist 40 g, mit Quarzsand fein zerrieben u. mit 200—300 ccm 5%ig. Sodalsg., in der das gebildete *Acetaldomedon* (II) l. ist, nach Stehen über Nacht durch Glaswolle filtriert u. das Filtrat samt Waschwasser mit 4—5 g $CaCO_3$ versetzt, dest. wird. Der übergehende I wird in $^1/_{100}$-n. Bisulfitlsg. aufgefangen, der Überschuß mit Jod zurücktitriert. Als Blindwert für jodbindende Substanzen diente ein Kontrollvers. mit Pflanzenmaterial ohne Abfangmittel. Zur Isolierung von I als II wurde nach KLEIN u. WERNER (vgl. nachst. Ref.) das Atmungsmaterial mit h. A. extrahiert u. filtriert. Nach dem völligen Vertreiben des A. unterhalb 40° im Vakuum wird mit PAc. ausgeschüttelt, etwas alkal. W. zugesetzt, der PAc. vertrieben u. die neutralisierte Fl. in eine wss. Dimedonlsg. dest., aus der Acetaldomedon in kurzen Nadelbüscheln krystallisiert. F. 138—140°. — Die Menge des abgefangenen I betrug zwischen 0,3 bis 23 mg pro 100 g Frischgewicht. Am meisten I wurde bei den stark atmenden Pflanzenorganen, den Blüten u. Keimlingen erhalten. Die Atmungsgröße ist auch von der Menge der verwertbaren Atmungssubstanzen abhängig; sie wird durch Zusatz von

Glucose gesteigert. In bei 10° gehaltenen Pflanzen wurde weniger I abgefangen als bei 20°. (Biochem. Ztschr. **168**. 340—60.) LOHMANN.

G. Klein und **O. Werner**, *Formaldehyd als Zwischenprodukt bei der Kohlensäureassimilation.* Es wird der Nachweis erbracht, daß *Formaldehyd* (I) als Zwischenprod. bei der CO_2-Assimilation der Pflanze auftritt. Zur Isolierung von I erwies sich am günstigsten die Verwendung von 0,1%ig. *Dimedonlsg.* (II) als Abfangmittel, weniger gut Na_2SO_3. Das geeignetste Versuchsmaterial sind submerse Wasserpflanzen, wie Elodea, die direkt in die Dimedonlsg. eingelegt werden können; einzellige u. Fadenalgen ergaben weniger an I. Das gebildete *Formaldomedon* (III) tritt hier völlig in die Lsg. über. Bei den verschiedenen Landpflanzen wurden die Blätter glatt abgeschnitten u. in die Nährlsg. gestellt, der 0,1% NaCl zur Offenhaltung der Spalten zugesetzt war, damit genügend II mit dem Transpirationsstrom in das Blatt nachgesaugt werden konnte. In einzelnen Fällen wurde II auch in das Interzellularsystem injiziert. II wirkt auch in 0,1%ig. Lsg. infolge Narkose leicht schädigend auf die Assimilation. Als Lichtquelle diente eine 2000-MK-Metallfadenlampe (40000—100000 Lux) bei 6—8-std. Belichtung. Zur Isolierung von III wird in den Verss. mit Wasserpflanzen die Nährlsg. filtriert, angesäuert u. mit der halben Menge PAe. 1 Stde. geschüttelt. Der PAe. wird nach dem Waschen mit gesätt. NaCl-Lsg. im Vakuum unterhalb 40° eingedampft. Nach Aufnehmen des Rückstandes mit wenig K_2CO_3 wird mit H_3PO_4 überneutralisiert u. I sowie der bei der Atmung gebildete *Acetaldehyd* (IV) in einem Mikrodestillationskölbchen in eine gesätt. Dimedonlsg. dest. Das zuerst ausfallende III kann vom *Acetaldomedon* (V) durch fraktionierte Krystallisation oder nach der Methode von VOLKHOLZ getrennt werden, die auf der Löslichkeit des Anhydrids von V in Soda beruht. Dazu wird das Krystallgemisch in 40%ig. H_2SO_4 gel., nach 24 Stdn. mit W. ausgefällt u. der Nd. mit 2%ig. Sodalsg. gewaschen, die Lsg. mit HCl neutralisiert u. das ausgefällte III fraktioniert bei 110 u. 130° sublimiert. Bis 140° erfolgt vollständige Umlagerung des Sublimats in gröbere Krystalle, die bei 187° schmelzen; F. von III (feine Nadeln) 139°; F. des Anhydrids von V 173°. Die Landpflanzen werden mit Bleiacetat u. $Ba(OH)_2$ verrieben, mit W. verd., nach 24 Stdn. filtriert, das Filtrat angesäuert, das wie die Nährlsg. weiter aufgearbeitet wird. Mit Sulfit als Abfangmittel wurden aus den Lsgg. oder den zerkleinerten Pflanzen nach Ansäuern die Aldehyde mittels Makrodest. in II isoliert. — Zum Beweis der Zwischenproduktsnatur des isolierten I wurde seine B. aus H_2O_2 u. bei der Dest. von in den Pflanzen enthaltenen Kohlenhydraten, sowie infolge photolyt. Abspaltung aus organ. Säuren oder Zuckern ausgeschlossen. Bei Zuckerzusatz (unter 1%) zur Nährlsg. traten allerdings größere Mengen I u. IV auf, die auf eine Verlangsamung des Assimilationsmechanismus zurückgeführt werden. Narcotica, die die Assimilation hemmen, aber nicht oder nur wenig die Atmung, wie II in 0,5%ig. Lsg., Phenylurethan, HCN, unterdrücken völlig die B. von I, auch in den Nährlsgg., denen Glucose (1—2%) sowie 0,1%ig. Lsgg. der Ammonsalze von Oxal-, Äpfel- u. Weinsäure zugesetzt waren; IV wurde in allen Fällen gebildet. Dunkel- u. CO_2-freie Belichtungsverss. ergaben ebenfalls nur IV, bei den letzteren trat I, aus der Atmungs-CO_2 stammend, in Spuren auf. SO_2 hemmt Assimilation u. Atmung völlig, so daß weder I noch IV erhalten wurden. — Die Menge des abgefangenen I betrug z. B. bei Elodea canadensis nach 8 Stdn. etwa 4—12 mg III. (Biochem. Ztschr. **168**. 361—86. Wien, Pflanzenphysiol. Inst. Univ.) LOHMANN.

S. H. Collins und **R. Gill**, *Über die Veränderung des Gehalts an einzelnen Zuckerarten in der Erdbirne (Helianthus tuberosus) während des Wachstums.* Proben von Stengel u. Knolle der Pflanze wurden in monatlichen Abständen in lufttrockenem Zustand auf Gesamtzucker, freie reduzierende Zucker u. freie *Fructose* untersucht, um den Anteil der verschiedenen Zuckerarten am Wachstum der Pflanze in verschiedenen Stadien festzustellen. Der Gesamtzuckergehalt der Stengel steigt auf ein Maximum u. fällt dann ab; der Gehalt an freier Lävulose variiert ähnlich. Die Differenz aus

„freien reduzierenden Zuckern" u. „freier Lävulose" wird als freie Dextrose bezeichnet, deren Menge mit dem Alter der Pflanze zunächst zunimmt, dann plötzlich abfällt u. zuletzt ein Maximum erreicht. Diese Verhältnisse deuten darauf hin, daß *Dextrose* u. Lävulose durch Hydrolyse aus der ursprünglichen vorhandenen Saccharose entstehen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. T 63—65.) R. SCHMIDT.

F. Cavara und **A. Chistoni**, *Die Bastardierung bei „Papaver somniferum L." in Beziehung zum Morphingehalt des Opiums.* Kreuzungsverss. zwischen weißem Mohn, dessen Opium einen Morphingehalt von 7,95—12,04% aufweist, u. schwarzem Mohn mit einem Morphingehalt von 12,4—14,0% im Opium, aber mit sehr kleinen Fruchtkapseln im Vergleich zum weißen Mohn, ergaben Bastarde mit Fruchtkapseln mittlerer Größe u. im Verein mit einer größeren Ausbeute ein Opium mit 9,4—17,6% Morphin, wobei die meisten dieser Werte über 14%, also über dem Morphingehalt des Opiums aus schwarzem Mohn lagen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] **3**. 113—18. Neapel, R. Istit. d'Incoraggiamento.) LEHMANN.

Michel-Durand, *Einfluß des Lichtes auf die Tanninbildung.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 586; C. **1924**. I. 1807.) Die im Dunkeln erwachsenen Kastanien enthalten weniger *Tannin* als die am Licht gewachsenen. Der acetonlösliche Anteil der Tannine ist in allen Organen belichteter Pflanzen größer als in den unbelichteten; die Differenz zwischen den wasserlöslichen Tanninen in belichteten u. unbelichteten Pflanzen ist groß in unterird. Organen, gering in den Stengeln, negativ in den Blättern, so daß die gesamte Tanninmenge in den Blättern der Lichtexemplare geringer ist als in den Blättern der unbelichteten Pflanzen. — Ähnliche Ergebnisse wurden mit im Dunkeln u. am Licht erwachsenen Eichen gefunden, nur sind hier die Unterschiede durchweg geringer, was wohl dadurch erklärt wird, daß alle — un- u. belichtete Pflanzen — viel Tannin aus den Eicheln bekommen haben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 1171—73. 1925.) BIKERMAN.

R. Bieling, *Versuche über die Bildung von Vitamin durch Bakterien.* Verss. ergaben, daß Bakterien jedenfalls nicht generell imstande sind, bei ihrer Lebenstätigkeit auf den einfachsten Nährböden *B-Vitamin* zu bilden u. daß sie für die B. von *A-* u. *C-Vitamin* an sich nicht in Betracht kommen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **104**. 347—57.) BORINSKI.

R. Bieling, *Die Wirkung von Bakteriengiften auf unterernährte Tiere.* (*Tuberkulin, Diphtherietoxin*). Das an Skorbut erkrankte Meerschweinchen ist im allgemeinen 2—3-mal empfindlicher gegen Diphtherietoxin als n. ernährte Tiere. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **104**. 518—25.) BORINSKI.

E. Aubel, *Über den Ursprung der Energie, die das Bacterium coli auf Kosten von Glucose entwickelt.* Wie in früheren Arbeiten gezeigt wurde, zers. B. coli *Glucose* einerseits zu Milchsäure u. andererseits zu Brenztraubensäure. Diese letztere Rk. ist endotherm u. verläuft nach der Gleichung $C_6H_{12}O_6 = 2CH_3COCOOH + 2H_2$ — 10400 cal.; diese Rk. kann somit nicht als Energiequelle angesehen werden. Auch die Oxydation von Acetaldehyd, sowie auch dessen Red., können nicht in Betracht kommen, obwohl die Rkk. an sich exotherm verlaufen, aber die notwendige Spaltung des W. stark endotherm ist. Es blieb daher nur noch übrig, als Energiequelle die exotherm verlaufende B. von *Milchsäure* anzunehmen. Es werden hierbei 29000 cal. frei, so daß, wenn Glucose sowohl in Milchsäure als auch in Brenztraubensäure gleichzeitig zersetzt wird, immer noch ein Energieüberschuß verbleibt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 571—73. 1925.) HAASE.

Alfred Gottschalk, *Biochemische Synthese von Fumarsäure aus Brenztraubensäure.* Die angestellten Verss. bezwecken einen Einblick in den Mechanismus der B. von Fumarsäure aus Kohlenhydraten. Es wurde so vorgegangen, daß Rhizopus nigricans auf einen anorgan. Nährboden überimpft wurde, dem als einzige C-Quelle Brenztraubensäure (als vermutliches Zwischenglied des Abbaues der Kohlenhydrate)

zugesetzt wurde; nach längerem Wachstum wurde das Nährsubstrat auf die Stoffwechselprodd. untersucht. Als regelmäßige Prodd. konnten *Fumarsäure* (32% der theoret. möglichen Menge) u. *Essigsäure* nachgewiesen u. Milchsäure wahrscheinlich gemacht werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **152.** 136—43. Berlin, Univ.) HESSE.

Josef Schumacher, *Zur Gramschen Färbung. Hat das der Grampositivität zugrunde liegende Lipoproteid der Hefezelle seinen Sitz in der Zellmembran oder im Protoplasma?* Es werden Beweise erbracht, daß das grampositive Verh. an den Zellinhalt geknüpft ist. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **98.** 104—12. 1 Tafel. Berlin.) SPIEGEL.

Ryuzo Iwatsuru, *Über die Vergärung der α-Ketoglutarsäure durch das Bacterium xylinum.* Im Anschluß an die Verss. von NEUBERG u. WINDISCH (S. 1667) wird gezeigt, daß auch α-Ketoglutarsäure durch die *Carboxylase* der Essigbakterien angegriffen wird u. dabei wie durch Hefencarboxylase (NEUBERG u. RINGER, Biochem. Ztschr. **71.** 226; C. **1915.** II. 911) in Bernsteinsäure übergeführt wird. (Biochem. Ztschr. **168.** 34—35. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biochemie.) HESSE.

A. Lebedew, *Zur Frage der Zymasebildung und der Co-Enzymwirkung.* Vf. macht auf eine frühere Arbeit (Bull. Soc. Chim. de France [4] **9.** 672; C. **1911.** II 631) aufmerksam, in der er zu gleichen Ergebnissen wie EULER u. NILSSON (S. 705) gekommen ist. Jedoch scheint es dem Vf. im Gegensatz zu EULER als wahrscheinlich, daß im Hefemacerationssaft sich eine *Prozymase* findet. Den Befund von EULER u. NILSSON, daß Kochsaft aus Oberhefe reich an Co-Enzym sei, hält Vf. für falsch. Er hat im Gegenteil gefunden, daß derartige Kochsäfte keinen Einfluß auf die Gärkraft von akt. Unterhefenmacerationssaft hat. (Ztschr. f. physiol. Ch. **152.** 146. Moskau, I. Univ.) HESSE.

Alfred Gottschalk, *Aufbau und Vergärung von Glykogen durch maltasefreie Hefe.* Es wird gezeigt, daß Saccharomyces Ludwigii, welcher auf glucoschaltigen Salzlsgg. nach dem Lüftungsverf. gezüchtet war, befähigt ist, Glykogen aus Glucose aufzubauen, sowie das Polysaccharid zu vergären. Der Hefepilz war frei von *Maltase* u. „*Maltozymase*". Die Maltose ist also hier kein Zwischenglied des fermentativen Glykogenabbaues. Da allein durch kombinierte Wrkg. der α- u. β-Amylase (vgl. KUHN, LIEBIGS Ann. **443.** 1; C. **1925.** II. 403 bezw. PRINGSHEIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57.** 1262; C. **1925.** II. 1363) desselben Pilzes die glucosid. Bindungen im Glykogenmolekül geknüpft u. gel. werden, kann auf das Fehlen von Maltosebindungen in diesem Polysaccharid geschlossen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **152.** 132—35. Berlin, Univ.) HESSE.

E_5. Tierphysiologie.

Franz Delhougne, *Untersuchungen über die Magensaftsekretion.* III. *Über den Einfluß elektrischer und mechanischer Reize auf die Magensaftsekretion.* (II. vgl. S. 1831.) (Dtsch. Arch. f. klin. Med. **150.** 170—76. Bonn, Med. Poliklin.) PFLÜCKE.

J. A. Collazo und **Minko Dobreff**, *Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung des Insulins auf die äußere Sekretion der Verdauungsdrüsen.* III. Mitt. *Die Beeinflussung der äußeren Sekretion des Pankreas durch Insulin.* (II. vgl. DOBREFF, Biochem. Ztschr. **154.** 364; C. **1925.** I. 2703.) Im akuten Vers. mit temporärer Pankreasfistel sieht man beim Hunde nach intravenöser Injektion von Insulinhydrochlorid (C. FUNK, Warschau) sofort innerhalb der ersten 10—30 Minuten deutliche Zunahme der Sekretion. (Biochem. Ztschr. **165.** 352—57. 1925. Berlin.) MÜLLER.

G. J. Cassidy, **S. Dworkin** und **W. H. Finney**, *Die Wirkung von Insulin auf das Haushuhn.* (Vgl. Amer. Journ. Physiol. **73.** 413; C. **1925.** II. 1610.) 4—130 Insulineinheiten pro kg senken den n. Blutzuckerspiegel (200 mg% reduzierender Substanz, von der 15% nicht vergären) bis nahe an 100 mg%, gelegentlich auch bis etwa 60 mg%, ohne daß Krämpfe auftreten. — Der Zucker steigt von selbst wieder an. — Zugleich

mit der Senkung sinkt die Körpertemp. ohne Schauern, selbst nicht in k. Umgebung. — Bis 27,5° abgekühlt bleiben die Hühner noch bei Bewußtsein u. erholen sich spontan. — Wenn die Körpertemp. sinkt, fällt auch der Blutzucker. (Amer. Journ. Physiol. **75.** 609—15. Mc Gill-Univ., Montreal.) MÜLLER.

E. Gorter und **F. Grendel**, *Die Ausbreitung des Oxyhämoglobins.* Mit Oxyhämoglobin aus Pferdeblut wurde gefunden, daß dasselbe an der Wasseroberfläche drei Formen eines Films bildet. Der eine, die größte Ausbreitung (etwa 3200 A.E./mol.) ist leichter einzudrücken u. entsteht durch Erhöhung der [H⁺] oder der Temp. Der andere ist halb so weit ausgebreitet, entsteht bei $p_H = 5{,}5—8$ u. bei niederer Temp. Der dritte ist sehr unbeständig, hält sich nur auf einer 0,001-n. HCl-Lsg. einigermaßen, auf neutralen Fll. kurze Zeit bei Beginn der Probe. Hinweis auf eine *nadelförmige Gestalt* der *Hämoglobinmoleküle* mit dem Hämatinteil an den Enden u. dem wirksamen Fe in der Mitte, so daß alle Fe-Atome in einer Fläche stehen. Denkt man sich alle Fe-Atome frei an der Oberfläche eines Blutkörperchens, so folgt aus Berechnungen, daß es sich um eine Doppellage von Hämoglobinmolekülen handeln muß. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **34.** 1257—69. 1925.) GROSZF.

Yoshikane Kawashima, *Über die glykolytische Kraft des Blutes.* V. Mitt. *Die Adsorptionsversuche des Traubenzuckers durch Tierkohle und Erythrozyten, besonders mit Berücksichtigung von der Glykolyse.* (IV. vgl. Journ. Biochemistry **4.** 429; C. **1925.** II. 1060.) Tierkohle adsorbiert bei Zimmertemp. von 9—13° den Traubenzucker prompt u. reichlich, bei 37° aber nicht mehr. Der Traubenzucker wird durch die katalyt. Wrkg. der Kohlenoberfläche nicht oxydiert. Die Erythrocyten nehmen bei Zimmertemp. eine geringe Menge Zucker aus dem Medium, bei 37° aber eine erhebliche Menge ziemlich schnell auf. Veraltete Erythrocyten weisen auch eine deutliche Aufnahmefähigkeit von Zucker auf, auch wenn sie nicht mehr glykolyt. wirken. Bei der Glykolysenunters. muß diese Adsorbierbarkeit des Zuckers immer berücksichtigt werden, wenn man dabei zum Versuchsmaterial nur ein Medium oder ein von gefälltem Eiweiß befreites Filtrat verwendet. (Journ. Biochemistry **5.** 113—30. 1925. Tokio, Inst. f. Infektionskrankheiten.) HÜCKEL.

T. Shirakawa, *Über die anatoxische Wirkung von Pferde-, Esel- und Maultierserum im Tierversuch.* Maultierserum erwies sich sowohl in anaphylaktisierender als auch in schockauslösender Wrkg. dem Pferdeserum überlegen. Eselserum besitzt die stärkste schockauslösende Wrkg., während Maultierserum am besten präpariert. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **104.** 436—40.) BORINSKI.

C. B. Morison und **R. H. Shaw**, *Wo liegt der Sättigungspunkt? Einige Fütterungsergebnisse mit Brot als Nahrungsbestandteil.* Fütterungsverss. an weißen Ratten, deren Nahrungscalorien zu 75% aus Milchbrot bestanden, zeigten noch ein verhältnismäßig gutes Wachstum, aber nicht so gut wie bei Tieren mit 25 oder 50% Milchbrotnahrung. Die Gefahr einer Überernährung oder von Schäden durch einseitigen Brotverzehr erscheint gering. (Baking Technology **5.** 49—52.) GROSZFELD.

Arthur D. Holmes und **Madeleine G. Pigott**, *Vitamingehalt von Lebertranen.* XVIII. *Einfluß auf den Vitamingehalt bei kaltgepreßten Lebertranen.* Die Verss. ergaben, daß Rohtrane u. durch Ausfrieren u. Abpressen von Stearin befreite Trane beim Tierverss. kaum einen Unterschied in der Wrkg. bzgl. Vitamin A gaben. (Ind. and Engin. Chem. **18.** 188—89. Boston [Mass.].) GRIMME.

Wilmer C. Powick, *Inaktivierung von Vitamin A durch ranziges Fett.* 16% sehr ranzigen Specks in A-haltiger Nahrung verminderten das Wachstum von Ratten beträchtlich gegenüber derselben Nahrung mit frischem Speck. Es scheint, als ob A durch die Peroxyde des ranzigen Specks zerstört wird. (Journ. Agricult. Research **31.** 1017—26. 1925. Washington, Bureau of Animal Industry.) HELLER.

E. B. Hart, **H. Steenbock** und **S. Lepkovsky**, *Wird der antirachitische Faktor des mit gemahlenem Korn gemischten Lebertrans durch Lagerung zerstört?* Lebertran,

der mit gemahlenem Korn vermischt bei Zimmertemp. in verschlossenen Kannen aufbewahrt wird, behält seine antirachit. Wrkg. mindestens 6 Monate lang. (Journ. Biol. Chem. **65**. 571—78. 1925. Madison, Wisconsin Univ.) Hirsch-Kauffmann.

Eiichiro Kodama, *Über den Gehalt von fettartigen Substanzen in mit Vitamin B freier Nahrung gefütterten Hähnen.* Bei den Verss. nahm im allgemeinen die Lecithinmenge in den Organen ab, während das Cholesterin u. die Gesamtfettsäuren zunahmen. (Journ. Biochemistry **5**. 185—91. 1925.) Hückel.

L. A. Maynard, S. A. Goldberg und **R. C. Miller**, *Der Einfluß des Sonnenlichtes auf die Knochenentwicklung beim Schwein.* Die günstige Wrkg. des Sonnenlichtes auf die Knochenentw. wird bei Schweinen chem. u. histolog. nachgewiesen. (Journ. Biol. Chem. **65**. 643—55. 1925. Ithaka, Cornell Univ.) Hirsch-K.

Margaret B. Mac Donald, *Vorschlag zur Beibehaltung des Ausdrucks „Bios".* Eine Änderung der Bezeichnung „Bios" in Vitamin D wird abgelehnt. (Science **63**. 187. Tennessee, Univ.) Hirsch-Kauffmann.

H. G. Miller, W. W. Yates, R. C. Jones und **P. M. Brandt**, *Mineralstoffwechseluntersuchungen bei tragenden Kühen. Mineralstoffgleichgewicht während der Milchperiode.* (Vgl. Amer. Journ. Physiol. **72**. 647; C. **1925**. II. 943.) Wiederholung der Verss. an den gleichen Tieren wie 1924 u. 1925. Bestätigung der früheren Befunde: „Kale" u. *Knochenmehl* beförderten die Milchproduktion, machten die P-Bilanz positiv. Auch Ca wurde positiv. — Bei einem Futter aus Klee, „Silage" u. Getreide wurde der Körper nicht demineralisiert. (Amer. Journ. Physiol. **75**. 696—703. Corvallis, Oregon Exp. Stat.) Müller.

Emil J. Baumann und **O. M. Holly**, *Cholesterin- und Phosphatid-Stoffwechsel bei der Schwangerschaft.* Anders als beim Menschen nehmen das Blut*cholesterin* u. die *Phosphatide* beim Kaninchen auf 50% der Norm in der zweiten Hälfte der Schwangerschaft ab. Beim Hunde sieht man kaum Veränderungen. — Bei Kaninchen steigen wie beim Menschen Cholesterin u. Phosphatide des Blutes, wenn Schilddrüseninsuffizienz vorliegt. Diese Zunahme wird bei Schwangerschaft überlagert durch die stärkere Senkung. — Kaninchenembryonen haben höhere Werte als die Muttertiere, entsprechend den n. Zahlen, u. zeigen Steigerung bei Schilddrüseninsuffizienz. — In der Galle findet sich während der Schwangerschaft beim Kaninchen weniger Cholesterin als n. u. wechselnde Mengen von Phosphatiden. (Amer. Journ. Physiol. **75**. 618—32. New York.) Müller.

Emil J. Baumann und **O. M. Holly**, *Cholesterin- und Phosphatidverteilung in einigen Geweben schwangerer und nicht tragender Kaninchen.* Der Gehalt des Blutes an *Cholesterin* u. *Phosphatiden* im Blut nimmt in der Schwangerschaft ab, da er in den Brustdrüsen, auch in Uterus, Ovarien u. anderen Organen zunimmt. (Amer. Journ. Physiol. **75**. 633—39. New York.) Müller.

Ko Yamada, *Studie über die Nierenfunktion während der Schwangerschaft.* Verss. über die renale Ausscheidung der verschiedensten Stoffe durch die Nieren bei trächtigen u. nichtträchtigen Kaninchen, die ergeben, daß die Nierenschädigung, welche in der Schwangerschaft eintreten kann, auf einer Ammoniaküberladung des Blutes u. der Gewebe beruht. (Journ. Biochemistry **5**. 245—85. 1925. Tokio, Biochem. Laboratorium.) Hückel.

Margarete Zuelzer und **Ernst Philipp**, *Beeinflussung des kolloidalen Zustandes des Zellinhaltes von Protozoen durch Radiumstrahlen.* Die Beschleunigung der Plasmaströmung in den Amöben, die bei Radiumbestrahlung eintritt, beruht auf einer Änderung des kolloidalen Zustandes der Zelle unter dem Einfluß der Radiumstrahlen. (Arbb. a. d. Reichsgesundheitsamt **56**. 589—622. Berlin, Bakteriolog. Abteilung des Reichsgesundheitsamtes.) Hückel.

Josef Zeltner, *Über die sogenannte „oligodynamische" Wirkung von Schwermetallen.* Kurze Beschreibung der bisherigen Verss. zur Ermittlung der keimtötenden Wrkg. kleinster Metallmengen. (Metallbörse **16**. 201—02.) BEHRLE.

E. C. White, *Verwendung von organischen Quecksilbersalzen, vor allem von Mercurochrom.* Mercurochrom erwies sich als brauchbar gegen Gonorrhoe, intravenös gegen Kindbettfieber, perniziöse Anhämie u. Pneumonie. (Amer. Journ. Publ. Health **16**. 153—55. Baltimore [Md.].) GRIMME.

E. Le Blanc, *Über die Wirkung des Sanocrysins.* Die nach *Sanocrysin*-Injektionen beobachteten Symptome, wie Fieber, Conjunctivitis, Iritis, Bronchitis, Erbrechen, Durchfälle u. andere unerwünschte Nebenerscheinungen führt Vf. auf eine Au-Vergiftung zurück. Eine nachweisbare spezif. Wrkg. des Sanocrysins auf die Tuberkulose wurde vermißt. (Münch. med. Wchschr. **73**. 313—15. Hamburg, Univ.) FRANK.

Antonio Celata, *Über einige Tatsachen, welche die biologische Wirkung des Chinins beeinflussen.* (Vgl. S. 720.) Chinin beeinflußt die Lebensfunktionen des Protoplasmas, außerdem wohl rein mechan. die Verdauungsvorgänge; vor allem wirksam ist es bei gewissen Arten von Dispepsie. (Boll. Chim. Farm. **65**. 99—100.) GRIMME.

L. Schwarz und **A. Otto**, *Ist Cadmium ein gewerbliches Gift?* Nach der vorliegenden Literatur u. den Verss. der Vff. können Cd-Verbb. auch bei chron. Aufnahme in verhältnismäßig geringen Dosen giftig wirken. Cd kommt, wenn auch selten, als gewerbliches Gift in Frage. Schutzmaßnahmen, die erforderlich erscheinen, bestehen in der Verhinderung der Aufnahme von Cd als Dampf oder Staub. Die Symptome der Cd-Vergiftung werden beschrieben. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **104**. 364—69.) BORINSKI.

Franz Schütz und **Hugo Bernhardt**, *Die Verteilung des Bleies im Körper bei chronischer Bleivergiftung.* An Kaninchen angestellte Verss. ergaben, daß bei jedem Tier eine Speicherung von Pb in irgend einem Organ auftritt. Diese Speicherung erwies sich für jedes Tier u. für jedes Organ verschieden. In der Regel wurde in Milz, Gallenblase u. Gehirn verhältnismäßig viel, dagegen in Lunge u. Leber auffallend wenig Pb gefunden. Die übrigen Organe verhielten sich wechselnd. Bei chron. Vergiftungen fand sich in Röhrenknochen niemals Pb, dagegen bei akuten Vergiftungen in nicht unbeträchtlichen Mengen u. im Plattenknochen sehr viel. Die Ausscheidung des Pb erfolgt in der Hauptsache mit der Galle u. durch die Wand des Dickdarms. Die Nieren sind bei jeder Vergiftungsform weniger beteiligt. Noch 2 Monate nach der letzten Pb-Gabe waren Pb-Depots im Körper nachweisbar. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **104**. 441—64.) BORINSKI.

Albert Farine, *Die Bedeutung des Ionenstudiums.* Vf. zeigt an Beispielen von Ag-, Hg-Salzlsgg. u. einigen Basen die Abhängigkeit der *tox. Wrkg.* von der elektrolyt. Dissoziation u. weist auf die Wichtigkeit der Kenntnis der Ionentheorie zum Verständnis physiologischer Erscheinungen hin. (Technik u. Ind. **1926**. 28 bis 31.) ASCHER.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Max Speter, *Über die Brennbarkeit der „nicht entzündbaren und nicht brennbaren" organischen Lösungs- und Extraktionsmittel.* Gemische von Äthan- u. Äthylenchlorderivv. mit brennbaren Fll., z. B. A., brennen unter Entw. von HCl-Dämpfen. Vf. empfiehlt den Zusatz von 0,75—0,8 Vol.-% eines organ. Cl-Deriv. zu unversteuertem A. für kosmet. Zwecke als Erkennungsmittel. (Ztschr. f. medizin. Chemie **3**. 49—50. 1925. Wehlen, Sächs. Schweiz.) JUNG.

Kurt Mentzel, *Über die Aufbewahrung leicht zersetzlicher medizinischer und chemischer Präparate.* Vf. beschreibt die „Isoampulle" nach HEUBLEIN (Pharm. Zentralhalle **66**. 483; C. **1925**. II. 1469) u. ihre Verwendung. (Chem.-Ztg. **50**. 193.) JUNG.

Ernst Iselin, *Emulsionen und ihre Herstellung. Eine kolloidchemische Studie.* Vf. untersucht die Bedingungen, unter denen Oleum Olivarum, Oleum Jecoris u. Oleum Ricini mit W. unter Zusatz von Emulgatoren, wie NaOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, Ölsäure, Gelatine, Gummi arabicum, Traganth oder Sirup. simplex stabile, möglichst hochprozentige Emulsionen zu bilden vermögen. (Pharm. Acta Helvetiae **1**. 45—55. Basel, Pharmakolog. Univ.-Inst.) ROJAHN.

J. J. Blackie, *Notiz über die Belladonnawurzel.* Vf. stellt den Alkaloidgehalt der Wurzeln von 1- bis 4-jährigen Tollkirschenpflanzen fest u. findet 0,72, 0,65, 0,66, 0,6% u. an säureunl. Aschebestandteilen 1,1, 0,61, 1,5, 0,83%. Da die Wurzeln der 3-jährigen Pflanze gute Größe besitzen, sind sie zur Extraktbereitung am brauchbarsten. (Pharmaceutical Journ. **116**. 231.) ROJAHN.

P. Balduzzi, *Über die Herstellung alkoholischer Tinkturen.* Bei der Herst. von alkoh. Tinkturen durch Perkolation mittels Alkohol bestimmter Konz. ist es von Vorteil, zunächst mit stärkeren Konzz. zu arbeiten u. das Lösungsm. später abzuschwächen, da die Ausbeuten besser u. die Verluste an A. geringer werden. Vf. gibt daher eine Verdünnungstabelle für Konzz. zwischen 30 u. 90% A. (Boll. Chim. Farm. **65**. 37—38. Turin.) GRIMME.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften. Borocain* (British Drug Houses Ltd.), Cocainborat, das 10-mal wirksamer als Cocain hydrochloricum sein soll. — *Calcimintpulver* (Münchner pharm. Werke, München), verbessertes Calciminttablettenpräparat, gut l., ohne Geschmack u. Geruch, enthält neben milch- u. phosphorsauren Kalksalzen Eigelb u. Lezithinalbumin. Zur Kalktherapie. — *Cantus-Gurgeltabletten* (Dr. H. SANDER u. Co., A.-G., Emden), laut Angabe Calciumhypochlorit. — *Ergotol* (Extract. Secalis cornuti liquid. S. u. D.) (SHARP u. DOHME, Baltimore), enthält die W. l. Bestandteile des Mutterkorns angeblich in größerer Menge als andere bzgl. Präparate. — *Fellap* (Fellap-Gesellschaft, München, Augustenstraße 40), enthält angeblich Yatren, Salicyl, Menthol, Crocin u. Seife. Als Gleitmittel für Gallensteine. — *Finarthrin* (Dr. KARL THOMÄ, Winnenden [Württemberg]), Phenylcinchoninsäure. — *Glutinkupfer*, 1%ig. Lsg. Intravenös 20 ccm täglich bei Syphilis. — *Masern-Tierserum* (Farbwerke vorm. MEISTER LUCIUS u. BRÜNING, Höchst a. M.), von Schafen gewonnen, als Masernschutz des tuberkulösen Kindes. — *Otreon* (LUITPOLD-Werk, München), Tabletten mit Mg- u. Bi-Carbonat, wenig Papaverin. hydrochlor. u. schaumerzeugende Basis. Zur Neutralisation des hyperaciden Magensaftes. — *Perkuramin* („Essef" chem. Industrie- u. Handels-A.-G., Linz a. D.), organ. Chlorpräparat, das bei Berührung mit organ. Substanzen Cl in Form von HOCl abgibt, die durch Abspaltung von O_2 in statu nascendi desinfizierend wirkt. (Chloramin oder Aktivin? Berichterstatter). — *Physiomovin* (Chemosan A.-G., Wien I, Helferstorferstr. 11/13), feinstverteiltes raffiniertes Paraffinöl in sirupartiger Grundsubstanz. Physiolog. Laxativum (Gleitmittel). *Sedacao* (Chem. Werke Marienfelde, Berlin-Marienfelde), Kombination von Bromcalcium mit reinem Kakao. Sedativum u. Schlafmittel. — *Stryptopyrin* (Dr. KARL THOMÄ, Winnenden [Württbg.]), Aminoantipyrin u. Cotarnin. Als blut- u. schmerzstillendes Mittel. — *Urgon*, Antihydrotikum, besteht im wesentlichen aus 36,3 Teilen A., 30 Teilen Maisstärke, 10 Teilen ZnO, 1,7 Teil Salicylsäuremethylester u. 1,5 Teil Formaldehyd. Gegen Schweißfuß. (Pharm. Zentralhalle **67**. 167—68.) ROJ.

F. Zernik, *Die neuen Arzneimittel und pharmazeutischen Spezialitäten des Jahres 1925. Resorcin-Percutol*, 1 Teil Resorcin u. 2 Teile Salicylsäureester. Bei übermäßiger örtlicher Schweißabsonderung. *Thermulsion* (Embrocatio, Berlin-Wilmersdorf), wird beschrieben als „Gallerte, die in statu nascendi Terpentinöl zu binden vermag, das nunmehr jede Reizwrkg. auf die Nieren verliert". Bei Gicht, Rheumatismus, Neuralgien. — *Kohlegranulat Merck*, an Stelle der Carbo medicinalis pulv., hat gleiche Adsorptionskraft. Als gastrointestinales Antiseptikum. — *Intestinol* (Dr. G. HEN-

NING, Berlin), dragierte Tabletten aus Pankreatin, Sekretin, Tierkohle u. gallensauren Salzen, zur Beförderung der Darmverdauung. — *Imbak Nr. 6* (Deutsche Imbak G. m. b. H., Frankfurt a. M.), enthält Yoghurtbakterien an „schwer verdauliche poröse Stoffe" derart adsorbiert, daß sie ihre milchsäureabspaltende Wrkg. erst im Darm entfalten können. — *Allphen*, Tabletten aus Knoblauchpulver u. Salol. Darmdesinficiens. — *Brotella* (WILH. HILLER, Chem. Fabrik, Hannover), laut Deklaration „aus teils gebackenem, teils gekeimtem Vollweizen u. Vollkorn, aus schleimbildenden Samenfrüchten, Kolloiden (Membranschleim), aus säurebildenden Südfrüchten, Ölfrucht, Mineralstoffe u. Vitamin". Abführmittel. — *Boeson-Brausesalz* (BOESON G. m. b. H., Hamburg), Brausepulver ohne Zucker aus 47,6 Teilen Weinsäure u. 52,4 Teilen Natriumdicarbonat. Mildes Abführmittel. — *Cholecystetten* (H. WELTER, Kassel), sollen je Cholecystin 0,5 u. Papaverinhydrochlorid 0,02 g enthalten. Cholecystin wird als „an Alkali gebundener Salicylsäurephenylester" deklariert. — *Rensantee* (Biologische Werke, Brackwede), als Bestandteile angegeben „Kalisalze, Kieselsäure u. Arbutin". Gegen Nierenleiden. — *Cystochrom* (Chemosan A.-G., Wien), intravenös anzuwendende Lsg. von Indigokarmin-Hexamethylentetramin. Zur Prüfung der Nierenfunktionen. — *Alloformin*, Salz des Hexamethylentetramins mit Phosphorsäure. — *Potencin Wittkop* (WITTKOP und Co., Münster), Ampullen mit je 0,015 des bisher unbekannten milchsauren Yohimbins. — *Uterosan* (WITTKOP u. Co., Münster), Ampullen mit je 5 mg Yohimbinlactat, 0,2 g Ovarienextrakt u. 2 mg Codeinphosphat. Gegen klimakterische u. amennorhöische Zustände. — *Menolysin compos.* enthält nur Yohimbin u. Codein. — *Tetraphorin* (Dr. FREUND u. REDLICH, Adlershof), polyhormonales Organpräparat aus Uterus, Placenta, Hypophyse u. Nebenniere, in Ampullen. — *Triazolon* (Dr. GILLIG u. WEGENER, Mainz), Tabletten aus Dimethylphenylpyrazolon salicyl,. Lactylphenetidin u. Papaverinhydrochlor. — *Owowop* (Tetewop A.-G., Berlin), Tabletten aus besonders schonend getrockneter Ovarialsubstanz; im Ausland führt das Präparat den Namen: *Ovarnon*. — *Caedoverm* (Efeka-Neopharm, Hannover), Tabletten mit angeblich: je 0,05 g Chininsulfosäureester (?), 0,01 g Santonin u. 0,5 g Flores Tanaceti u. Zäpfchen mit je 0,1 g Sulfonaphthalin (?). Wurmmittel. (Pharm. Ztg. **71**. 314—16.) ROJAHN.

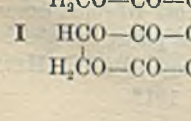
G. Malcolm Dyson, *Moderne Untersuchungen in der Chemotherapie.* I.—V. Mitt. Übersicht mit beigegebenen Strukturformeln. (Pharmaceutical Journ. **116**. 3—4. 32—33. 101—03. 170—71. 261—62.) BEHRLE.

N. Schoorl, *Narkoseäther.* Es wird auf die Notwendigkeit hingewiesen, den Ä. für Narkose unter Bedingungen aufzubewahren, die der B. von Peroxyd u. Aldehyd vorbeugen, vor allem also unter Ausschluß von Luft u. Licht. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **70**. I. 964. Utrecht, Univ.) SPIEGEL.

C. A. Rojahn und **F. Struffmann**, *Igarsan.* Hersteller: HELLMUTH SCHMITD, Chem. pharmaz. Präpar. Berlin W. 35 Magdeburgerplatz. Als Rheumatismusmittel angeboten. 1. Zum äußerlichen Gebrauch: 9—10%ig. Lsg. von Salicylsäure in 80—85%ig. A. 2. Zum innerlichen Gebrauch: aromatisierte etwa 1,3%ig. Salicylsäurelsg. in verd. A. (Apoth.-Ztg. **41**. 273. Braunschweig, Technische Hochschule.) ROJAHN.

C. Mannich und **Sze Yih**, *Untersuchung des chinesischen Geheimmittels „Po-Lin-Gie".* Hersteller: KIU-FU Company, Shanghai. Die Tabletten enthalten etwa 3% Phenolphthalein, 5% Calciumhypophosphit, 25% Stärke, 50% Milchzucker, ferner ein Silicat als anorgan. Füllmittel. Wird als Universalmittel angepriesen. (Apoth.-Ztg. **41**. 318—19. Frankfurt a. M., Universität.) ROJAHN.

Marcellus Rix, *Tricarbin.* *Tricarbin, fester Kohlensäureester des Glycerins,*



I

$C_9H_{10}O_9$ (I), fast unl. in k. W., l. Eg., F. 140 bis 150° nach Sintern ab 128°, kann als medizin. Hautpuder Verwendung finden. (Ztschr. f. medizin. Chemie **4**. 4—5.) JUNG.

F. Falk, *Über Chloramin-Heyden.* Vf. berichtet über die vielseitige Anwendungsmöglichkeit des *Chloramins* in der Medizin, Chirurgie, zur Desodorierung u. Desinfektion. (Der prakt. Desinfektor **17**. 1—8. München, Chirurg. Heil-Anstalt Josefinum.) ROJAHN.

C. A. Rojahn und **F. Struffmann**, *Desinfex.* Darsteller: Merz-Werke, Frankfurt a. M.-Rödelheim. Enthält etwa: 12,5% Glycerin, 1% Kaliseife, 1% K_2CO_3, 0,3% eines Chlorkresols (F. 72—73°) in 58 gewichts-%ig. oder 65,5 volum-%ig. A. (Apoth.-Ztg. **41**. 298—99. Braunschweig, Techn. Hochschule.) ROJAHN.

Alexander Winter & Söhne, Pistyan, und **Paul Meyersberg**, Preßburg, *Konservieren von Heilschlamm.* Der nasse Schlamm wird mit neutralen hygroskop. Salzen, z. B. $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, Na_2SO_4, NaCl, $MgCl_2$ oder mit Glycerin vermischt. Er läßt sich dann versenden, ohne seine kolloide Beschaffenheit u. seinen Radiumgehalt zu verlieren. (**Oe. P. 101 037** vom 8/1. 1924, ausg. 25/9. 1925.) KÜHLING.

H. K. Mulford Co., übert. von: **John Reichel**, Philadelphia und **Frank Mc Elroy Huntoon**, Swarthmore, V. St. A., *Gewinnung von Antikörpern.* Durch Injektion mit Bakterien gewonnenes Antikörper enthaltendes tier. Serum wird mit Emulsionen frischer Bakterien versetzt, die Mischung bei mäßig erhöhter Temp. bebrütet u. zentrifugiert. Das hierbei erhaltene Sediment wird bis zur Freiheit von tier. Serum mit Salzlsg. gewaschen, in einer 0,25% $NaHCO_3$ enthaltenden Salzlsg. verteilt, $^1/_2$—1 Stde. auf 55° erhitzt, wiederholt zentrifugiert u. schließlich durch eine Filterkerze gefiltert. Das Filtrat ist nahezu frei von Eiweißstoffen. (**E. P. 210 762** vom 23/1. 1924, Ausz. veröff. 26/3. 1924. A. Prior. 1/2. 1923. **Austr. P. 16 552** vom 22/2. 1924, ausg. 29/7. 1924.) KÜHLING.

Albert Furrer und **Paul Eggimann**, Schweiz, *Entwesungsmittel*, bestehend aus einer Mischung von gepulverter Holzkohle, Schwefel u. CaO (zum Trockenhalten). Zum Gebrauch wird die Mischung entzündet. Sie wirkt durch Entw. von SO_2. (**F. P. 567 204** vom 19/1. 1923, ausg. 27/2. 1924.) KÜHLING.

Auguste Magistry, Frankreich, *Ungeziefervertilgungs- und Desinfektionsmittel*, bestehend aus $Ca(OH)_2$, besonders dem bei der Zersetzung von CaC_2 hinterbleibenden. (**F. P. 598 108** vom 23/4. 1925, ausg. 7/12. 1925.) KÜHLING.

Hermann Suida, Mödlung b. Wien, *Desinfektionsmittel.* Die rohen, mit chem. Mitteln noch nicht behandelten, aber vom Pech befreiten schweren Buchenholzteeröle werden vor ihrer Vermischung mit Seife einer aufeinanderfolgenden Reinigung mit schwachen Alkalien u. mit verd. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. unterworfen. (**Oe. P. 102 297** vom 29/11. 1922, ausg. 11/1. 1926.) KAUSCH.

Bertram K. Hollister, Chicago, *Zur Aufbewahrung von chirurgischem Nähzeug geeignete Flüssigkeit.* Die Fl. besteht aus einer Mischung von im wesentlichen oberhalb 184° sd. Kerosen, welches mit etwas in $CHCl_3$ o. dgl. gel. $HgCl_2$ versetzt ist u. auch antisept. Öle, wie Eukalyptusöl u. dgl. enthalten kann. (**A. P. 1 495 180** vom 27/1. 1919, ausg. 27/5. 1924.) KÜHLING.

G. Analyse. Laboratorium.

F. Lehmann, *Wirtschaftliche Tiegeldreiecke.* 3 Eisendrähte biegt man zu Winkeln von 65° u. schiebt die Enden mit einiger Spannung in 3 Porzellanröhrchen. (Chem.-Ztg. **50**. 193—94. Berlin.) JUNG.

C. M. Bible, *Pipetten für Kaliwerke.* Um die Umrechnung bei K_2O-Beststs. nach der K_2PtCl_6-Methode zu erleichtern, schlägt Vf. vor, Pipetten mit einem Fassungsraume von 19,38 ccm oder einem Vielfachen derselben zu benutzen. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 143. Nastsville [Tenn.].) GRIMME.

R. Zsigmondy, *Über feinporige Filter und neue Ultrafilter.* Die Anwendung der *Membran-* u. *Ultrafeinfilter* (mit Literaturübersicht). Es gelang Vf. (Unterss. gemeinsam mit **Kratz, Carius, Kuhmichel** u. **Behre**), Filter zum Filtrieren von Lsgg. in organ. Lösungsmm. herzustellen. Diese „*Zellafilter*" sind auch gegen Alkalien u. starke Säuren widerstandsfähiger. Sie können in verschiedenen Porenweiten hergestellt werden. Ein sehr dichtes Filter hielt aus einer Lsg. von *Nitrocellulose* in Aceton den gel. Anteil weitgehend zurück, ein Beweis für die kolloide Natur derartiger Systeme. Auch für *Osmometer* lassen sich Membranen u. Säckchen herstellen, die Dialyse u. Best. des *osmot. Drucks* kolloider Lsgg. in organ. Solventien ermöglichen, was für die Unters. von *Kautschuklsgg.* von Bedeutung ist. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 398—401. Göttingen, Univ.) JUNG.

H. Bechhold, *Zur Geschichte der Kolloidfilter.* Bemerkung zu einem Prospekt der Firma ZAHRADNIK, Prag. Die Herst. von *Kolloidfiltern* auf porösen Porzellanerdegeräten stammt zuerst vom Vf. Die Modifikation von ZAKARIAS ist keine Vereinfachung. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 402.) JUNG.

R. M. Hixon, *Laboratoriumsmischmaschine für feste Körper.* Eine behelfsmäßige Einrichtung. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 138. Ames, Ja., Jowa State Coll.) WILKE.

Aubrey C. Grubb, *Die Dewarsche Flasche in den Laboratoriumsübungen für physikalische Chemie.* Bei der Best. der Neutralisationswärme von Säuren u. Basen in verd. Lsgg. ist mit großem Vorteil die Dewarsche Flasche als Calorimeter angewandt worden. In der Mitte der Flasche wird eine Glasröhre befestigt, die am Ende zu einer dünnwandigen Kugel ausgeblasen ist u. die zweite Fl. enthält. Nach dem Temperaturausgleich zwischen den beiden Fll. wird dann die Kugel durch leichten Schlag zertrümmert u. die entwickelte Wärme ohne jede Schwierigkeit gemessen. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 163. Saskatchewan, Saskatoon, Kanada.) WILKE.

J. W. Mc Bain und **A. M. Bakr**, *Eine neue Sorptionswage.* (Vgl. BAKR u. MC BAIN, Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 2718; C. **1925**. I. 1964.) Es wird ein App., der im wesentlichen aus einer Federwage mit Quarzspiralen besteht, zur Messung der Sorption von Gasen u. Dämpfen an festen Oberflächen beschrieben, der innerhalb weiter Bedingungen betreffs Druck u. Temp. anwendbar ist. Kalibrierung u. Meßmethode sind im Original eingehend beschrieben. Die Sorptionswage ist zur Best. der Sorption von Dämpfen u. Gasen an Holzkohle, an krystallinen Oberflächen, von Feuchtigkeit an Baustoffen verschiedener Art, von verschiedenen flüchtigen Fll. an Schießbaumwolle angewandt worden. Sie wird sich auch bei Hydratationsphänomenen u. auch zu Mol.-Gew.-Beststt. in kleinen Mengen Lsg. benutzen lassen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 690—95. Bristol [Engl.], Univ.) JOSEPHY.

F. A. Mason, *Mitteilung über die Molekulargewichtsbestimmung nach Rasts Camphermethode.* Nach einer Mitteilung CALLANS (Chemistry and Ind. **43**) eignet sich der elektr. geheizte Schmelzpunktsapp. vorzüglich (MASON, Chemistry and Ind. **44**. 577; C. **1925**. II. 1073) zur Mol.-Gew.-Best. nach RAST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 1051; C. **1922**. II. 1069). (Chemistry and Ind. **45**. 199.) JUNG.

George H. Needham, *Eine einfache Methode zur Demonstration kolloider Teilchen.* Vf. gibt Anleitung, durch Anbringung einer schwarzen Blende jedes Mikroskop zur Unters. von Kolloiden brauchbar zu machen. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **15**. 45.) ROJ.

Pierre Fourment und **Henry Roques**, *Das Diphenylendiaminacetat (Benzidinacetat) zum mikrochemischen Nachweis und zur Färbung pflanzlicher Gewebe, die Pentosane enthalten.* Vff. lösen durch Aufkochen 1 g Benzidin in 10 ccm Eg. u. 30 ccm W. u. verdünnen auf 50 ccm. Dieses Reagens färbt die in mikroskopischen pflanzlichen Schnitten oder Pflanzenpulvern enthaltenen Lignin-, Skelett-, Cutikularsubstanzen, Korkelemente, Pektinstoffe, Gummi u. Pflanzenschleime gelb bis orange. Einwirkungsdauer 5—10 Min. oder länger. Färbungen sind l. in A., unl. in W. u. Glycerin. Gefärbte Präparate sind ohne Verzerrung lange haltbar. Die Rk. wird auf eine chem.

Verb. der Pentosane mit Benzidin zurückgeführt. Cellulosebestandteile können durch Färbung mit Methylenblaulsg. (1:1000), Benzoazurin (gesätt. Lsg.), Hämatoxylin etc. gesondert hervorgehoben werden. (Bull. soc. pharm. Bordeaux **64**. 22—27.) Roj

Hugo Maria Kellner, *Photographische Photometrie mit intermittierender Belichtung vom Standpunkt eines neuen Schwärzungsgesetzes.* In der Literatur ist die Ansicht darüber geteilt, ob intermittierende Belichtung gegenüber der kontinuierlichen eine Abweichung der Wrkg. zeigt oder nicht. Vf. studiert die Abhängigkeit des Schwarzschildschen Exponenten von der wirkenden Lichtmenge; für p wird gefunden:

$$p = a + b e^{-c\,[\log(i\,t)]^2}$$

wobei a, b u. c Konstanten sind. Für die Schwärzung folgt eine Gleichung:

$$S = m\,e^{-\frac{g}{\sqrt[n]{i t^p}}}$$

dabei sind m, g u. p Konstanten. Die mit dieser Formel berechneten Werte stimmen mit den experimentell gefundenen vollkommen überein. Über die Solarisation gibt die Gleichung keine Auskunft. Für die prakt. photograph. Photometrie ergibt sich, daß 5 Beststt. gemacht werden müssen, weil 5 Variable vorhanden sind. Bei intermittierender Belichtung müssen die Tourenzahl des rotierenden Sektors, der Öffnungswinkel u. die Variabilität des Exponenten p in Betracht gezogen werden. Das neue Schwärzungsgesetz erfüllt den Zweck, die Photographie als exaktes photometr. Meßprinzip einzuführen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **24**. 41—62.) Kellermann.

Karl Schaum und **Hugo Maria Kellner**, *Photometrische und spektralphotometrische Studien. V. Ein Röhrenphotometer für die Spektralphotometrie im Ultraviolett.* (IV. vgl. Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **23**. 73; C. **1925**. I. 1477.) Vff. rüsten das von Schaum u. Henss (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **23**. 7; C. **1924**. II. 789) angegebene Photometer mit Quarzoptik aus. Als Lichtquelle dient ein Al-Funke unter W. Zur Prüfung der Genauigkeit der Methode wurde die Absorption von KNO_3-Lsg. mit älteren Messungen verglichen, wobei sich gute Übereinstimmung ergibt. Gemessen wurde ferner die Absorption von Rohrzucker, die Werte sind in einer Tabelle zusammengestellt. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **24**. 85—90.) Kellermann.

Chr. Winther und **E. H. Mynster**, *Ein neues Ultraviolettfilter.* Vff. verwenden eine Lsg. von $Cu(OH)_2$ in der 6-fachen Menge NH_3, die zur vollständigen Lsg. notwendig wäre; sie gehen aus von 2,6%ig. $CuSO_4$-Lsg. Das zweite Filter besteht aus einer 0,046%ig. Lsg. von Diamantfuchsin in W. Beide Filter werden in 1 cm Schichtdicke angewendet. Die maximale Transparenz liegt bei 375 $\mu\mu$, die Durchlässigkeit erstreckt sich von etwa 405 bis 320 $\mu\mu$. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **24**. 90—96.) Kellermann.

Hugo Freund, *Ein neues Colorimeter.* Das Colorimeter (Ernst Leitz, Wetzlar) lehnt sich im wesentlichen an die Bauart von Duboscq an u. zeichnet sich durch die opt. Ausrüstung aus. (Chem.-Ztg. **50**. 194.) Jung.

Jean A. Athanasiu, *Über die Anwendung von Wasser-Alkoholgemischen in der elektrometrischen Untersuchung der Fällungsreaktionen.* Um bei der potentiometr. Fällungsanalyse die vielen Fehler u. Unzuträglichkeiten zu vermeiden, die durch Absorption, unscharfes Einstellen des Potentials, allmähliches Wandern des Potentials usw. entstehen, hat Vf. Verss. angestellt, um die Brauchbarkeit von W.-A.-Gemischen zu prüfen. Zu den Verss. dienten 30% A. u. Lsgg. von Ce-, Ba-, Hg- u. Pb-Salzen, die teils mit Kaliumferrocyanid, teils mit Kaliumchromat titriert wurden. Aus den Tafeln ist zu ersehen, daß durch den Zusatz des A.-W.-Gemisches eine erhebliche Verschärfung des Umschlagspotentials erzielt wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 519—21.) Haase.

J. C. M. Sauerbier, *Die Bereitung des Katalysators zur Elementaranalyse nach Heslinga.* Es empfiehlt sich unter Vermeidung des $MnCO_3$ wie folgt zu verfahren: Durch Zusammengeben äquivalenter Mengen $MnSO_4$ u. $KMnO_4$ fällt man MnO_2 aus: $2KMnO_4 + 3MnSO_4 + 2H_2O = K_2SO_4 + 5MnO_2 + 2H_2SO_4$, dekantiert h. mit W., trocknet u. erhitzt $^1/_2$ Stde. auf 300°. Die Verbrennung erfolgt am besten mit einem Gemisch von O_2 u. Luft. Man kann dann 100 mg Substanz mit sehr wenig Katalysator verwenden. (Chem. Weekblad **23**. 168—69. Delft, Techn. Hochsch.) GROSZFELD.

P. E. Verkade und **J. Coops jr.**, *Der Vorschlag, eine zweite thermochemische Eichsubstanz aufzustellen.* (Antwort an W. SWIETOSLAWSKI.) Die Vff. wenden sich gegen die Darst. von SWIETOSLAWSKI (Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 84; C. **1925**. I. 2713); sie halten ihre histor. Darst. der Entw. der Frage voll aufrecht u. weisen SWIETOSLAWSKI Inkonsequenz nach, da er selbst vorgeschlagen hat, die Werte mit Benzoesäure mit Verss. mit anderen Eichsubstanzen, z. B. Rohrzucker, Naphthalin u. Salicylsäure, zu kontrollieren. Von diesen Eichsubstanzen ist nur *Salicylsäure* geeignet, die die Vff. als sekundäre Eichsubstanz vorgeschlagen haben. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 1536—40. 1925. Rotterdam, Handelshochsch.) W. A. ROTH.

Ernst Cohen, P. E. Verkade, Saburo Miyake, J. Coops jr. und **J. A. van der Hoeve**, *Die Verwendung von Salicylsäure als Eichsubstanz in der Calorimetrie.* Nachdem COHEN u. S. MIYAKE (vgl. S. 1757) nachgewiesen hatten, daß *Salicylsäure* beim Umkrystallisieren aus W. merkbare Mengen Vakuolen-Wasser einschließt, mußte die *Verbrennungswärme* von verschieden gereinigten Salicylsäurepräparaten bestimmt werden. Nur aus W. umkrystallisierte Säure gibt inkonstante Zahlen (5220 bis 5238 cal. pro g); krystallisiert man sie nochmals aus trockenem Ä. um, so erhält man die früher von VERKADE u. anderen angegebenen Werte (5242 $cal._{15}$ pro g, in Luft gewogen). Von jedem Präparat wird vor u. nach der Verbrennung die Löslichkeit in trockenem Bzl. bei 30,00° bestimmt: bei der reinen wasserfreien Säure 0,98 g in 100 g Lsg. Erhitzen auf 100—105° i. vac. über P_2O_5 treibt das W. nicht aus, feines Pulvern u. Erhitzen nähert die Verbrennungswärme dem richtigen Wert. — Man muß die Eichsubstanz Salicylsäure also schärfer als bisher definieren; welche Lösungsmm. außer trockenem Ä. noch in Frage kommen, wird untersucht werden. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **35**. 48—53. Utrecht-Rotterdam.) W. A. ROTH.

Erich König, *Eine Verbesserung der Hempelpipette für die Gasanalyse.* In die Absorptionskugel ist ein Röhrchen mit 2 Schwimmerventilen ähnlich wie beim Orsat-Kleine-App. eingebaut. Beim Hin- u. Zurücksaugen wird das Gas durch die Absorptionsfl. gezwungen, so daß Schütteln nicht notwendig ist. Die Pipette wird von der Firma STRÖHLEIN Co., Düsseldorf, geliefert. (Chem.-Ztg. **50**. 194.) JUNG.

Gilbert E. Seil, *Bestimmung von Blausäure in Gasgemischen.* Eine Tutwiler-Gaspipette beschickt man bis zur Marke mit Stärkelsg., läßt 500 ccm HCN-Gasgemisch dazu u. versetzt durch den oberen Einlauf unter ständigem Schütteln mit ca. $^1/_{10}$-n. Jodlsg. bis zur bleibenden Bläuung. Blaue Lsg. ausgießen, mit W. nachwaschen u. mit Thiosulfatlsg. (1 ccm = 0,2288 mg HCN) titrieren. Ansäuern mit HCl, 1 Min. stehen lassen u. abermals titrieren. 1 ccm Titrationsdifferenz = 0,2288 mg HCN in 1 l Gasgemisch. — Die Thiosulfatlsg. wird hergestellt durch Verdünnen von 84,75 ccm 0,1-n. Lsg. auf 1 l, die Stärkelsg. durch Sättigung von verd. Stärkelsg. mit $NaHCO_3$. Zur Feststellung der zum Ansäuern nötigen HCl-Menge wird im Vorvers. eine im Tutwiler abgemessene Menge mit HCl 1:8 titriert. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 142 bis 43. Pittsburgh [Pt. J.) GRIMME.

Hans Tropsch, *Über Kochsalzlösung als gasanalytische Sperrflüssigkeit.* Bemerkung zu der Arbeit von FRITZ G. HOFFMANN. (Vgl. S. 1857.) Das Ansäuern der NaCl-Lsg. hat den Zweck, ein alkal. Werden beim Eindringen von alkal. Absorptionsfll. zu verhindern. Es genügt ein Zusatz geringer Mengen H_2SO_4, die die

Absorptionsfähigkeit für CO_2 nicht erhöht. Zweckmäßig ist es, die NaCl-Lsg. mit CO_2 zu sättigen. Es empfiehlt sich der Zusatz von Phenolphthaleinlsg. zum Sichtbarmachen eines etwaigen alkal. Werdens. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 401. Mülheim-Ruhr.) JUNG.

Wilh. Gumz, *Die Verbrennungstemperatur und ihre graphische Ermittlung.* Vf. gibt verschiedene graph. Zusammenstellungen, aus denen die Verbrennungstemp. unter Berücksichtigung der verschiedenen Beeinflussungsfaktoren, wie Luftüberschuß, Luftvorwärmung u. Abstrahlung berechnet werden kann. (Feuerungstechnik **14**. 109—12.) NEIDHARDT.

Marcel Jacob, *Über die Ausnutzung der Messungen der magnetischen Drehung in der Analyse von Gemischen.* Die magnet. Drehung ist zur Charakterisierung eines Stoffes sehr geeignet, ihre Messung ist aber zu umständlich, weil sie ein konstantes magnet. Feld bezw. einen konstanten elektr. Strom zur Voraussetzung hat. Diese letztere Schwierigkeit wird dadurch aufgehoben, daß man neben der zu untersuchenden Substanz eine Bezugssubstanz in das Feld einbringt u. gleichzeitig beobachtet; da die Abhängigkeit der Drehung von der Feldstärke für alle Körper die gleiche ist, so wird das einmal erreichte Verhältnis der Drehungen durch Stromschwankungen nicht gestört. — In Vf.s Verss. wurde das Feld in einer 60 cm langen Spule aus 6 mm breitem Cu-Rohr (1250 Umwickelungen) erzeugt; durch das Cu-Rohr floß W.; die Stromstärke betrug ca. 250 Amp. Die Untersuchungsfl. befand sich zwischen der Lichtquelle u. der Bezugsfl., in welcher eine in der Lichtrichtung verschiebbare Halbwellenplatte angebracht wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 573—74.) BKM.

Elemente und anorganische Verbindungen.

H. B. Mc Donnell, *Schnellmethode zur Bestimmung von Ozon.* Beschreibung einer Testmethode für O_3-haltige Luft aus Ozonisierungsanlagen. Einen 60 ccm-Meßkolben beschickt man mit je 30 ccm Thiosulfatlsg. (5 ccm = 5 ccm 0,01%ig. Jodlsg.) u. 30 ccm 1%ig. KJ-Lsg., gibt 5 Tropfen 2%ig. Stärkelsg. hinzu u. leitet die O_3-haltige Luft durch die Mischung u. beobachtet die Zeit, in welcher die Fl. beginnt, sich zu bläuen. O_3-Konz. = proportional der Zeit. Die Methode kann auch zur Best. von Cl_2-Luftgemischen benutzt werden. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 135. College Park [Md.].) GRIMME.

H. Gille, *Über Absorption chemischer Nebel. Zugleich Vorschlag einer Methode zur Bestimmung von Schwefeltrioxyd in feuchten Röstgasen.* Für die Betriebskontrolle bei der Herst. von SO_2 für die Sulfitzellstoffabrikation ist die Best. des in den Röstgasen enthaltenen SO_3 wichtig. Meist wird SO_2 in J-Lsg., $SO_2 + SO_3$ durch Absorption in KOH bestimmt, was bei trocknem Gas ohne weiteres möglich ist. In feuchten Gasen wird aber das SO_3 nicht restlos absorbiert. Es gelang, den Nebel mit Watte zurückzuhalten; die Watte wurde ausgewaschen u. in der Lsg. SO_2 u. SO_3 durch Titration mit J u. NaOH bestimmt. Ein Vers., mit dem trocknen Gas vor den Wäschern so zu verfahren, verlief negativ. Die Verss. REMYS (S. 2178) erklären dieses Resultat. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 401—02. Naumburg a. Saale.) JUNG.

George W. Pucher und **Harold A. Day**, *Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Hydroxylamin.* Die von Vff. beschriebene Methode zur colorimetr. Best. von *Hydroxylamin* beruht auf der Rk. mit *Benzoylchlorid* u. *$FeCl_3$* (vgl. BAMBERGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 1805 [1895]). Zu 4 ccm Lsg., die 0,8—3,5 mg Hydroxylaminhydrochlorid enthalten, werden 2 Tropfen Benzoylchlorid, 4 ccm A. u. 2 ccm Na-Acetatlsg. (2 g in 100 ccm) gegeben, 20—30 sec. geschüttelt, 2—3 Min. stehen gelassen, dann 2 ccm $FeCl_3$-Lsg. (0,5 g $FeCl_3.6H_2O$ u. 2 ccm konz. HCl auf 100 ccm) zugegeben u. auf 25—50 ccm verd. Nach Absetzen des Benzoylchlorids wird im Colorimeter abgelesen. Die Ausgangslsg. muß neutral oder wenig sauer sein, Wärme u. ein Überschuß von Alkali beim Neutralisieren sind zu vermeiden.

Die Best. kann auch in Ggw. von *Glucose* ausgeführt werden, wenn das Verhältnis Hydroxylamin: Glucose nicht größer als 1 : 20 ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 672—76. Buffalo [N. Y.], Medical School u. General Hospital.) JOSEPHY.

Ludwig Moser und **Erich Ritschel**, *Die Bestimmung und die Trennung seltener Metalle von anderen Metallen.* VI. *Die Bestimmung der Löslichkeit und Empfindlichkeit analytisch verwertbarer Caesium- und Rubidiumkomplexverbindungen.* (V. vgl. Monatshefte f. Chemie **45**. 323; C. **1925**. I. 2396.) Von den weiter unten angeführten Komplexverbb. des *Cs* u. *Rb* kommen für quantitative Zwecke nur die *Perchlorate, Pikrate* u. *Bitartrate* in Frage. Zur Trennung von Rb u. Cs kann der Sprung der Löslichkeiten der Bitartrate benutzt werden. Als sicherster qualitativer Nachweis von Rb u. Cs bei Ggw. von K ist derjenige mit Silicomolybdänsäure anzusprechen, durch welche K-Ion nicht gefällt wird. Desgleichen empfiehlt sich auch die Rk. mit Zinnbromwasserstoffsäure. Für den Nachweis von Rb u. Cs allein ist die Rk. mit Phosphorwolframsäure u. mit Na-Kobaltinitrit am geeignetsten.

Versuche. Sämtliche Rkk. sind genau bei 20° ausgeführt, die Rk.-Zeiten betragen 5 u. 10 Min. Die Löslichkeiten *L* beziehen sich auf 20°, die Empfindlichkeit *E* ist bei 20° auf das Metall bezogen. 1. *Perchlorat*, (n-$HClO_4$-Lsg.) *L* für $CsClO_4$ = 15,74, $RbClO_4$ = 10,04; *E* für Cs = 1 : 256, Rb = 1 :585. Bei Fällung mit $NaClO_4$ anstatt mit der freien Säure fällt die Empfindlichkeit. 2. *Natriumpikrat* (5% Na-Pikratlsg.), *L* für $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OCs$ = 3,08, $C_6H_2(NO_2)_3ORb$ = 3,80, $C_6H_2(NO_2)_3OK$ = 5,06. *E* für Cs = 1 : 1581, Rb = 1 : 1475. 3. *Natriumkobaltinitrit* (30 g Kobaltnitrat, 60 ccm W. 100 ccm 60%ig. $NaNO_2$ u. 3 ccm Eg. Zu je 20 ccm der Lsg. vor der Verwendung 1 ccm Eg.). Die Ndd. enthalten 1—2% Na, weshalb sie als Wägungsform nicht in Betracht kommen. *E* für Cs = 1 : 25300, Rb = 1 : 29500. 4. *Natriumbitartrat* (10%ig. Lsg.), *L* für $CsHC_4H_4O_6$ = 71,13, $RbHC_4H_4O_6$ = 8,520, $KHC_4H_4O_6$ = 5,415. *E* für Cs = 1 : 3,52, Rb = 1 : 246. 5. *Antimontrichlorid* (20% Lsg. in konz. HCl). Die Fällung mit $SbCl_3$ liefert beim Vorwiegen des Cs-Ions eine Cs-reiche Verb. (vielleicht $SbCl_3 \cdot 6CsCl$) die durch überschüssiges $SbCl_3$ die stabile Form $2SbCl_3 \cdot 3CsCl$ liefert. Die Verb. ist in konz. HCl beträchtlich l.; durch W. wird Hydrolyse hervorgerufen, *E* für Cs = 1 : 505, Rb = 1 : 8,18, K = 1 : 10,23. 6. *Zinntetrachlorid* (50% Lsg. von $SnCl_4$ in konz. HCl), *E* für Cs = 1 : 2741, Rb = 1 : 363. 7. *Zinntetrabromid* (20 g $SnBr_4$ in 100 ccm HBr von d = 1,38). Die Ndd. haben die Zus. $2CsCl \cdot SnBr_4$ u. $2RbCl \cdot SnBr_4$, l. in verd. H_2SO_4, unl. in konz. HCl. *E* für Cs = 1 : 4518, Rb = 1 : 140. 8. *Wismutchlorid.* Die mit $BiCl_3$ entstehenden Ndd. zeigen in der, wegen Zurückdrängung der Hydrolyse notwendigen hohen Ionenkonz. zu große Löslichkeiten, als daß sie für analyt. Zwecke zu verwenden wären. 9. *Natriumsilicomolybdat.* (Eine sd. Lsg. von Natriumsilicat wird nach u. nach mit einer Aufschlämmung von 20 g Molybdänsäure in W. versetzt, der ausfallende, voluminöse Kieselsäurend. mit NaOH gel., dann mit HNO_3 bis zur starken Gelbfärbung versetzt, filtriert u. auf dem Wasserbad auf ein Vol. von ca. 300 ccm eingeengt.) *L* für Cs-Silicomolybdat = 0,4, Rb-Silicomolybdat = 4,1. *E* für Cs = 1 : 6325 u. Rb = 1 : 199. 10. *Phosphorwolframsäure* (10% Lsg. von P_2O_5 $20WO_3 \cdot 11H_2O + 16H_2O$). Die Ndd. sind als Wägungsform wegen wechselnder Zus. ungeeignet, die Löslichkeiten haben mangels definierter Phasen nur bedingten Wert. *L* für Cs-Phosphorwolframat 0,04, Rb-Phosphorwolframat = 0,075, K-Phosphorwolframat = 0,135. *E* für Cs = 1 : 202400, Rb = 1 : 29490. (Monatshefte f. Chemie **46**. 9—22. 1925.) TAUBE.

H. W. Foote und **W. M. Bradley**, *Die Bestimmung des Calciums durch Umwandlung des Oxalats in das Carbonat.* *Ca* kann genau als Carbonat bestimmt werden, wenn das Oxalat zwischen 675° u. 800° in einem Strom von trocknem CO_2 geglüht wird. Diese Methode liefert ebenso gute oder bessere Ergebnisse als die Umwandlung des Oxalats in Oxyd. Sie hat vor der Oxydmethode den Vorteil, daß das Carbonat ohne Gefahr, daß Feuchtigkeit oder CO_2 aufgenommen wird, gewogen werden kann,

u. daß Zeit beim Filtrieren gespart wird, da $CaCO_3$ durch einen Goochtiegel filtriert wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 676—78. New Haven [Conn.], YALE Univ.) JOS.

M. L. Nichols und **O. J. Thies, jr.**, *Der Einfluß von Citraten auf die Fällung von Bariumsulfat.* Lsgg. von Na_2SO_4 u. Na-*Citrat* wurden gemischt u. verd., beim Zusatz von $Ba(NO_3)_2$ schied sich ein gelatinöser Nd. von Ba-Citrat ab u. bei Ggw. einer großen Menge Na-Citrat wurde für Augenblicke der ganze Inhalt des Reagensrohres fest. Beim Schütteln des Gemisches wandelte sich der gelatinöse Nd. unter geringer Wärmeentw. in einen milchigen Nd. wahrscheinlich von $BaSO_4$ um, die Trübung verschwand in wenigen Augenblicken, u. eine klare oder schwach opalescierende „Lsg." blieb zurück. Die klarste „Lsg." wurde erhalten, wenn die Konz. des Na-Citrats doppelt so groß war wie die des $BaSO_4$. Ein Überschuß des Citrats hat keine nachteilige Wrkg. In konz. „Lsgg." von $BaSO_4$ nimmt die Stabilität der Lsg. mit zunehmender Konz. ab, die Trübung zu. Wesentlich für eine klare „Lsg." ist, daß das $BaSO_4$ zuletzt zugegeben wird. Die Verss. wurden auch mit K_2SO_4, $BaCl_2$ u. Na-Citrat u. andern Salzen gemacht. Es zeigt sich, daß für eine $BaSO_4$-„Lsg." nicht eine spezif. Substanz nötig ist, sondern nur $Ba^{\cdot\cdot}$-, SO_4'' u. Citrationen. Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn keine Säure in der Lsg. ist. Die Trübung nimmt mit der Temp. zu. Die klarsten „Lsgg." wurden der Dialyse durch Kollodiummembran unterworfen, nach einigen Tagen konnte in der dialysierenden Fl. kein $BaSO_4$ nachgewiesen werden. Durch Elektrolyte wird es zum Teil ausgeflockt. Durch Elektroendosmose koonnte nicht sicher festgestellt werden, zu welchem Pol das Kolloid wandert. Die gegenseitige Ausflockung von $BaSO_4$ u. kolloidalem Fe_2O_3 u. die negative Wrkg. des kolloiden As_2O_3 sprechen dafür, daß diese „Lsgg." negativ geladene kolloidale Dispersionen von $BaSO_4$ sind, in denen sich die Teilchen in außerordentlich fein verteiltem Zustand befinden. — Bei der Best. von *S* als $BaSO_4$ in Ggw. von Citraten werden befriedigende Ergebnisse erzielt, wenn vor der Fällung mit $BaCl_2$ etwas mehr HCl zugefügt wird, als zur vollständigen Umwandlung der Citrate in Citronensäure nötig ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 302—09. Ithaca [N. Y.], Cornell Univ.) JOSEPHY.

A. Cobenzl, *Bariumsulfat und dessen Verbindung mit Schwefelsäure.* Zu den Beobachtungen von KRAUSS (S. 1859) weist Vf. darauf hin, daß Cl-frei gewaschenes $BaSO_4$ nach dem Trocknen bei höherer Temp. wieder starken Cl-Gehalt zeigte; beim Erhitzen entwichen Cl- u. H_2SO_4-Dämpfe. Die Grünfärbung der Flamme könnte demnach durch flüchtiges $BaCl_2$ oder $Ba(NO_3)_2$ bedingt sein. (Chem.-Ztg. **50**. 168.) JUNG.

Hugo Freund, *Beiträge zur colorimetrischen Analyse einiger Metalle.* Die Beschreibung von einigen weiteren Beispielen aus der Praxis (s. S. 734) wird fortgesetzt. So werden die Bestst. von Mo, W, Cr, P, Fe u. Co, wie sie im Eisenhütten- u. Stahlwerkslaboratorium ausgeführt werden, angegeben. (Zentralbl. d. Hütten u. Walzw. **30**. 94—97. Wetzlar.) WILKE.

Ed. Donath, *Bestimmung kleiner Mengen von Silber neben Blei.* Die Trennung von *Ag* u. *Pb*, auch in Ggw. von Cu, beruht auf der Fällung des Ag als Metall durch Red. in ammoniakal. Lsg. mit Glycerin (vgl. Sitzungsber. [K.] Akad. Wiss. Wien **82**. II. [1882] u. S. 2048). (Chem.-Ztg. **50**. 222.) JUNG.

Theo. F. Buehrer und **O. E. Schupp, jr.**, *Aufeinanderfolgende potentiometrische Titration von Kupfer und Eisen in metallurgischen Produkten.* Die Titration mit Natriumdichromat nach Red. mit $SnCl_2$-$HgCl_2$, $TiCl_3$ u. $CrCl_2$ wurde untersucht. Dabei gab nur die Red. mit $CrCl_2$ befriedigende Ergebnisse mit Cu-, Cu-Fe-Lsgg. u. mit Cu-Fe-Prodd. $CrCl_2$ reduziert das $CuCl_2$ zu CuCl u. schließlich zu feinverteiltem metall. Cu. Wird dann anschließend mit Dichromat titriert, so erhält man in der Titrationskurve deutlich Richtungsänderungen bei der Oxydation von Cr^{II} zu Cr^{III}, Cu^0 zu Cu^I, Cu^I zu Cu^{II} u. Fe^{II} zu Fe^{III}. Dabei hat sich folgendes Verf. bewährt: 0,3—0,4 g des Cu-Erzes o. ä. werden in 10 ccm Königswasser gel. u. mit einem Überschuß an konz. HCl zwecks Überführung der Nitrate in Chloride zur Trockne eingedampft. Hierauf wird

mit möglichst wenig W. wieder aufgenommen, 1—2 ccm konz. HCl zugesetzt u. einige Min. zwecks in Lsg. bringen der bas. Salze digeriert, die Gangart abfiltriert u. das Filtrat in ein 200 ccm-Gefäß gebracht. Zum Filtrat werden nun 5—10 ccm konz. HCl zugesetzt, mit einer etwa 2,5 cm dicken, vorher gereinigten Kerosinschicht überdeckt, $CrCl_2$-Lsg. bis die Lsg. durch das entstandene feine Cu rot gefärbt wird u. dann noch 10—15 ccm überschüssige $CrCl_2$-Lsg. zugegeben. Bei der Red. muß der elektr. Rührer stets gehen; die Flüssigkeitsmenge hält man am besten zwischen 50—70 ccm, da die Titrationspunkte bei größerem Vol. nicht so scharf ausfallen. Die potentiometr. Titration wird dann bei Raumtemp. ausgeführt. Mg, Al, Ca, Mn, Zn, Ag, Pb, Na u. K stören nicht, auch kann die Titration ruhig ohne Abfiltration der Gangart ausgeführt werden. As u. Sb können durch Kochen mit granuliertem Zn entfernt werden. — Die direkte Titration von Cu u. Fe mit $SnCl_2$ u. $TiCl_3$ gelingt nicht, bessere Ergebnisse werden schon mit $CrCl_2$ erzielt, aber am besten ist die oben wiedergegebene Methode zur Best. der beiden Metalle. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 121—24. Univ. Arizona, Tucson [Ariz.].) WILKE.

Alexander Smith Russell, *Volumetrische Bestimmung von Uran, Vanadin, Kupfer und Eisen in Uranerzen.* Bei Ggw. von As_2O_3, Mo u. $CaWO_4$ wird das Erz in Königswasser gel., zur Trockne verdampft u. SiO_2 u. WO_3 abgeschieden. Die Lsg. wird dann mit H_2SO_4 bis zum Auftreten von Dämpfen abgeraucht u. nach Verdünnung werden Pb u. Ba als Sulfate, Cu, As_2O_3 u. Mo mit H_2S abgeschieden. Nach Austreiben des H_2S wird mit $KMnO_4$ bis zur blaßroten Färbung behandelt. Wenn das Erz frei von diesen Beimengungen ist, können die übrigen Bestandteile, auch Cu, ohne Trennung bestimmt werden. — Die Best. beruht auf 3 Operationen: 1. Die Lsg. von U, V, Fe u. Cu in 6-n. H_2SO_4 wird mit 3% Zn-Amalgam geschüttelt, bis die violette Farbe von $V^{\cdot\cdot}$ bestehen bleibt; folgende Umwandlungen treten dabei ein: $U^{VI} \longrightarrow U^{IV}$, $V^{V} \longrightarrow V^{II}$, $Cu^{II} \longrightarrow Cu$ u. $Fe^{III} \longrightarrow Fe^{II}$. Cu löst sich im Amalgam. Dann wird die Lsg. in überschüssige $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$-Lsg. gegossen; Umsetzung: $U^{IV} \longrightarrow U^{VI}$, $V^{II} \longrightarrow V^{V}$, u. $Fe^{II} \longrightarrow Fe^{III}$. Dann wird auf 80° erwärmt u. mit $^1/_{10}$-n. Uranosulfatlsg. in 4-n. H_2SO_4 titriert bis zum Verschwinden der Violettfärbung. — 2a. Die mit $KMnO_4$ völlig oxydierte h. Lsg. wird mit NH_4OH versetzt, bis grade kein Nd. entsteht, abgekühlt, mit 5 g KJ u. einer Paste von frisch bereitetem CuJ als Katalysator versetzt; das entstandene J_2 wird mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfat titriert; der Verbrauch zeigt die Umwandlungen $V^{V} \longrightarrow V^{IV}$, u. $Fe^{III} \longrightarrow Fe^{II}$ an. — 2b. Ein Teil der ursprünglichen Lsg. wird in derselben Weise mit KJ behandelt; das dann verbrauchte Thiosulfat entspricht den Umwandlungen $V^{V} \longrightarrow V^{IV}$, $Cu^{II} \longrightarrow Cu^{I}$ u. $Fe^{III} \longrightarrow Fe^{II}$. — 3. Ein 3. Teil der Lsg. wird wie unter 1. behandelt, zu der h. völlig oxydierten Lsg. H_3PO_4 u. einige Tropfen gesätt. Diphenylaminlsg. in konz. H_2SO_4 zugegeben u. mit $^1/_{10}$-n. $FeSO_4$-Lsg. in 2-n. H_2SO_4 titriert bis zum Verschwinden der blauen Farbe; Umsetzung: $V^{V} \longrightarrow V^{IV}$. Aus 2. u. 3. läßt sich der Cu- u. V-Gehalt, aus 2a. u. 1. der Fe- u. U-Gehalt berechnen. Bei Abwesenheit von V vereinfacht sich die Unters.; 3. fällt weg. — Die Überred. zu U^{III} bei Operation 1. wird vermieden, indem die mit Zn-Amalgam reduzierte Fl. $^1/_2$ Min. der Luft ausgesetzt wird, bevor sie in die $KMnO_4$-Lsg. gegossen wird. Die Luftoxydation von Vanadin(2)- u. Uran(4)-sulfat wird durch genügende H_2SO_4-Konz. u. Arbeiten bei gewöhnlicher Temp. vermieden. (Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. T 57—60. Christ Church, Oxford.) R. SCHMIDT.

H. B. Dunnicliff und **Kanshi Ram**, *Die Theorie des Zeitfaktors bei der De-Haen-Low-Bestimmung von Kupferspuren.* Die de Haen-Lowsche Best. von *Cu-Spuren* hängt von der Rk. zwischen $CuSO_4$ u. KJ ab:

$$2\,CuSO_4 + 4\,KJ = 2\,CuJ + 2\,K_2SO_4 + J_2$$

Das freigemachte *J* färbt eine Stärkelsg. blau. Empfindlichkeit: 1 Teil Cu in 5 Millionen. Die Rk. zwischen freiem *J* u. Stärke erfolgt augenblicklich. (Grenzen: $J = 1{,}5 \cdot 10^{-5}$ g/ccm, Stärke $= 5{,}10^{-5}$ g/ccm.) Die Beobachtung, daß bei gegebenen

Stärke- u. J-Konzz. u. zunehmender KJ-Konz. die Farbe schneller erscheint u. intensiver ist, wird bestätigt. Die Ggw. der Stärke u. des gebildeten CuJ sind die hauptsächlichsten Ursachen für den Zeitfaktor (Periode vor der Entw. der blauen Farbe) der Rk. Eine geringe Acidität u. das entstehende K_2SO_4 beeinflussen den Zeitfaktor nicht. Der Zeitfaktor nimmt zwischen 0 u. 30° ab, oberhalb 30° wieder zu. Oberhalb 68° wird in verd. Lsgg. keine Farbe hervorgerufen. (Kolloid-Ztschr. **38**. 168—74. Lahore.) LASCH.

R. Biazzo, *Über die Bestimmung des Kupfers in Kupfersulfat des Handels.* Das Verf. des Vf.s beruht auf einer Abänderung der bekannten Methode von VOLHARD. Es stützt sich auf die Tatsache, daß Rhodankalium in schwefelsaurer Lsg. von $KMnO_4$ quantitativ oxydiert wird nach der Gleichung: $HCNS + 3O = SO_3 + HCN$. Man löst 5,4938 $CuSO_4$ in 250 ccm W., oxydiert Ferrosalz mittels Chlorwasser, entfernt das Cl_2 durch Kochen u. fällt das Fe mittels NH_3. Nach Abkühlen füllt man 50 ccm der vom Fe abfiltrierten Fl. in einen Kolben von 220 ccm, gibt so viel KCN-Lsg. hinzu, um die Fl. zu entfärben, darauf 44 ccm $^1/_{10}$-n. KCNS-Lsg., säuert mit verd. H_2SO_4 an, füllt zur Marke auf, gibt nochmals 0,3 ccm W. zum Ausgleich für das Vol. des ausgefallenen Cuprorhodanids hinzu, filtriert u. titriert 200 ccm mittels $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$-Lsg. bis zur schwachen Rotfärbung; jetzt gibt man dieselbe Menge $KMnO_4$-Lsg., die zur Titration verbraucht war, nochmals hinzu u. titriert den Überschuß an $KMnO_4$ mittels $^1/_{10}$-n. KCNS-Lsg. zurück. Ist n die Anzahl der bei der letzten Titration verbrauchten $^1/_{10}$-n. KCNS-Lsg., so ist $CuSO_4 \cdot 5H_2O\,\% = 100 - 2{,}5\,n$. Kleine Mengen Chloride haben keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Best. (Rendiconto Accad. Scienze Fisiche e Mat. [Napoli] [3] **31**. 69—71. 1925.) GOTTFRIED.

Denton J. Brown, *Eine neue Methode zur elektrolytischen Trennung von Metallen.* Statt einer Hilfselektrode taucht Vf. einen Draht aus dem abzuscheidenden Metall in die zu elektrolysierende Lsg., der mit der Zelle u. dem Voltmeter ebenso verbunden wird wie eine Hilfselektrode. Das Potential der Kathode in bezug auf den Draht wird auf —0,1 bis —0,2 V gehalten; bei Bi, das Neigung zur Abscheidung in pulveriger Form hat, wird ein etwas weniger negatives Potential gewählt. Draht u. Kathode müssen zusammen gewogen werden. Nach Abscheidung eines Metalls wird der Draht durch den eines anderen abzuscheidenden Metalls ersetzt. Belegdaten für die Abscheidung von *Cu* aus einer noch HCl, Hydroxylamin u. $SnCl_2$ enthaltenden Lsg., von *Cd* aus einer noch HCl, Hydroxylamin u. $PbCl_2$ enthaltenden Lsg., von *Sb* aus einer noch HCl, Hydroxylamin u. $SnCl_2$ enthaltenden Lsg. u. von *Sn* aus einer noch HCl, Hydroxylamin u. $CdCl_2$ enthaltenden Lsg. sind angegeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 582—83. Lincoln [Nebr.], Univ.) JOSEPHY.

Edwin A. Hill, *Unter dem Mikroskop gemessene Krystallwinkel.* Vf. beschreibt eine Methode zur Messung sämtlicher Winkel fester Krystalle u. Mk. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 651—54. Washington [D. C.], Univ.) JOSEPHY.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Stanley G. Willimott und **Frank Wokes**, *Untersuchung des Lebertrans auf seinen Vitamin A-Gehalt.* Es wird versucht, eine Einheit des Vitamin A-Gehaltes im Lebertran festzustellen. Die von der „United States Pharmacopoeia" aufgestellte Einheit ist diejenige Gewichtsmenge Lebertran, die täglich einer weißen Ratte gegeben werden muß, um die experimentell hervorgerufenen Symptome des Vitamin A-Mangels zu heilen u. einen Gewichtsanstieg von 10—20 g in fünf Wochen zu erzielen. In einem Gramm Öl sollen mindestens 50 Einheiten enthalten sein, d. h. 20 mg Öl entsprechen einer Einheit. Andere Autoren fanden, daß 1,7—5 mg Öl genügten, um in 4 Wochen ein merkliches Wachstum hervorzurufen. Als minimalste Dosis für den Wachstumsunterhalt junger Ratten beanspruchen die Vff. 1—2 mg Lebertran. (Pharmaceutical Journ. **115**. 718—20. 1925.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Carlos Ghigliotto, *Über den Nachweis sehr kleiner Formaldehydmengen in Vergiftungsfällen und in Nahrungsmittelkonserven.* Es wird gefunden, daß Eiweißstoffe den Nachweis selbst sehr geringer Mengen HCHO nicht stören, u. daß dieser durch Erhitzen des Untersuchungsmaterials mit eisenhaltiger H_2SO_4 oder Voisenets Reagens erbracht werden kann. Die Schiffsche Rk. jedoch bleibt aus. (Bull. soc. pharm. Bordeaux **64**. 36.) ROJAHN.

A. Schamelhout, *Die fünfte Ergänzung zum französischen Arzneibuch.* (Vgl. S. 744.) Vf. bespricht die neu aufgenommenen chem. u. galen. Präparate. (Journ. Pharm. de Belgique **8**. 147—51.) ROJAHN.

Arthur W. Lupton, *Pharmazeutische Berechnungen. Prozentuale Lsgg.* Vf. gibt Formeln an zur Umrechnung des in engl. Gewicht angegebenen Gehaltes pharmazeutischer Zubereitungen in den %-Gehalt u. umgekehrt, sowie Anweisung zu anderen pharmazeut. Berechnungen. (Pharmaceutical Journ. **116**. 331—33.) ROJAHN.

L. Rosenthaler, *Mikrochemische Reaktionen des Tutokains.* Vf. gibt mikrochem. Rkk. des *Tutocains* (Elberfelder Farbwerke vorm. FRIEDR. BAYER u. Co.), *Novocains* u. *Cocains* mit Platinchlorid, Goldchlorid [Diammino-Tetranitro-Kobalti] Kalium, KJ, Trinitroresorcin u. $HgCl_2$ an, die wegen der abweichenden Krystallformen der Rk.-Prodd. die mkr. Identifizierung obiger Anästhetica gestatten. (Abbildungen im Original.) (Pharm. Zentralhalle **67**. 177—79.) ROJAHN.

W. B. Forbes, *Vergleichende Untersuchungen von Handelsgerbsäuren.* Herst., chem. Konst. u. die Methoden zur *Gehaltsbest.* werden besprochen. Am brauchbarsten sind nach Verss. des Vf. die Cinchoninmethode von HOOPERS u. die modifizierte Antipyrinmethode von CRONZEL. Handelsgerbsäure enthielt neben 6,4 bis 6,9% Gallussäure u. 8,0—9,38% W. 82,65—85,46% Gerbsäure. (Pharmaceutical Journ. **116**. 225—29.) ROJAHN.

Elisa Mosso, *Über die Bestimmung von Filicin im ätherischen Farnwurzelextrakt.* Vergleichende Unterss. nach den Methoden von SCHMIDT, welche von der italien. Pharmacopoe aufgenommen ist, u. von GORIS ergaben die absol. Überlegenheit der ersteren. Des weiteren wurde festgestellt, daß der Filicingehalt der Wurzel, da es sich um einen Reservestoff handelt, im Frühjahr, vor Erwachen der Vegetation am höchsten ist. (Giorn. Farm. Chim. **75**. 8—13. Turin.) GRIMME.

H. Angewandte Chemie.

III. Elektrotechnik.

Fr. Vogel, *Der heutige Stand der elektrolytischen Metallgewinnung.* (Metallbörse **16**. 313—14. 341—42.) BEHRLE.

Francesco Giordani, *Über die Leistungsfähigkeit von Diaphragmenelektrolysatoren mit Kreislauf für Chloralkalien.* IV. u. V. Mitt. (III. vgl. Rendiconto Accad. Scienze Fisiche e Mat. [Napoli] [3] **28**. 142 [1922].) Rein theoret. Arbeiten über die Theorie der Diaphragmenkatalysatoren mit Kreislauf für Chloralkalien, in denen Vf. die Richtigkeit einer früher angegebenen Formel nachweist, die die Stromausbeute als Funktion der Alkalikonz. der ausfließenden Kathoden-Fl. darstellt. Die Formel lautet:

$$R = 1 - \frac{n}{1 + \frac{K_1}{K_2}} + \frac{0{,}0103\, K_{1,2}}{(U_{OH} + U_M)\left(1 + \frac{K_1}{K_2}\right) C_2};$$

es bedeuten n die Überführungszahl des Kations im Alkali, K_1 die Partialleitfähigkeit des Chlorids im Katholyt, K_2 die Partialleitfähigkeit des Alkalis im Katholyt, $K_{1,2}$ die Gesamtleitfähigkeit des Katholyten, U_{OH} die effektive Geschwindigkeit des [OH]′ für 1 Volt Potentialdifferenz, U_M die effektive Geschwindigkeit des [K]′ für 1 Volt Po-

tentialdifferenz u. C_2 die Konz. des Alkalis im Katholyten. (Rendiconto Accad. Scienze Fisiche e Mat. [Napoli] [3] **30**. 135—49. 182—88. 1924. Neapel.) GOTTFR.

Francesco Giordani, *Physikalisch-chemische Studien über den Katholyten der Diaphragmenelektrolysatoren mit Kreislauf für Chlornatrium.* D.- u. Leitfähigkeitsbestst. von Lsgg. von NaCl, NaOH u. NaCl + NaOH verschiedener Konz. u. bei verschiedenen Tempp. Die Versuchsergebnisse sind in Tabellen übersichtlich angeordnet. (Rendiconto Accad. Scienze Fisiche e Mat. [Napoli] [3] **30**. 150—65. 1924. Neapel.) GO.

S. Setoh und **Y. Toriyama**, *Die Wirkung atmosphärischer Feuchtigkeit auf die dielektrischen Verluste und den Kraftfaktor in faserigen Isoliermaterialien.* Die dielektr. Verluste nehmen sehr stark zu, wenn der Feuchtigkeitsgehalt der umgebenden Luft wächst. Gute Imprägnierung verringert die Verluste bei starker Feuchtigkeit. Der Kraftfaktor von nicht oder unvollkommen behandelten faserigen Isoliermaterialien erreicht den Wert 1 bei ca. 70—80% Feuchtigkeit. (Scie. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **3**. 283—323. Tokyo.) R. SCHMIDT.

Jean Rey, *Helligkeit und Lichtfluß der lichtstarken, in elektrischen Scheinwerfern verwendeten Kohlen.* Vf. bestimmte die Helligkeit (also pro 1 qcm strahlende Fläche) u. den gesamten Lichtfluß der lichtstarken Kohlebogen, deren Kohlen einen Ce- u. Ti-haltigen Kern haben. Er fand an deutschen, französ. u. amerikan. Proben die bis 837 Kerzen ansteigende Helligkeit im hellsten Punkt, 458 Kerzen im Durchschnitt, obwohl von den Erzeugerfirmen bedeutend höhere Lichtstärken angekündigt wurden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 1133—34. 1925.) BIKERMAN.

N. Ryland Davis und **C. R. Burch**, *Ein Einzelelektrodenbogen.* Vff. berichten von einem Einzelelektrodenbogen, der durch Anlegung eines Wechselstroms von 5 kV mit höheren Frequenzen als 10000000 Cyclen an eine kurze Elektrode aus Cu- oder Mo-Draht entsteht. Der Bogen entsteht spontan, wenn der Draht dünn genug ist (0,1 mm), ein dickerer Draht muß erst am Ende mit einem Glasstab berührt werden. Die Entladung gleicht einer Flamme mit Zungen, die bis zu 15 cm lang sind (vgl. Abbildungen im Original) u. vom Elektrodenmaterial schwach gefärbt sind. Am Ende des Drahtes bildet der Bogen eine Kugel von geschmolzenem Metall, von der aus der Bogen sich fortbewegt. (Nature **117**. 342. Manchester, Metropolitan-Vickers Electrical Co.) JOS.

Emil Haefely & Cie. A.-G., Basel, Schweiz, *Herstellung von Isolierkörpern aus Holz für elektrotechnische Zwecke.* Das Holz wird nach dem Trocknen am Stück mit einem dünnfl. *synthet. Harz* getränkt u. einer dessen Übergang in den festen Zustand bewirkenden Nachbehandlung unterworfen, so daß seine Poren durch die Harzfüllung unter Verfestigung des Gefüges dicht verschlossen werden. — Die dünnfl. synthet. Harze werden zweckmäßig ohne Lösungs- oder Verdünnungsmittel, wie A. oder Bzn., verwendet. Nach dem Tränken wird das Holz unter Druck erhitzt, wobei das synthet. Harz in den unl. u. nicht schm. Zustand übergeht. (**F. P. 600 629** vom 8/7. 1925, ausg. 11/2. 1926. Schwz. Prior. 12/7. 1924. **Schwz. P. 109 561** vom 12/7. 1924, ausg. 1/4. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Aktiengesellschaft für Ozon-Industrie, Berlin-Wilmersdorf, *Kühlen der Elektroden bei Ozonisatoren.* 1. Verf. zum Kühlen der Innen- u. Außenelektroden bei O_3-Generatoren mit Luft, dad. gek., daß jeder der beiden an den Außenseiten des Entladungsraumes angewandten Kühlluftströme zwecks zwangläufiger Verteilung der Kühlluft durch ein besonderes Regulierorgan unabhängig vom anderen eingestellt wird. — 2. dad. gek., daß die Kühlluft den Ozonisatoren im entgegengesetzten Sinne zu dem zu ozonisierenden Gasstrom zugeführt wird. (**D. R. P. 421 666** Kl. 12i vom 30/1. 1924, ausg. 9/3. 1926.) KAUSCH.

Franz Skaupy, Berlin, *Entladungsröhre, insbesondere Glimmlampe*, dad. gek., daß die üblich aus einem gewöhnlichen Metall, etwa Fe, bestehenden Elektroden auf ihrer wirksamen Oberfläche mit einer in bekannter Weise zur Herabsetzung der Be-

triebsspannung dienenden dünnen Schicht eines der Erdalkalimetalle, Ba, Sr oder Ca bedeckt oder in der Oberflächenschicht mit demselben legiert sind. (**D. R. P. 425 856** Kl. 21f vom 3/5. 1922, ausg. 1/3. 1926.) KAUSCH.

Rütgerswerke Akt.-Ges., Abteilung Planiawerke, Berlin. (Erfinder: **Leopold Kahl**, Berlin-Wilmersdorf), *Imprägnierungsmittel mit hoher Verkokungszahl für Bogenlichtelektroden*, dad. gek., daß es aus mit kolloidalem C angereichertem u. geschmolzenem Pech besteht. (**D. R. P. 425 940** Kl. 21f vom 13/6. 1922, ausg. 1/3. 1926.) KA.

Köln-Rottweil Akt.-Ges., Berlin, *Alkalischer Elektrolyt für galvanische Primärelemente und Sammler, insbesondere Lalande-Elemente*, dad. gek., daß er aus Alkalicellulose besteht. (**D. R. P. 426 186** Kl. 21b vom 13/11. 1924, ausg. 3/3. 1926.) KA.

Friedrich Schäffer, Hagen i. W., *Säureabscheider für Batterieräume elektrischer Bleisammler*, welcher aus einer Mehrzahl dünner, gelochter, mit zueinander versetzter Löchern in gewissem Abstand parallel zueinander angeordneter Bleiblechen besteht, dad. gek., daß die Zwischenräume der Bleche mit einem säurebeständigen Stoff hochentwickelter Oberfläche, der dem Durchgang der Luft nur geringen Widerstand bietet, gefüllt wird. (**D. R. P. 426 394** Kl. 21b vom 6/9. 1925, ausg. 10/3. 1926.) KAUSCH.

Prest-O-Lite Co., Inc., New York, übert. von: **Raymond C. Benner**, Bayside, N. Y., *Sammelbatteriescheidewand* aus einer Platte aus Sulfitholzfaser, die mit einem l-Silicat oder gelatinöser H_2SiO_3 imprägniert ist. (**A. P. 1 573 369** vom 21/1. 1922, ausg. 16/2. 1926.) KAUSCH.

IV. Wasser; Abwasser.

G. Elkeles, *Die Bedeutung der gleichmäßigen Verteilung des Chlors im Bassinwasser der Badeanstalten.* Die Art des Zu- u. Abflusses des Badewassers in solchen Badeanstalten, die das Umwälzverf. anwenden, bietet alle Voraussetzungen für eine ungleiche Verteilung des Cl_2 im Bassin u. als Folge davon für eine Überdosierung. Als Abhilfe wird gleichmäßige Verteilung des zufließenden chlorierten W. durch ein die ganze Breite des Bassins einnehmendes, am Boden liegendes durchlöchertes Rohr empfohlen. Das Ergebnis einer solchen Anordnung ist die Verminderung der Sinkstoffe, die Vermeidung der toten Ecken u. infolgedessen auch eine Verminderung des Cl_2-Zusatzes. Die Erklärung für letztgenannte Erscheinung dürfte darin zu suchen sein, daß beim alten Verf. außerhalb der Strömungszone in dem zu schwach gechlorten Teil des W. eine Anreicherung von organ. Substanzen, Algen, Bakterien usw., stattfand, die ihrerseits wieder einen entsprechend größeren Teil des zugesetzten Cl_2 banden u. so zur Verstärkung des Cl_2-Zusatzes über das gewünschte Maß hinaus zwangen. (Gesundheitsingenieur **49**. 151—52. Charlottenburg-Westend, Städt. Untersuchungsamt.) SPLITTGERBER.

E. Awe, *Kesselsteinverhütung mittels Kespurit.* Verss. haben ergeben, daß *Kespurit* ein brauchbares Mittel zur Verhütung von Kesselsteinbildung ist. Seine Wrkg. beruht nicht auf chem., sondern auf physikal. Vorgängen. (Arch. f. Wärmewirtsch. **7**. 85—87. Bielefeld.) NEIDHARDT.

H. Bechhold, *Keimsichere Filter.* Bei allen bisher bekannten keimsicheren Filtern, auch bei den für besonders sicher gehaltenen Kieselgurfilterkerzen, wachsen nach 3—5 Tagen Keime durch das Filter u. verunreinigen das filtrierte W. Vf. hat durch Forschungen über die bakterizide Wrkg. von Metallen u. Metallkompositionen Hinweise für die Möglichkeit erhalten, Hauswasserfilter gegen das Durchwachsen von Keimen auch monatelang zu sichern. Theoret. Gründe sprechen dafür, daß dieses neue, nicht näher beschriebene Verf. sich auch für andere MM. von ähnlicher Porosität eignen dürfte. (Gesundheitsingenieur **49**. 113—15. Frankfurt a. M., Inst. f. Kolloidforschung.) SPLITTGERBER.

R. D. Leitch, *Flußverunreinigung durch saure Grubenabwässer.* Nach kurzen Darlegungen über den Schaden, den sauere Grubenwässer insbesondere in Lokomotiv-

kesseln verursachen, bespricht Vf. die Neutralisation solcher Wässer durch Kalkstein oder Barytsalze. Im Gegensatz zu den europ. Bergwerken entlassen die amerikan. Gruben Wässer mit weit stärkeren Säuregehalten. (Chem. Age **14**. 266—67. Pittsburgh.) Splittgerber.

F. Egger, *Die Überwachung der Aluminiumsulfat-Trinkwasserreinigung.* Am einfachsten läßt sich die Kontrolle des $Al_2(SO_4)_3$-Zusatzes bei Schnellfilteranlagen durch Best. der H_2SO_4 im Roh- u. Reinwasser ausführen. Die Entw. freier CO_2 kann dem W. leicht aggressive Eigenschaften erteilen; daher ist auf die Errechnung der aggressiven CO_2 aus der Best. der freien u. gebundenen CO_2 Wert zu legen. Bei einem etwa erforderlichen Kalkzusatz wird das Schnellfiltrat mit Phenolphthalein geprüft. Die H_2SO_4-Best. gibt dann nur Aufschluß über die Höhe des Sulfatzusatzes. Durch Best. der $[H^{\cdot}]$ gewinnt man Anhaltspunkte über die durch den Fällmittelzusatz hervorgerufenen Veränderungen. Der Reinigungseffekt wird durch Prüfung des W. auf Durchsichtigkeit ermittelt. (Chem.-Ztg. **50**. 167. Stuttgart.) Jung.

Geo. W. Burke, *Nitratbestimmungen.* Die vorgeschriebene Methode zur quantitativen Nitratbest. in W. u. Abw. beruht auf dem Vergleich der Färbung des mit Phenoldisulfosäure befeuchteten Abdampfrückstandes mit derjenigen von Nitratvergleichslsgg. Bei Ggw. von größeren Mengen von organ. Substanzen ist obiges Verf. unbrauchbar, so daß für solche Fälle die Red. der Nitrate (+ Nitrite) des nötigenfalls vorher vom NH_3 befreiten W. u. die colorimetr. Best. nach Nessler empfohlen wird. Bei gleichzeitiger Ggw. von Nitriten müssen diese nach anderen Methoden besonders bestimmt u. nach der Umrechnung auf NH_3 von dem Gesamtwert abgezogen werden. (Journ. Amer. Water Works Assoc. **15**. 169—70. Ames [Iowa], Engineering Experiment Station, Iowa State College.) Splittgerber.

B. H. Butcher, *Verwendung der Chinasäure zur Unterscheidung von Bakterien der Coli- und Aerogenesgruppen.* Nachdem man durch Neutralisation der *Chinasäure* (= *Hexahydrotetraoxybenzoesäure*) mit CaO das chinasaure Calcium hergestellt hat, bereitet man folgendes Reagens: 0,5 g K_2HPO_4 + 0,5 g NH_4Cl (oder anstatt dessen Pepton) + 0,1 g $FeCl_3$ + 10,0 g chinasaures Calcium werden mit W. auf 1 l aufgefüllt. Dieses Reagens erlaubt eine Unterteilung der aus 4 Familien bestehenden Gruppe der Aerogenesbakterien; u. zwar verursachen die beiden Familien *Bact. aerogenes im engeren Sinne* u. *Bact. oxycotum* eine Rot- bis Schwarzfärbung der Lsg., während die beiden anderen Familien, *Bact. cloacae* u. *Bact. levans*, desgleichen sämtliche Familien der *Coligruppe* nicht reagieren. (Journ. Amer. Water Works Assoc. **15**. 171—73. Ames [Iowa], Department of Bacteriology and Agricultural Experiment Station.) Splittgerber.

N. A. Roozendaal, *Moderne bakteriologische Wasseruntersuchung.* Besprechung neuerer Arbeiten, besonders von de Graaff (vgl. Chem. Weekblad **21**. 511; C. **1925**. I. 1001). (Pharm. Tijdschrift voor Neederlandsch Indie **2**. 430—33. 1925. **3**. 58 bis 62.) Groszfeld.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Th. Wolff, *Vorgeschichtliche und antike Keramik.* Kulturgeschichtliche Besprechung. (Sprechsaal **59**. 154—56.) Salmang.

A. Otremba, *Fluor in Emailschmelzen.* (Vgl. S. 2405.) Betrachtungen an eigenen mkr. Unterss. an Hand der Theorie Vielhabers. (Keram. Rdsch. **34**. 158—60. Coethen.) Wecke.

Frederick G. Jackson, *Eine chemische Studie über die Absorption von Schwefeldioxyd aus Ofengasen durch keramische Waren.* 2 Tone, die reich an schlackenbildenden Basen waren u. von denen der eine fast keinen S, der andere 5% S enthielt, wurden geprüft. Selbst unter ungünstigsten Bedingungen (viel SO_2 in den Ofengasen) wurde nur wenig von den Basen (Fe, Al, Mg, Ca, K) in Sulfate verwandelt. Bei 500° nahm die

Ware aus den Feuergasen einer 5% S enthaltenden Kohle nur wenig S mehr auf als bei einer Kohle von 0,5% S. Unter denselben Bedingungen wurde in 87 Stdn. nur wenig mehr S aufgenommen wie in 29 Stdn. Durch Berechnung wurde gefunden, daß bei 50° in 29 Stdn. aus den Feuergasen einer 0,5% S enthaltenden Kohle weniger als 8% des S der Feuergase von der bestrichenen Oberfläche der Ware absorbiert wurde. Bei der Kohle mit 5% S u. 87 Stdn. Brennzeit wurde bei derselben Temp. ein viel geringerer Prozentsatz des S der Feuergase absorbiert. Die absol. Menge aufgenommenen S war nur wenig größer als im Erstfalle. Bei höherer Temp. war die Zerlegung der Sulfate in allen Fällen in gleicher Weise von der Temp. abhängig. Das Massenwirkungsgesetz konnte auf die Zerlegung der Sulfate nicht angewandt werden, weil die Verd. des S im Gase zu groß war. Die Verss. können nicht ohne weiteres auf glasierte Ware übertragen werden. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **9**. 154—73. Columbus, Ohio. Bur. of Mines.) Salmang.

H. G. Fisk, *Ein praktischer, gasbeheizter Versuchsofen für den Bedarf des Betriebes.* (Journ. Amer. Ceram. Soc. **9**. 151—53. New Cumberland [W. Ka.], Crescent Brick Co.) Salmang.

W. Friedmann, *Gasdruckschwankungen und Gasdruckregelung in Glashütten.* (Metallbörse **15**. 2605—07. 2633—34. 2661—62 [1925]. Polytechnikum Friedberg, H.) Behrle.

A. N. Otis, *Anwendung elektrischer Beheizung zur Glaskühlung.* Vorteile: Sauber, wenig Wartung, genaue Temp.-Regelung. (Glass Industry **7**. 62—63. Schenectady, N. Y.) Salmang.

Bureau of Standards, *Fortschritte in der Technologie des Glases. Übersicht über neuere Untersuchungen über Eigenschaften und Herstellung.* Angaben über Festigkeit von Glas. Die „Steine" im Glas bestehen aus Quarz, Tridymit, Christobalit, Wollastonit, Diopsid, Mullit, Korund, Nephelit u. einem Natron-Kalksilicat unbekannter Zuss. Sie werden erzeugt durch Entglasung, unvollständige Lsg. von Materialien des Glassatzes u. Einschlüssen von feuerfestem Material aus den Wandungen u. der Decke des Ofens. Messungen der Viscosität wurden mit genauester Berücksichtigung der Temp.-Messungen vorgenommen. In Bleigläsern mit $n_D = 1{,}620$ konnte die Dispersion durch Ersatz von 2% CaO durch SiO_2 von 37,5 auf 36,6 herabgesetzt werden. Durch Herabsetzung des ZnO-Gehaltes von Borosilicatgläsern von 2,5% auf weniger als 0,5% wird die Dispersion bei ähnlichem Brechungsindex reduziert, wodurch sie für opt. Zwecke brauchbarer werden. Zur B-Best. wurde die Methode von Sargent bevorzugt. Über Eigenschaften von Glasplatten vgl. Bur. of Stand. Circular Nr. 164 u. U. S. Government Master Specification Nr. 123. Aus einer Abb. eines Wannenofens geht hervor, daß die Wannensteine ausgewechselt werden können, ohne die Ofendecke zu schädigen. (Chem. Metallurg. Engineering **33**. 93—94.) Salmang.

—, *Lagerfolgen für Tafelgläser.* Bei feuchter Lagerung kann W. Tafelgläser anfressen. (Sprechsaal **59**. 156—59.) Salmang.

Vaughan H. Stott, *Die Viscosität von Glas.* An einem weichen Laboratoriumsglase wurde festgestellt, daß die log η-Temp.-Kurve u. die Erhitzungskurve bei etwas über 500° eine Einbuchtung haben. Die Vicosität beträgt dabei $10^{13,7}$ Poisen, ist also viel größer als bei den früher beobachteten Umwandlungspunkten. Ebenso wurde durch Auswertung der von A. A. Michelson (Journ. Geology **25**. 405 [1917]) angegebenen Gleichung für Verdrängung einer viscosen M. durch eine Last:

$$S = S_0 + A\left(1 - e^{-\lambda\sqrt{t}}\right) + Bt,$$

eine Änderung der Konstanten bei etwa 500° gefunden. An Hand von 12 Kurven, die im log η-Temperaturfelde eingetragen sind, wird gezeigt, daß die Kurve in der Nähe des Wertes $\eta = 10^{13,7}$ Poisen gestört ist. Aus den Viscositätsmessungen von Washburn u. Shelton (Bull. 140 Engin. Exper. Stat. Univ. of Illin.) an Natron-

Kieselsäuregläsern läßt sich das Verhältnis von log η zu verschiedenen Kieselsäuregehalten u. bei verschiedenen Tempp. graph. darstellen. Alle Kurven haben bei 66% SiO_2 entsprechend der Verb. $Na_2O \cdot 2SiO_2$ einen Wendepunkt, woraus man schließen könnte, daß diese Verb. im Glase gel. vorkommt. Die mangelhafte Übereinstimmung der früher veröffentlichten Messungen wird nachgewiesen u. einige eigene Messungen angeführt. (Journ. Soc. Glass. Technology **9**. 207—26. 1925. Teddington, National Physical Laboratory.) Salmang.

A. Q. Tool und **E. E. Hill**, *Über die Konstitution und Dichte von Glas.* Vff. stellen folgende Hypothese auf, die die beim Kühlen des Glases beobachteten Erscheinungen erklären soll: Unter gewissen Kühlbedingungen sollen sich gewisse prakt. umkehrbare Vorgänge, die einige oder alle das Glas bildenden Moleküle umfassen, so abspielen, daß andere mit der Kühlung verbundene Vorgänge, wie Absonderungen u. Krystallisation verhindert werden, wodurch der glasige Charakter bewahrt wird. Die durch Abkühlung gestörten Vorgänge können außer Krystallisationen auch solcher Art sein, wie sie zur B. des n. glasigen Zustandes erforderlich sind. Die Erscheinungen beim Kühlen der Gläser u. einige ihrer Eigenschaften können durch Änderung der Wärmebehandlung verschoben u. rückläufig gemacht werden. (Journ. Soc. Glass. Technology **9**. 185—206. 1925. Washington, Bureau of Standards.) Salmang.

W. E. S. Turner, *Natur und Konstitution von Glas.* Vf. zählt die in den letzten Jahren neu entdeckten Eigenschaften des Glases auf. In seinem Laboratorium wurde festgestellt, daß wieder erschmolzenes Glas andere Formbarkeit hat als aus Rohstoffen erschmolzenes bei gleicher Zus. Feuchtigkeit in den Rohstoffen beeinflußt ebenfalls die Formbarkeit. Solche Gläser erhalten durch Einschmelzen mit sehr geringen Mengen von Alkalisalzen ihre ursprüngliche Formbarkeit zurück ohne Änderung der Zus. *Molekularkomplexität des Glases*: Durch Auswertung der Messungen der Oberflächenspannung von geschmolzenen Gläsern von E. W. Washburn, G. R. Shelton u. E. E. Libman (Univ. of Illin. Bull. Nr. 140. **21**. 1 [1924]) findet er, daß das Mol.-Gew. viel größer als 500 sein muß. Da Molekülassoziationen eines Elektrolyten in solchen Lsgg. vorherrschen, in denen das Lösungsm. eine niedrige dielektr. Konstante hat u. Dissoziationen desselben Stoffes in solchen Lösungsmm., die hohe dielektr. Konstanten haben, vorherrschen, wird gefolgert, daß die Silicate des Glases hoch polymerisiert sind. Das Lösungsm., Kieselsäure, hat die niedrige dielektr. Konstante 4,35. *V. chem. Verb. in Glas*: Trotz vieler Bemühungen, solche, bes. $Na_2Si_2O_5$ im Glase nachzuweisen, ist nichts sicheres bekannt. *Konst. des Glases*: Beim Soda-Kalkglas kann man annehmen, daß die Verb. $Na_2O \cdot SiO_2$, $Na_2O \cdot 2SiO_2$, $2CaO \cdot SiO_2$ u. $CaOSiO_3$, deren Beständigkeit erwiesen worden ist, in Glasflüssen gel. vorkommen. Wegen des Kieselsäureüberschusses dürften $Na_2O \cdot 2SiO_2$ u. $CaSiO_3$ überwiegen. Diese Körper sind in W. oder Säuren l. Die Unlöslichkeit im Glase ist vielleicht durch ihre komplexe Natur bedingt. Hauptsächlich ist aber die Kieselsäure Ursache der Stabilität. Ein Silicatglas kann als ein Schwamm von Kieselsäure aufgefaßt werden, dessen Hohlräume durch Silicate oder deren Dissoziationsprodd. erfüllt sind. Ähnliches kann man vielleicht bei Silicagel u. bei Schutzkolloiden annehmen, deren Schutzwrkg. auf die Umhüllung anderer Kolloide zurückzuführen wäre. Glas u. Silicagel haben gemeinsam folgende Kolloideigenschaften: Adsorptionskraft, Durchlässigkeit für Gase sogar bei tiefen Tempp., besonders für H u. He. (Journ. Soc. Glass. Technology **9**. 147—65. 1925. Sheffield, Univ.) Salmang.

G. Tammann, *Gläser als unterkühlte Flüssigkeiten.* (Journ. Soc. Glass. Technology **9**. 166—84. 1925. — C. **1925**. II. 1379.) Salmang.

Ralph W. G. Wyckoff und **W. Morey**, *Messung der Röntgenstrahlenbeugung bei einigen Soda-Kalk-Silicatgläsern.* (Vorl. Mitt.) Gläser weisen bekanntlich sehr breite Banden auf. Bei Unters. von Gläsern verschiedener Zus. wurden breite u. enge Banden, auch scharfe Linien beobachtet. Diese Gläser zeigten keine Spur von Entglasung u. in dicker Schicht keine milchige Trübung. Gläser, die schwer krystallisieren, geben

die breiten Banden, leicht krystallisierende Gläser geben Linien. (Journ. Soc. Glass. Technology **9**. 265—67. 1925. Washington, Carnegie Inst. Geophysic. Lab.) Salm.

B. Strauß, *Werkstoffe für die Glasformen.* (Glastechn. Berichte **3**. 407—12. Essen.) Salmang.

Ludwig Springer, *Erfahrungen und Untersuchungen über Glasfehler.* Zusammenstellung von Glasfehlern mit vielen Abbildungen. (Glastechn. Berichte **3**. 395—407. Zwiesel, Bay.) Salmang.

H. Thiene, *Nachkriegsgerätegläser.* Bei den Gerätegläsern *Pyrex, Sylex, Vulkanit, Resista* ist die Ausdehnung auf Kosten der Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien herabgesetzt. Das Jenaer Glaswerk hat solche Gläser schon früher hergestellt, jedoch von ihrer Verwendung als Geräteglas wieder abgesehen. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 193—94. Jena.) Wecke.

A. Brass, *Phonolith in der Glasfabrikation.* Petrograph. über das zweckmäßige Untersuchungsverf. bei Anwendung von Phonolith. (Sprechsaal **59**. 145.) Wecke.

Hugo Hermann, *Kann die Beobachtung von Entglasungen zu technologischen Erkenntnissen führen?* Entglasungen können über die Temperaturverhältnisse im Ofen Aufschluß geben. Auffallend sind Cristobalitausscheidungen, die nach dem Vf. vielleicht auf mangelhafte Läuterung hindeuten. Manche Entglasungen sind nach dem Zustandsdiagramm überhaupt nicht zu deuten, wenn nicht die chemische Inhomogenität in Betracht gezogen wird. (Sprechsaal **59**. 142—44.) Wecke.

D. J. Mc Swiney, *Der Einfluß der Korngröße des Sandes auf das Schmelzen und Läutern von Natrium-Kalkglas.* Es ist zweckmäßig, den Schmelzvorgang durch Verwendung von Sand in geeigneten Korngrößen so zu leiten, daß die Schaumbildung möglichst beschleunigt wird, ohne daß die Viscositätssteigerung zu schnell erfolgt. Bei gleichzeitiger Verwendung von Scherben erreicht man das am besten mit einem nicht zu feinen Sande gleichmäßiger Körnung. (The Glass Industry **1925**. 211—15; Keram. Rdsch. **34**. 161—62.) Wecke.

E. Berger, *Eigenschaften des Glases als Werkstoff.* Forts. u. Schluß (vgl. S. 2134). (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **70**. 129—32. Jena.) Wecke.

Oskar Lecher, *Moderne Glasgemenge.* (Vgl. S. 1469.) (Metallbörse **16**. 91—92. 146. 370—71. 594. Cottbus.) Behrle.

G. W. Morey und **N. L. Bowen**, *Das ternäre System Natrium-Metasilicat, Calcium-Metasilicat, Kieselsäure.* Das für die Glasindustrie wichtige System Na_2O-CaO-SiO_2 ist noch nicht untersucht worden. Vff. haben es z. T. bearbeitet, ebenfalls das entsprechende K_2O-System. Hier sind nur Umsetzungen fertiger Silicate mit Kieselsäure berücksichtigt. Die Unters. wurde nach der Abschreckmethode durchgeführt: Eine bekannte Stoffmenge von bekannter Zus. wird bei einer bestimmten Temp. im Gleichgewicht erhalten u. abgeschreckt. Bei schwer krystallisierenden Mischungen genügt es, sie aus dem Ofen zu entfernen. Leicht krystallisierende Massen wurden mit größter Geschwindigkeit abgeschreckt: Das mit einem Pt-Gewicht beschwerte Gefäß wurde durch elektr. Auslösung in k. Hg fallen gelassen. Wegen der langsamen Krystallisation ist die Methode der therm. Analyse nicht anwendbar. Die Ausgangssilicate wurden aus reinsten Rohmaterialien durch 3-maliges Mischen, Schmelzen u. Pulvern auf völlige Homogenität gebracht. Die Analysen wurden immer an den Gläsern selbst vorgenommen, nicht aus den Ausgangsmaterialien errechnet. Es wurde im bedeckten Pt-Tiegel gearbeitet. Mischungen mit weniger als 45% SiO_2 wurden nicht untersucht.

An Hand eines sehr umfangreichen zahlenmäßigen u. graph. Materials wurde belegt, daß 7 krystallin. Verbb. in diesem Bereiche beständig sind. Eine von diesen, SiO_2 kommt in allen 3 Modifikationen Quarz, Tridymit u. Christobalit vor. $CaSiO_3$ kommt in 2 Formen vor, ferner $Na_2O \cdot SiO_2$ u. $Na_2O \cdot 2SiO_2$. Alle diese Verbb. waren schon bekannt. Nicht bekannt waren 3 neue: $2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$, $NaO \cdot 2CaO \cdot 3SiO_2$ u. $Na_2O \cdot 3CaO \cdot 6SiO_2$.

$2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$, das auch $2Na_2SiO_3 \cdot CaSiO_3$ geschrieben werden kann, nimmt nur ein kleines Feld ein u. lag in Krystallen der pyritoedr. Gruppe des isometr. Systems vor. Es kann als Oktaeder vorkommen, das meist durch Würfel gestört wird. Brech.-Ind. 1,571 ± 0,002. F. 1141° ist inkongruent. Die Zerstörung erfolgt unter B. von Krystallen von $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 3SiO_2$ u. einer Fl. von 11,5% CaO-Gehalt. Die Unterscheidung des Ausgangs- u. des Zersetzungsprod. war schwierig. Die Verb. $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 3SiO_2$ kann $Na_2SiO_3 \cdot 2CaSiO_3$ geschrieben werden. Sie nimmt das größte Feld der 10 festen Phasen ein. Sie kann in Kontakt mit 5 festen Phasen bestehen. Wegen Zwillingsbildung konnte die Symmetrie nicht bestimmt werden. Brech.-Ind. $\gamma = 1,599$, $\alpha = 1,596$. Die Krystalle bildeten sich in höherer Reinheit beim Abschrecken. F. kongruent 1284°. Die Verb. ist offenbar stark dissoziiert.

$Na_2O \cdot 3CaO \cdot 6SiO_2$ scheidet sich als erste Phase in großen Mengen aus techn. Gläsern aus, obwohl das Stabilitätsfeld klein ist. Kryst. von orthorhomb. Symmetrie mit der Form 4-, 6- oder 8-seitiger Prismen. Brech.-Index $\gamma = 1,579$, $\alpha = 1,564$. Opt. Achsenwinkel $2V$ ungefähr 75°. Diese Verb. ist in Entglasungsprodd. mehrfach festgestellt worden. Bei 1045° findet Zers. in Wollastonit u. Fl. statt. Der Zerfall erfolgt so schnell, daß man zur Darst. von $Na_2O \cdot 3CaO \cdot 6SiO_2$ das geschmolzene Glas in Hg abschrecken muß. Im binären System $Na_2O \cdot SiO_2$—$CaO \cdot SiO_2$ sinkt die Schmelzkurve bei 3% CaO auf 1060°, bei $CaO \cdot SiO_2$-Zusatz steigt die Temp. bis zu 1141°, der Zers.-Temp. von $2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$ bei 11,5% CaO. Bei weiterer $CaO \cdot SiO_2$-Zufuhr wird $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 3SiO_2$ gebildet bis zu einem flachen Maximum bei 1284°, dem F. dieser Verb. Bei weiterer Zufuhr von $CaO \cdot SiO_2$ fällt die Temp. auf 1282°, dem binären Eutektikum zwischen $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 3SiO_2$ u. Pseudowollastonit, dann steigt sie schnell zum F. des Wollastonits bei 1540° an. Im binären System $Na_2O \cdot 2SiO_2$—$Na_2O \cdot 2CaO \cdot 3SiO_2$ fällt die Temp. bei Zufügung des ersteren zum letzteren bis auf 862° bei 3% CaO u. steigt dann wenig an. Die fl. Phase enthält wahrscheinlich nicht die beiden Verbb., sondern Dissoziationsprodd. Krystallisationen der ternären Mischungen siehe Original.

Jede Mischung, die innerhalb eines Dreiecks zwischen den 3 Phasen $Na_2O \cdot 2SiO_2$—$Na_2O \cdot 3CaO \cdot 6SiO_2$—$SiO_2$ liegt, müßte sich bei dem ternären Eutektikum CaO 5,2, SiO_2 73,5 bei 725° verfestigen. Gemische dieser Zus. sind schwer zu krystallisieren. Die leichtere Krystallisation bei höherer Temp. ist wahrscheinlich auf die kleinere Viscosität zurückzuführen. Dieses Eutektikum ist von größtem glastechn. Interesse, weil es alle techn. wichtigen Gläser umfaßt. Diese Gläser befinden sich während ihrer Verarbeitung oberhalb ihres F., also oberhalb ihres Krystallisationsbereiches. Gläser mit 15% CaO würden wenig unterhalb 1050° zur Entglasung neigen, bei 10% CaO erst unterhalb 1000°, bei 5% CaO erst unterhalb 750°. Geringfügige Abweichungen in irgendeiner Richtung äußern sich in starken Krystallisationen von Kieselsäure, Wollastonit u. $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 3SiO_2$, obwohl das Feld dieser Verb. bei so niederem SiO_2-Gehalt liegt, wie sie in Soda-Kalkgläsern nicht vorkommen. Die in bezug auf die Entglasung günstigste Zus. 5—6% CaO, 71—73% SiO_2 ist gegen W. unbeständig. Die Entglasung der gebräuchlichen Soda-Kalkgläser wird durch den Gehalt an Fe_2O_3, Al_2O_3, MgO u. K_2O hintangehalten. Es liegt also in der Praxis nie ein reines ternäres System vor, da auch die reinsten Sätze durch den Hafenton verunreinigt werden. Bei geringem SiO_2-Gehalt sind die experimentellen Schwierigkeiten groß, da sich Na_2O leichter als SiO_2 verflüchtigt. Na-Orthosilicat konnte in solchen Schmelzen festgestellt werden, ebenfalls eine neue Verb. $Na_2O \cdot CaO \cdot SiO_2$. Sie hat isotrope Krystalle, Brechungsindex wenig unter 1,60, u. wahrscheinlich einen hohen F. Zwischen der Viscosität u. der Oberflächenspannung einerseits u. der Krystallisationstemperatur andererseits besteht keine Beziehung. Über die neben den beschriebenen Krystallphasen bestehenden Glasphasen kann nichts ausgesagt werden. Alle krystallisierten Stoffe sind in der fl. Phase stark dissoziiert, wodurch die Molekularkonst. des Glases

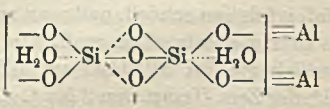
sehr komplex wird. (Journ. Soc. Glass. Technology **9**. 226—64. 1925. Washington, Carnegie Institution.) Salmang.

Erwin Urbschat, *Neue Untersuchungen über Porzellan.* Zusammenfassender Bericht über Vorträge von Keppeler, die Erweichung der Tone, Hirsch, die Wrkg. verschiedener Formen von SiO_2 in Porzellanmm., Hackeloer-Koebbinghoff, die Verunreinigung des gebrannten Porzellans, Funk, Muffelfarben u. Dorfner, sachgemäße Herst. von Schamottekapseln. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 365—68. Berlin.) Ju.

C. Stürmer, *Porzellanbrand und Porosität.* Während des reduzierenden Brandes lagert sich in den Poren der Kohlenstoff ab, der vor dem Glattbrande, in dem die Poren geschlossen werden, entfernt werden muß. Die günstigste Entkohlungstemp. liegt zwischen 900 u. 1000°, weil dann die Porosität am größten ist u. kein von der Zerstörung der Tonsubstanz herrührendes W. mehr entweicht. (Sprechsaal **59**. 153—54.) Salmang.

C. Stürmer, *Kölnisch-braunes Steinzeug.* Die alte Technik des „Kölnischbraun" u. Ableitung ihrer Wiederbelebung nach modernen keram. Grundsätzen. (Keram. Rdsch. **34**. 139—42.) Wecke.

G. A. Kall, *Über die Konstitution des Kaolins.* Vf. stellt für die Bruttoformel $2\,SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,H_2O$ nebenst. Konstitutionsformel auf. (Sprechsaal **59**. 127—28. Karlsruhe.) Wecke.



R. A. Heindl, *Bericht über die Fortschritte in der Erforschung von Kapseltonen.* (Journ. Amer. Ceram. Soc. **9**. 131—44. Bur. of Stand.) Salmang.

A. T. Goldbeck, *Anforderungen an Zement für modernen Straßenbau.* Als Straßenpflaster sind diejenigen Betons unbrauchbar, die durch Eintrocknung der Feuchtigkeit schwinden, durch Temp.-Abnahme schwinden, durch Änderung der Temp. u. der Feuchtigkeit Verwerfungen der Platten zeigen, sich unter dem Einfluß schwerer, oft getragener Wagenlasten verbiegen u. unter dem Frost leiden. Infolgedessen würden sich diejenigen Mörtel am besten eignen, die innerhalb weniger Tage hohe Festigkeiten aufweisen, unter dem Einfluß von Feuchtigkeit u. Temp. wenig schwinden, u. in größeren Zeiträumen Frost u. Tauwetter, Feuchtigkeit u. Trockenheit, Wärme u. Belastung ertragen. (Proc. Amer. Soc. Testing Materials **25**. II. Techn. Papers. 169—92. 1925. Nat. Crush.Stone Assoc. Washington.) Salmang.

H. S. Mattimore, *Studium der Temperaturen in Tonerdezementen und Methoden des Anmachens.* (Proc. Amer. Soc. Testing Materials **25**. II. Techn. Papers. 192 bis 203. 1925. Harrisburg [Pa.].) Salmang.

G. Agde und **R. Klemm**, *Beiträge zur Kenntnis der Aluminatzemente.* Die Bauxite des Vogelsbergs sind ebenso wie die französischen zur Herst. von Schmelzzement verwendbar. Als Feld dieser Zemente im Gibbschen Dreieck ist das von Endell (1919) angegebene anzunehmen. Die Schmelze besteht aus Krystallen eines melilithähnlichen Körpers u. einer glasigen Grundmasse. Optische Unterss., Lage u. Verlauf der Grenzen lassen auf nahe Verwandtschaft der Portland- u. Aluminatzemente schließen; auch die Abbindevorgänge sind einander ähnlich. Die Säurebeständigkeit der Aluminatzemente ist im allgemeinen recht hoch, jedoch bei Eisenreichtum abträgig beeinflußt. Die Druckfestigkeit der Aluminatzemente läßt bei Wasserlagerung nach. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 175—86. Darmstadt.) We.

Fritz Schott, *Die Einwirkung des Zementstaubes auf die Lunge und die Frage der Tuberkulose bei Zementarbeitern.* Nach des Vfs. Unterss. führt selbst jahrzehntelange Beschäftigung in der Zementarbeit zu keiner lebensgefährlichen Erkrankung der Lungen, sondern höchstens zu katarrhalischen Erscheinungen mit Neigung zu Lungenerweiterung oder zu Staublunge. Mit Sicherheit ist auszuschließen, daß Beschäftigung im Zementgewerbe besondere tuberkulöse Gefahren in sich birgt;

vielmehr verlaufen tuberkulöse Erscheinungen bei Zementarbeitern günstig. (Zement **15**. 126—28. 146—48. Rohrbach.) Wecke.

Calame, *Verhalten des Hochofenzementes in Seewasser.* Bericht über gute Erfahrungen mit Hochofenzementbeton bei Bauten bei Helgoland u. Wesermünde. (Tonind.-Ztg. **50**. 239—41. Wilhelmshaven.) Wecke.

O. Kallauner, *Die Prüfung von Asbestzementschiefer.* Über die Eigenschaften der in der Tschechoslowakei erzeugten Asbestzementschieferplatten. Platten, die als Füllstoff neben Asbest auch Cellulose enthalten, erreichen in ihren verschiedenen Eigenschaften, besonders in den Festigkeiten, nicht die Güte der nur Asbest enthaltenden Platten. (Tonind.-Ztg. **50**. 348—52. Brünn.) Wecke.

Fr. Kubik, *Der Einfluß des Kieselsäuregehaltes auf die Luftbeständigkeit des erhärteten Portlandzements.* Erhärteter kieselsäurereicher Portlandzement ist nicht nur bei Meeresbauten widerstandsfähiger als tonerdereicher, sondern auch an der Luft. (Tonind.-Ztg. **50**. 299.) Wecke.

Paul Hänsel, *Die Entwicklung der Portlandzementfabrikation seit dem Kriege.* Die Darst. behandelt folgende Kapitel: Konstitutionsforschung, Fabrikationstechnik, Qualität des Portlandzements. (Ztschr. f. angew. Ch. **39**. 81—88. Lobositz.) We.

A. Guttmann, *Über die Kornfeinheit der Zemente, besonders der Eisenportlandzemente.* Die feinen Zementanteile haben meist einen höheren Gehalt an CaO u. Gipsstein als die gröberen. Von 2 Eisenportlandzementen hatte der nach dem Siebbefund feinere geringere Festigkeit; jedoch zeigte der gröbere u. Mk. im Durchgang durchs 10000-er Sieb erheblich höheren Gehalt an feinem Korn. Für die quantitative Best. des Feinkorns ist die Sedimentation unter Benutzung der Stokesschen Fallgeschwindigkeitsformel mit der Bauerschen Apparatur zweckmäßig. Das feinste Korn im Eisenportlandzement besitzt annähernd den gleichen Schlackensandgehalt wie das grobe. (Zement **15**. 164—68. 185—87. 200—03. Düsseldorf.) Wecke.

R. Ewert, *Der Einfluß des Zementstaubes auf die Vegetation.* Zement- bezw. Kalkkruste schwächt die Assimilationstätigkeit der Blätter ein wenig ab, hilft jedoch andererseits über Durstperioden hinweg. Eine Verstopfung der Poren findet nicht statt. Ein ungünstiger Einfluß des Zementstaubes auf die Befruchtung der Blüte war nicht festzustellen. Der Zementstaub hemmt das Auftreten von Schädlingen u. Schmarotzerpilzen u. wirkt günstig auf den Boden u. dessen nützliche Bakterienflora. (Zement **15**. 39—42. 61—64. 83—85. 103—06. 128—30. 148—50. 168—70. 203—06.) Wecke.

Otto Gaßner, *Zement und Seewasserbau: Dieses und Jenes als Beitrag zum Problem.* Zusammenfassende krit. Betrachtung der bedeutenderen Unterss. u. Auffassungen mit 79 Literaturbelegen. (Zement **15**. 86—88. 106—08. 130—31.) Wecke.

Horst Laeger, *Neuzeitliche Sackkalkherstellung.* Beschreibung der von C. v. Grueber erbauten Sackkalkanlage der Berginspektion Rüdersdorf. (Tonind.-Ztg. **50**. 257—58.) Wecke.

Chas. M. Pease, *Tunnelöfen zum Brennen von Kalk.* Der Ofen gliedert sich in 6 Zonen, die Einfuhr-, Absauge-, Vorfeuer-, Feuer-, langsame Kühl- u. schnelle Kühlzone, die in folgendem Längenverhältnis zueinander stehen: 1,8 : 2,8 : 2,8 : 4,2 : 3,5 : 1,7. (Kalk-Products **1925**, Nr. 20; Tonind.-Ztg. **50**. 255—56.) Wecke.

A. Schack, *Wirkungsgrad und Brennstoffverbrauch von Kalkbrennöfen mit Gasfeuerung.* Vf. stellt die Wärmegleichung für einen gasgefeuerten Kalkbrennofen auf u. untersucht die entstehenden Wärmeverluste: Strahlungsverlust, Verlust durch Luftüberschuß u. Abgasverlust. Aus der Summe der Verluste u. dem Gesamtwärmeaufwand wird der Gesamtwirkungsgrad berechnet. (Arch. f. Wärmewirtsch. **7**. 65 bis 69. Düsseldorf.) Neidhardt.

S. H. Ingberg, *Die Hitzebeständigkeit von Gipswänden.* Gipswände können Feuer gut zurückhalten. An der Brandseite wird der Gips durch Entwässerung bröckelig,

hält aber an der kälteren Seite stand. Das bröckelige Material wurde von der Feuerspritze leicht weggewaschen. (Proc. Amer. Soc. Testing Materials **25**. II. Techn. Papers. 299—314. 1925. Bur. of Stand.) Salmang.

D. Knickerbacker Boyd, *Ziegel.* Die Beurteilung von Ziegeln sollte nicht an einzelnen Steinen, sondern an ganzen Wänden durchgeführt werden. Eingehende Erörterung der Prüfung von Ziegeln. (Proc. Amer. Soc. Testing Materials **25**. II. Techn. Papers. 315—34. 1925. Philadelphia [Pa.].) Salmang.

A. J. Dale, *Beziehung zwischen der Feuerfestigkeit, der Erweichung unter Belastung und der physikalischen und chemischen Beschaffenheit eines feuerfesten Stoffes.* 5 engl. Tone wurden mit Schamotte, die aus denselben Tonen gebrannt worden war, so gemischt, daß die Massen 20, 40 u. 60% Schamotte enthielten. Der KSP wurde bei 3 kieselsäurearmen Tonen durch Schamottezusatz nicht verändert, bei einem Ton mit 50,25% SiO_2 u. 5,63% flußmittelbildenden Oxyden um 0,5—1 SK erhöht u. bei einem Tone mit 64,30% SiO_2 u. 3,83% flußmittelbildenden Oxyden um 1 SK erniedrigt. Aus den Erweichungsversuchen unter Belastung folgt: Der Beginn der Erweichung ist unabhängig vom Schamottegehalt, das Temp.-Intervall zwischen Beginn u. Ende der Erweichung ist wechselnd, mit einer Ausnahme liegt die Temp. des Zusammensinkens bei Schamottesteinen tiefer als bei den reinen Tonen, die Erweichung nimmt zu mit steigendem Schamottegehalt. Der KSP u. der Beginn der Erweichung stehen in keiner Beziehung. Alle untersuchten Steine begannen unterhalb 1350° zu erweichen, die meisten bei 1200°, einige bei 1000°. (Céramique **29**. 53—59.) Salmang.

F. H. Norton, *Die Wärmedehnung feuerfester Stoffe.* Die Wärmedehnung wird bis zu 1700° in neutraler oder schwach saurer Atmosphäre gemessen. Die Verfolgung der Ausdehnungskurven bis zum Erweichungspunkt gibt wertvolle Hinweise für die Verwendungsfähigkeit feuerfesten Materials. Auf den Kurven kommen die Umwandlungspunkte der einzelnen Gemengteile, die Erweichung usw. klar zum Ausdruck.

	Mittl. Ausdehnungskoeffizient	Höchster Koeffizient zwischen 300 u. 700°	Beginn der Schwindung C°
Zirkon (braun) (55,77% ZrO_2)	0,0000042	0,0000048	1550
Kaolin	43	67	1610
Siliciumcarbid	43	48	1700 +
Feuerfester Ton	51	99	1220
Mullit	53	82	1700 +
Zirkonoxyd (60,44% ZrO_2) .	59	87	1600
Zirkon (weiß) (66,43% ZrO_2)	64	92	1510
Isolierstein	74	480	1050
Spinell	76	110	1600
Tonerde	77	82	1580
Silicastein	83	1000	1550
Chromitstein	114	124	1540
Kalk	138	145	1700 +
Magnesit (griechisch) . . .	142	151	1700 +
Magnesit (Handelsware) . .	147	210	1440

Überraschende Abweichungen wurden bei Tonen verschiedener Herkunft gefunden. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **8**. 799—815. 1925.) Salmang.

P. B. Robinson, *Die Verwendung von Silicasteinen.* Besprechung der Eigenschaften der Silicasteine u. ihrer Eignung für Koksöfenbau. (Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. T 29—33.) Salmang.

R. Clauß, *Grundsätzliches zum Bau und Betrieb von künstlichen Ziegeltrockenanlagen.* (Tonind.-Ztg. **50**. 345—47.) Wecke.

Wilhelm Propper, *Welche Wärmemengen werden in einer künstlichen Trockenanlage gebraucht?* Krit. Nachprüfung der Berechnungen Burghardts (vgl. S. 1611). (Tonind.-Ztg. **50**. 331—32. Budapest.) Wecke.

H. Burchartz, *Dichtigkeit und Festigkeit von Kiesbeton im Vergleich zu Kiessplittbeton.* Splittzusatz übt eine günstige Wrkg. auf die Festigkeit aus, ebenso wie er die Dichtigkeit günstig beeinflußt. Voraussetzung ist natürlich die zweckentsprechende Kornzus. der Zuschläge. (Zement **15**. 151—54. Berlin-Dahlem.) Wecke.

Bach, *Ein Beitrag zur Kenntnis des Si-Stoffes.* Verss. mit 8 verschiedenen Si-Stoffen ergaben deren traßähnliche Wrkg. im Zementmörtel; jedoch sind die Trasse geeigneter, weil gleichmäßiger zusammengesetzt. (Tonind.-Ztg. **50**. 253—55. Essen.) Wecke.

H. Bach, *Ist Lehmgehalt im Sand für Mörtel und Beton schädlich?* Zusätze von trockenem Lehm zu Normensand bis zu 8% gaben bei Zementmörteln (Mischung 1:3) eine Erhöhung der Zugfestigkeit. (Tonind.-Ztg. **50**. 294—95. Essen.) We.

Duff A. Abrams, *Studie über den Verband zwischen Beton und Stahl.* Ein mit einem Griff versehener Stab wurde in einen Betonzylinder eingebettet u. die zum Herausziehen des Stabes nötige Kraft gemessen. Die Zuss. u. Bindezeit des Betons wurden in weiten Grenzen geändert. Die Adhäsion zwischen Stab u. Beton ist groß. Der Stab beginnt sich zu lösen, wenn zur Trennung 10—15% der Druckfestigkeit aufgewendet wird, doch ist noch größerer Kraftaufwand zur völligen Trennung erforderlich. Eine Gleitung um 0,012 mm trat bei 55—60% der Abbindefestigkeit ein. Für Mischungen, die magerer als 1:1 waren, betrug der Verband 24% der Druckfestigkeit des Betons. Verband u. Druckfestigkeit wuchsen mit dem Alter des Betons von 7 Tagen bis zu 1 Jahr. Für 1 Beton (1:5) zu 0,88 W. betrug der Verband nach 1 Jahr 134% des 28-Tagewertes, die Druckfestigkeit 148%. Änderungen im W.-Gehalt wirken auf Druckfestigkeit u. Verband in gleicher Weise ein. Vermehrung des W.-Gehaltes durch Verwendung nasseren Betons, weniger Zement oder Übermaß von feinem Korn ergaben schlechteren Verband u. schlechtere Druckfestigkeiten. Dasselbe galt für den Elastizitätsmodul des Betons, Undurchlässigkeit, zerstörende Einflüsse wie Wetter, See- u. Sulfatwasser usw. Bei Mischungen, die reicher als 1:1 waren, war der Verband geringer, wahrscheinlich wegen der größeren Volumveränderungen während des Erhärtens, die solchen Mischungen eigentümlich sind. Die vom Joint Committee als Norm für den Verband eingesetzte Festigkeit von 4% der Druckfestigkeit des 28 Tage gebundenen Betons ist berechtigt. Das gibt eine $2^1/_2$—3-fache Sicherheit gegen Gleitung. Rohöl wirkte auf Verband u. Druckfestigkeit ungünstig ein. 5% Rohöl verminderten den Verband für 28 Tage um ungefähr 20%, bei 1 Jahr um 6%. Die Druckfestigkeit für 28 Tage u. 1 Jahr wurde um ungefähr 3% erniedrigt. Für jedes Vol.-% zugesetzten gelöschten Kalkes erniedrigt sich die Druckfestigkeit u. der Verband um ungefähr 1,2% oder um ungefähr 2% für jedes Gewichts-%. (Proc. Amer. Soc. Testing Materials **25**. II. Techn. Papers. 256—82. 1925. Chicago, Lewis Inst.) Salmang.

A. Kleinlogel, *Wasserdichter Mörtel.* Mitteilungen über erfolgreiche Verss. mit dem Zusatzmittel „*Tricosal*". (Zement **15**. 133—34. Darmstadt.) Wecke.

Albrecht von Skopnik, *Die Rolle des Chemikers beim Bau von bituminösen Chaussierungen.* Vf. beschreibt den Bau bituminöser Chaussierungen von Straßen u. die Aufgaben, die dem Chemiker dabei zufallen. (Chem.-Ztg. **50**. 209—10. Castrop.) Ju.

Hugo Vierheller, *Die Schlämmaufbereitung von Elektrokorund.* Die weitere Trennung von Korundstaub, der durch das Sieb von 0,09 mm Maschenweite gegangen ist, muß durch Schlämmen geschehen. Dies ist mit W. nicht möglich, da Korundstaub zu den hydrophoben Stoffen gehört u. seine Einzelteilchen sich im W. zu Flocken vereinigen. Es ist Vf. gelungen, durch Zusatz von etwa 0,04% einer Sulfitablauge von 33—35° Bé. diese Flockenbildung aufzuheben u. eine vollkommene Suspension

von Korundstaub in W. zu erreichen. (Vgl. hierzu D. R. P. 399 725 u. 414 909; C. **1924**. II. 1844 u. **1925**. II. 684.) (Sprechsaal **59**. 113—14. 128—30.) Wecke.

Ernst Buß, *Beispiele aus der Praxis für keramisches Rechnen.* (Keram. Rdsch. **34**. 70. 86—88. 145—47.) Wecke.

Wilhelm Hannich, *Prüfung der Glasgefäße zu chemischem Gebrauche.* Über die Prüfung der Widerstandsfähigkeit der Glasmasse gegen W. (Glas u. Apparat **7**. 42. Friedrichswald.) Wecke.

Hans Backe, *Zur rationellen Analyse.* Erwiderung an Kall (vgl. S. 2137); dieser stellt zu große Anforderungen an die Genauigkeit der rationellen Analyse. (Keram. Rdsch. **34**. 127—28. Breslau.) Wecke.

Hans Kühl und **Fritz Klasse**, *Die Schnellbestimmung des Kalkes in Zementen und Zementrohstoffen.* 0,3 g geglühtes Material werden im Porzellantiegel (50 ccm) mit 5 ccm rauch. HNO_3 auf dem Wasserbade behandelt. Überschüssige HNO_3 größtenteils verdampfen, großen Überschuß pulverisierter kryst. Oxalsäure zusetzen, langsam steigend erhitzen, zuletzt 20—30 Min. im elektr. Ofen bei 500—550° halten, nach Erkalten M. aus Tiegel in Zersetzungsglas des Calcimeters überführen. (Zement **15**. 181—84. Berlin.) Wecke.

Haegermann, *Die Normen für Hochofenzement.* Krit. Betrachtungen zu den Vorschlägen des Vereins Deutscher Hochofenzementwerke für Änderung der Normen. (Tonind.-Ztg. **50**. 297—98. Karlshorst.) Wecke.

Spindel, *Normen für gewöhnlichen und früh hochfesten Portlandzement.* Über die Notwendigkeit von Normen für hochwertigen Spezialportlandzement. (Tonind.-Ztg. **50**. 314—17. Innsbruck.) Wecke.

H. Eisenbeck, *Versuche über Abbinde- und Erhärtungsfähigkeit von Betonprobewürfeln in der Kälte.* Probekörper von kleinem Ausmaß geben für Frostverss. kein richtiges Bild. Die Einw. der Kälte auf Abbindung u. Erhärtung von Zement kann nur an großen Betonklötzen zahlenmäßig einwandfrei erfaßt werden. (Zement **15**. 111—12.) Wecke.

Harrison F. Gonnerman, *Einfluß von Form und Umfang von Prüfkörpern auf die Druckfestigkeit von Beton.* Die 6×12-Zylinder sind am geeignetsten für Korn unterhalb 5 cm. Der Durchmesser des Zylinders soll mindestens 3-mal so groß wie das Korn des Zuschlags sein. (Proc. Amer. Soc. Testing Materials **25**. II. Techn. Papers. 237—50. 1925. Chicago, Lewis Inst.) Salmang.

John W. Gowen und **H. Walter Leavitt**, *Die Bedeutung der gewöhnlichen Prüfmethoden zur Bestimmung der Festigkeit von Mörteln.* (Proc. Amer. Soc. Testings Materials **25**. II. Techn. Papers. 218—36. 1925. Orono Maine, Univ.) Salmang.

E. E. Butterfield, *Analytische Eigenschaften erhärteter Mörtel.* (Proc. Amer. Soc. Testing Materials **25**. II. Techn. Papers. 283—98. 1925. N. Y. City.) Salmang.

Prévost Hubbard und **F. C. Field**, *Eine praktische Methode zur Bestimmung der relativen Festigkeit feinkörniger Asphaltpflastermischungen.* Ein Brikett der h. Mischung wird erkalten u. lagern gelassen, dann auf 60° erwärmt, in ein Prüfrohr eingeführt u. die Belastung bestimmt, die nötig ist, um die Mischung durch eine runde Öffnung zu pressen. Die verschiedenen mineral. Füllmittel haben verschiedenen Einfluß auf die Festigkeit. (Proc. Amer. Soc. Testing Materials **25**. II. Techn. Papers. 335—45. 1925. N. Y. City.) Salmang.

H. M. Milburn, *Eine Formprüfung von Asphaltmischungen.* Eine Probe wird bei gleichbleibender Temp. u. gleicher Belastung für eine bestimmte Zeit einem Druck ausgesetzt u. die Stauchung gemessen. (Proc. Amer. Soc. Testing Materials **25**. II. Techn. Papers. 356—64. 1925. Washington, Bur. of Publ. Roads.) Salmang.

F. H. Jackson und **George Werner**, *Eine neue Prüfmethode der Konsistenz von Pflasterbeton.* Der auf einer runden Platte verbleibende Anteil des angemachten Mörtels wird gewogen, wobei der Mörtel in normalisierter Art aufgetragen wird. Die Kon-

sistenz entspricht der Festigkeit des erhärteten Betons. (Proc. Amer. Soc. Tesitng Materials **25**. II. Techn. Papers. 204—12. 1925. Washington U. S. Bur. of Publ. Roads.) SALMANG.

W. J. Emmons und **B. A. Anderton**, *Ein Festigkeitsprüfer für bituminöse Pflastermischungen.* (Proc. Amer. Soc. Testing Materials **25**. II. Techn. Papers. 346—55. 1925. Bur. of Publ. Roads Washington.) SALMANG.

P. B. Robinson, *Mitteilung über eine neue Methode zur Bestimmung der Porosität.* Der poröse Stein wird gewogen u. lückenlos in eine Hülle von *Plastizin* eingeknetet. Er wird dann in W. u. Luft gewogen. Aus den Gewichten, denen des verwendeten Steins u. Plastizins u. deren D. wird die Porosität errechnet. (Journ. Soc. Chem. Ind. **45**. T 33—34.) SALMANG.

K. Werner, Dresden, *Magnesiazement.* MgO u. $MgCl_2$ werden bei Ggw. eines Füllmittels zusammengebracht, welches wenigstens 30% SiO_2 enthält u. mit überschüssigem $MgCl_2$ reagiert. Geeignete Füllmittel sind die bei der Gewinnung des Alauns bezw. $Al_2(SO_4)_3$ verbleibenden Rückstände. (**E. P. 243 197** vom 24/1. 1925, ausg. 17/12. 1925.) KÜHLING.

E. I. Lindman, Rute, Schweden, *Porige Bindemittel.* Zement wird mit sogenanntem „fermenting powder" versetzt, das z. B. aus Al besteht, dem nicht mehr als 80% von gekörnter Kohle- oder Koksschlacke, Asche, Kohle, Koks, Lava, CaO, Bimsstein, Ton, Holz oder Mischungen dieser Stoffe, sämtlich ziemlich fein zerkleinert, zugesetzt sind. (**E. P. 243 308** vom 9/6. 1925, Auszug veröff. 13/1. 1926. Prior. 24/11. 1924.) KÜHLING.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Kühlwein, *Technische und wirtschaftliche Betriebsvorteile bei Anwendung von Profilsieben in der Aufbereitung.* (Metall u. Erz **23**. 67—72. Mülheim, Ruhr.) BEHRLE.

—, *Zur Abröstung arsenhaltiger Eisenerze.* (Metallbörse **16**. 118—19. 174 bis 175.) BEHRLE.

E. Herzog, *Das Vorschmelzen von Roheisen für nach dem Schrott-Roheisen-Verfahren betriebene Siemens-Martinöfen.* Vf. berichtet über die Erfahrungen, die mit dem Roheisenvorschmelzen im Kupolofen für den Siemens-Martinbetrieb gemacht worden sind u. fügt Zahlen über die Wirtschaftlichkeit bei. (Stahl u. Eisen **46**. 357—61. Hamborn.) LÜDER.

—, *Die Reaktionen zwischen Mangan und Schwefeleisen.* Durch Verss. an Elektrolyteisen u. Mangan im elektr. Widerstandsofen wird bestätigt, daß die Rk.

$$Mn + FeS = MnS + Fe$$

umkehrbar ist. Es wird der S-Gehalt des Metalles gegenüber dem der Schlacke um so geringer, je größer der Überschuß an Mn ist. (Metallbörse **16**. 174.) BEHRLE.

D. P. Ross van Lennep, *Unterbrenner-Regenerativ-Koksöfen mit Zwillingsheizzügen.* (Stahl u. Eisen **46**. 294—99. Heerlen [Holland].) LÜDER.

Arthur Sprenger, *Siemens-Regenerativ-Stoßofen mit Hochofengasfeuerung und Flammenteilung.* Beschreibung eines Regenerativstoßofens mit Gichtgasbeheizung. (Stahl u. Eisen **46**. 361—68. Berlin.) LÜDER.

Bernhard Osann, *Gießereiflammöfen.* Vf. beschreibt eine Reihe von Flammöfen, Berechnung der Abmessungen, Beschickungseinrichtungen u. Abhitzeverwertung. Auch die Verwendung der Flammöfen als Mischer für Hochofeneisen wird betrachtet. (Stahl u. Eisen **46**. 389—93. Clausthal.) LÜDER.

Carl Rein, *Verwendung von Flußspat im Kupolofenschmelzbetrieb.* Vf. wendet sich gegen die Ansicht, daß die Verwendung von CaF_2 im Kupolofenbetrieb so große Vorteile habe, als mehrfach behauptet worden ist. (Gießereiztg. **23**. 160—61. Hannover.) LÜDER.

R. Durrer, *Verhüttungsversuche mit Fricktaler und Gonzen-Erz.* Vf. berichtet über Verss. zur Verhüttung der Fricktaler u. Gonzenerze im elektr. Ofen. (Stahl u. Eisen **46**. 328—32. Berlin.) LÜDER.

E. Richards, *Das Schmelzen von Grauguß im elektrischen Ofen.* (Stahl u. Eisen **46**. 249—54. — C. **1926**. I. 1614.) LÜDER.

Thomas Metzger, *Der Elektroofen in der Metallindustrie.* Das Wesen, die Vorteile u. die verschiedenen Bauarten der Elektroöfen in der Metallindustrie werden beschrieben. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **70**. 349—56. Eberswalde.) NEIDHARDT.

G. Tammann und **G. Bätz**, *Über die Gewinnung von Eisen aus Silicaten und Pyrit.* Die Arbeit befaßt sich mit den physikal.-chem. Möglichkeiten, *Fe* aus *Basalt, Hornblende* u. *Pyrit* zu gewinnen. Aus einem Gemisch von Basalt, bezw. Hornblende u. Holzkohle lassen sich durch Erhitzen auf 1400° etwa 90% des Fe gewinnen. Ein Zusatz von 5% CaO steigert das Ausbringen bis auf 99,1%. — Die Fe-Oxyde reagieren mit Quarz bei 950°, mit gefällter, geglühter SiO_2 bei 800° exotherm. — Fe_2SiO_4 läßt sich bei 850° durch H_2 leicht, $FeSiO_3$ dagegen schwer reduzieren. — Pyrit gibt mit CaO u. Kohle nur geringe Ausbeute an metall. Fe, da nur wenig FeO, dagegen viel Calcium-Eisen-Oxysulfid gebildet wird. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **151**. 129—39. Göttingen.) LÜDER.

Ad. Fry, *Das Nitrierhärtungsverfahren der Fried.-Krupp-Aktiengesellschaft.* Beim Nitrierhärtungsverf. wird Stickstoff im Entstehungszustand als härtendes Element verwandt, der schon bei 250° in das Eisen diffundiert. Der Vorteil besteht darin, daß das Verf. bei niedriger Temp., ohne Abschrecken u. ohne Formänderung der Werkstücke durchgeführt werden kann. Es werden eine Reihe von Werkstücken aufgezählt, welche mit Vorteil eine Oberflächenhärtung durch Nitrieren erhalten haben. (Kruppsche Monatshefte **7**. 17—24.) NEIDHARDT.

E. Lepeytre, *Die Roheisenmischer.* Vf. beschreibt die verschiedenen Typen von Roheisenmischern u. ihre Zweckmäßigkeit. Allgemein haben die Mischer eine zylindr. Form, elektr. Antrieb, Heizung mit Gas u. erhitzter Luft, Temp. 1280—1300°. (Rev. de Métallurgie **23**. 82—91. Paris.) LÜDER.

George S. Evans, *Eisenraffination mit Hilfe von Alkalischlacke.* Vf. hat im Kupolofen Verss. gemacht, das *Gußeisen* unter Zusatz von Na_2CO_3 zu raffinieren. Er erzielte damit eine Verminderung des S-Gehaltes u. gleichzeitige Desoxydation. Bei den verschiedenen Chargen wurden 32—49% des vorhandenen S entfernt. (Foundry **54**. 180—83. Cleveland [O.].) LÜDER.

J. E. Hurst, *Das Graphiteutektikum im Gußeisen.* Vf. wendet sich gegen die allgemein geltende Ansicht über das stabile u. metastabile System Fe-C. Im Gegensatz zu HEYN usw. hält er Fe_3C für die stabile Phase. (Stahl u. Eisen **46**. 259—60. Düsseldorf.) LÜDER.

L. Thibaudier und **H. Viteaux**, *Die Frage des Schienenstahles und seine thermische Behandlung auf dem Hüttenwerk Neuves-Maisons.* Vff. haben eingehende Verss. über die mechan. Eigenschaften des Schienenstahles in den verschiedenen Teilen des Profiles angestellt. Es wird ein Verf. beschrieben, um für die an Eisenbahnschienen zu stellenden Beanspruchungen die günstigsten mechan. Eigenschaften zu erhalten. (Rev. de Métallurgie **23**. 65—81. Paris.) LÜDER.

A. Grützner, *Werkzeugstähle, ihre Auswahl und Verwendung.* (Metallbörse **15**. 2581—82 [1925]. **16**. 61—62. 173—74.) BEHRLE.

T. Mc Lean Jasper, *Typische statische und Ermüdungsuntersuchungen des Stahls bei höheren Temperaturen.* Zuerst wird der Einfluß von Legierungszusätzen auf die Festigkeit von Schweißeisenmetallen bei höheren Tempp. besprochen. Stat. Verss. über eine kurze Zeit an sehr festem Stahl u. an wenig C enthaltenden normalisiertem Fe bei höheren Tempp. werden dann mit langandauernden Verss. unter gleichen Bedingungen verglichen. Dabei zeigte sich besonders, daß von 205—315° die stat. Unterss.

über lange Zeit Zugfestigkeiten ergaben, die bedeutend tiefer lagen als diejenigen, die bei sonst üblichen Laboratoriumsunterss. erhalten werden. (Proc. Amer. Soc. Testing Materials **25**. II. Techn. Papers. 27—32. 1925. Illinois, Univ.) WILKE.

Kurt Poppe, *Chrom-Nickel-Elektrostahl.* An Hand erfahrungsmäßiger Aufzeichnungen verschiedener Schmelzungen u. chem. u. Wärmebilanzen wird versucht, ein befriedigendes Verf. zur Herst. von hochprozentigem Cr-Ni-Stahl für ein Blockgewicht von etwa 4,5 t zu finden. Dabei ergibt sich neben anderem: Die Länge der Blöcke soll etwa gleich dem 3—5-fachen des größten Querschnittsmaßes sein; die Dicke soll oben etwa 15—20% mehr betragen als unten. Als Blockquerschnitt empfehlen sich regel- oder unregelmäßige Vielecke. Die Gußtempp. liegen etwa 100 bis 250° über dem F. des geschmolzenen Stahls. Elektro-Chrom-Ni-Stahl wird gewöhnlich zu kleinen Blöcken vergossen, so daß die radiale u. achsiale Ausscheidung von P, S u. C prakt. zu vernachlässigen ist. (Zentralbl. d. Hütten u. Walzw. **30**. 91 bis 94. Duisburg.) WILKE.

G. Mars, *Fortschritte im Elektrostahlschmelzen.* Vf. gibt einen wirtschaftl. Vergleich des Elektrostahlschmelzens mit dem Tiegelofen, dem Siemens-Martinverf. u. der Kleinbessemerei, u. kommt zu dem Schlusse der Überlegenheit des Elektrostahles. (Gießereiztg. **23**. 117—20. 154—59. Csepel-Budapest.) LÜDER.

Albert Müller-Hauff, *Die qualitative und wirtschaftliche Bedeutung des sauren Elektrostahles.* Vf. gibt einen Überblick über die metallurg. Vorgänge im sauren Elektroofen, ihren Einfluß auf das Gefüge des Stahles, den Verlauf einer Schmelzung, Wirtschaftlichkeit u. Anwendungsgebiet. (Stahl u. Eisen **46**. 213—18. 289—94. Bismarckhütte O.-S.) LÜDER.

Richard Thews, *Die Bleientsilberung.* (Metallbörse **16**. 62—63. 119—20. 175. 230—31.) BEHRLE.

Richard Thews, *Das Kupfersteinschmelzen im Flammofen.* (Metallbörse **15**. 2133—34. 2189—90. 2246—47. 2301 [1925].) BEHRLE.

W. Krey, *Beiträge zur elektrolytischen Raffination von Kupfer mit 1—2% Silber.* (Metallbörse **16**. 397—98. 453—54. 510—11. 566—67. Frankfurt a. M.) BEHRLE.

Glynne Lobley und **Douglas Jepson**, *Einfluß der Gase auf Kupfer bei hohen Temperaturen.* Elektrolyt. Cu wurde in einem besonderen Ofen in N_2-, H_2- u. CO-Atmosphären auf verschiedene Tempp. zwischen dem F. 1084° u. dem Kp. 2310° erhitzt u. 30 Min. auf dieser bestimmten Temp. dann gehalten. Das Metall wurde dann schnell abgekühlt u. auf Gasblasen, Härte u. Makrostruktur untersucht. Es zeigte sich, daß N_2 u. CO durch geschmolzenes Cu bis zu Tempp. von 1900° u. 1700° nicht absorbiert werden, H_2 dagegen wird in verschieden starkem Maße bei allen Tempp. bis fast 2200° herauf absorbiert u. beim Abkühlen u. Erstarren des Cu ausgeschieden, wobei sich Gashohlräume bilden. Der Betrag an H_2, der in den Hohlräumen zurückbleibt, scheint in Beziehung zu stehen zur Menge H_2, die beim Erstarren des Metalls frei wird. Die Gasblasenraum-Temperaturkurve fällt vom F. bis zu einem Minimum bei etwa 1350°, steigt dann auf ein Maximum bei 1750° u. fällt dann bei weiterem Temperaturanstieg. Die Makrostruktur zeigt einige Änderungen in der Korngröße, ohne daß die Ursachen ersichtlich wären. Die Brinellhärte weist keine Schwankungen auf, die größer wären als der Versuchsfehler, ganz gleich, welche Temp. oder welches Gas angewandt wurde. (Metal Ind. [London] **28**. 251.) WILKE.

Norman B. Pilling und **George P. Halliwell**, *Erweichen von stark gewalztem elektrolytischem Kupfer.* Die Erweichung von Cu (0,066% O_2, 0,003% Fe u. 0,002% S), das verschieden stark gewalzt u. dann auf Tempp. unter 500° erhitzt worden war, wurde ermittelt u. die quantitative Wrkg. dieser Veränderlichen festgelegt. Cu hat hiernach keine Minimaltemp. der Rekrystallisation, sondern erweicht wahrscheinlich schon zu einem sehr geringen Betrage bei gewöhnlicher Temp. Erweichung, wie sie durch den Fall der Festigkeit angezeigt wird, geht sichtbar der Rekrystallisation

voran u. wird nicht durch eine Erhöhung der Härte hervorgerufen. Die Wrkg. des sehr langen Erwärmens über die zur Erweichung notwendige Zeit hinaus ist bei niedrigen Tempp. gering. Zum Schluß wird die bestmöglichste Kombination von Stärke der Kaltwalzung, Anlaßtemp. u. Anlaßdauer besprochen, die ein hochduktiles Cu ergibt. (Proc. Amer. Soc. Testing Materials **25**. II. Techn. Papers. 97—119. 1925. Bayonne [N. J.], Internat. Nickel Co., East Pittsburgh [Pa.], Westinghouse Electric and Manufacturing Co.) WILKE.

Landgraeber, *Molybdän, sein Vorkommen und seine Gewinnung.* (Metallbörse **15**. 2862 [1925].) BEHRLE.

A. Sulfrian, *Die Veredelung des Aluminiums.* (Metallbörse **16**. 342—43. 398 bis 99. 455—56. 567—68. 622—24.) BEHRLE.

—, *Aluminium-Transportkessel.* Es wird empfohlen, Al als Baustoff für Lager- u. Transportgefäße zu verwenden. (Apparatebau **38**. 39—40.) NEIDHARDT.

—, *Die Herstellung von Gold- und Silberflitter.* (Metallbörse **16**. 568—69.) BEHRLE.

H. Serger, *Konservendosen-Weißblech.* Vf. erörtert die Beurteilung von *Konservendosenweißblech* u. die Normen dafür. Einwalzen von Sand, Ziegelsteinstaub usw. verursacht Porigkeit; die Narbigkeit beruht auf ungenügendem Beizen. Vf. teilt in einer Tabelle die günstigste Zus. des Eisens für Dosenweißblech an u. teilt die Vorschrift für die Ferricyankaliumgelatineprobe auf Porigkeit mit. (Chem.-Ztg. **50**. 201 bis 202. Braunschweig.) JUNG.

E. H. Dix, jr., *Eine Bemerkung über die Mikrostruktur von Aluminium-Eisen-Legierungen hoher Reinheit.* Als Zwischenlegierung wurde eine Legierung mit 5,01% Fe, 0,03% Cu u. 0,01% Si hergestellt. Das Al bestand aus: 0,016% Cu, 0,020% Fe, 0,009% Si, kein Mn u. Zn. Die Mikrostruktur von langsam abgekühltem u. von Schalenguß wird in Abbildungen wiedergegeben u. einige Beispiele von Saigerung gezeigt, die in kleinen Schalengußstücken mit 0,8 cm Durchmesser erhalten wurden. In der Al-Ecke des Al-Fe-Systems bildet der Bestandteil $FeAl_3$ mit dem Al ein Eutektikum, das nur wenige % Fe enthält u. dessen Temp. dicht beim F. des Al liegt. Ein bedeutender Unterschied in dieser eutekt. Konz. wird durch langsame Abkühlung u. durch Schalengußabkühlung bewirkt — eingehendere Verss. darüber werden noch ausgeführt. Die eutekt. Schalengußstruktur ist außerordentlich fein u. kann nur mit hohen Vergrößerungen gut festgestellt werden. — Außerdem wird die Wrkg. eines 1-wöchentlichen Anlassens bei einer der eutekt. Temp. nahen Temp. beschrieben. Beim Ätzen der Schliffe hat sich 1%ig. HF-Lsg. sehr gut bewährt; arbeitet man mit starken Vergrößerungen, so muß man noch verdünntere Lsgg. nehmen. Durch diese Ätzfl. wird die feste Lsg. der Metalle gel. u. $FeAl_3$ allmählich angefärbt. Weniger gut hat sich 1%ig. NaOH-Lsg. bewährt. (Proc. Amer. Soc. Testing Materials **25**. II. Techn. Papers 120—36. 1925. New Kensington [Pa.], Aluminium Co. of America.) WILKE.

O. Bauer und **H. Arndt**, *Das Verhalten einiger Metalle und Legierungen gegenüber Plastilin und freiem Schwefel.* Vff. untersuchten den Einfluß von *Plastilin*, festem u. fl. *S* auf die Metalle *Cu, Pb, Zn, Sn, Al, Mn* u. Legierungen von Cu-Zn, Cu-Sn, Cu-Al u. *Cu-Mn*. Cu wird am stärksten angegriffen, Pb schwächer, Al, Sn u. Zn kaum merkbar. Der Angriff auf Cu wird abgeschwächt durch Zusatz von Sn, in höherem Grade durch Al u. Zn, am kräftigsten durch Mn. Die geringe Affinität des Mn zum S bei den niederen Tempp. ist insofern bemerkenswert, als das Mn im Schmelzfluß sich mit S noch leichter verbindet als Cu. (Ztschr. f. Metallkunde **18**. 85—88. Berlin-Dahlem.) LÜDER.

R. R. Moore, *Einige Ermüdungsversuche an Nichteisenmetallen.* Es wurden untersucht: Schiffmessing (61,20% Cu, Rest Zn, 0,10% Pb, 0,43% Sn), Mg-Al-Legierung (0,026% Cu, 8,68% Al, 0,041% Fe, 0,023% Si, Rest Mg), Al (0,12% Cu, 0,49% Fe, 0,15% Si, Rest Mg) u. Mg (0,02% Fe, 0,02% Si, Rest Mg). Dabei ergab sich folgendes: Das Verhältnis der Ermüdungsgrenze zur Proportionalitätsgrenze u. der Zugfestig-

keit ist für Nichteisenmetalle vollständig unbestimmt. Einige Leichtlegierungen (z. B. Duralumin, Mg-Al-Legierungen) haben bessere Ermüdungseigenschaften als kaltgewalzter C-Stahl oder Legierungsstahl, aber nicht so gute wie die wärmebehandelten Legierungsstähle. Die gegossenen Mg-Al-Legierungen geben eine relativ hohe Ermüdungsgrenze im Vergleich zum geschmiedeten Material (nur 16,5% niedriger). Die Herabsetzung der Ermüdungsgrenze, die durch Einkerbungen verursacht wird, ist nicht so stark bei den gegossenen Leichtmetallen wie bei den geschmiedeten; Probestücke aus reinem Mg u. Al wurden dabei stärker beeinflußt als die Legierung beider. Die Kerbwrkg. scheint unabhängig von der Dehnung zu sein. Über längere Zeit ausgedehnte Prüfungen lassen als sicher erscheinen, daß auch einige Mg-Al-Legierungen eine ausgesprochene Ermüdungsgrenze haben entsprechend den Stählen. (Proc. Amer. Soc. Testing Materials **25**. II. Techn. Papers. 66—96. 1925. U. S. Air Service, Mc Cook Field, Dayton, O.) WILKE.

Richard Thews, *Beiträge zur Herstellung von Bronzelegierungen.* (Metallbörse **15**. 343—44. 456. 511—12. 568.) BEHRLE.

T. D. Lynch, N. L. Mochel und **P. G. Mc Vetty**, *Die Zugfestigkeiten von Metallen bei hohen Temperaturen.* Die Zugfestigkeiten einiger Materialien, wie mittlerer *C-Stahl* (0,37% C, 0,63% Mn, 0,012% P, 0,037% S u. 0,11% Si), Ni-Stahl (0,09% C, 0,32 bis 0,41% Mn, 0,010% P, 0,027% S, 0,127% Si, 4,57% Ni u. 0,07% Cr), korrosionsbeständiges Fe (0,09% C, 0,52% Mn, 0,010% P, 0,017% S, 0,47% Si, 0,52% Ni u. 12,23% Cr) u. gegossene *Mn-Bronze* (58,4% Cu, 0,79% Sn, 0,68% Fe, 0,38% Mn, 39,0% Zn, 0,031% Pb u. 0,71% Al) wurden nach verschiedener Wärmebehandlung zwischen 0 u. 500° untersucht. Neben den üblichen Zugunterss. innerhalb kurzer Zeit werden die Ergebnisse mit konstant gehaltenem Druck u. Temp. über eine längere Zeit gebracht. Die Verss. über eine lange Zeit lassen erkennen, daß der C-Stahl bei 400° u. einer Belastung, die der der Fließgrenze entspricht, sich über rund 10 Tage dehnt mit einem gleichzeitigen Anwachsen der Zugfestigkeit u. Vermindern der Zähigkeit. Ähnliche Unterss. gerade über der Proportionalitätsgrenze zeigen eine anhaltende Dehnung während 50 Tage, dagegen gerade unterhalb dieser Grenze keine weitere Streckung zwischen dem 6. u. 40. Tage. Hieraus folgt, daß die Proportionalitätsgrenze beim Fe, so wie sie mittels des üblichen Zugvers. über kurze Zeit ermittelt wird, derjenige krit. Zug ist, unterhalb dem ein langsames Fließen nicht zu erwarten ist. Vorläufige Verss. bei Nichteisenmetallen zeigen im Gegensatz hierzu, daß diese krit. Grenze beträchtlich unterhalb der Proportionalitätsgrenze liegt. (Proc. Amer. Soc. Testing Materials **25**. II. Techn. Papers 5—26. 33—52. 1925. Westinghouse, Electric and Manufacturing Co., East Pittsburgh [Pa.].) WILKE.

Paul L. Irwin, *Ermüdung von Metallen durch direkten Zug.* Ein neuer App. wird beschrieben mit einer neuen Form der Zerreißstäbe. Aus den einander gegenübergestellten Ergebnissen folgt in allen Fällen, daß die Ermüdungsgrenze, die durch direkten Zug ermittelt worden ist, mit der durch Beugung ermittelten übereinstimmt. Dies wurde bei folgenden Materialien gefunden: angelassener *Stahl* mit 0,15% u. 0,37% C, 0,68% Cr—2,93% Ni-, 0,84% Cr u. 3,33% Ni-Stahl u. geschmiedete *Mn-Bronze.* (Proc. Amer. Soc. Testing Materials **25**. II. Techn. Papers 53—65. 1925. Westinghouse, Electric and Manufacturing Co., East Pittsburgh [Pa.].) WILKE.

F. F. Lucas, *Mikroskop und ultraviolettes Licht.* Eine neue ultraviolette mkr. Einrichtung, die mit 275 $\mu\mu$ arbeitet, wird beschrieben u. Photographien gezeigt, die mit bekannten Strukturen erhalten werden. Hiernach kann man bessere Bilder erhalten als nach dem apochromat. System, doch soll noch weiteres Material später gebracht werden. Günstig ist, daß das ultraviolette Licht selektive Eigenschaften gegenüber den einzelnen Bestandteilen in den Metallen hat, so wurde beim Fe folgendes festgestellt: Austenit reflektiert, Troostit absorbiert stark, Sorbit zeigt geringere Absorption als Troostit, aber mehr als Perlit, Perlit reflektiert, ebenso scheinen freie

Carbide u. Ferrit vollkommen zu reflektieren. (Iron Age **117**. 555—57. Bell Telephone Laboratories, Inc., New York.) WILKE.

G. Tammann und **A. Müller**, *Über Verfahren zur Bestimmung der Orientierung der Krystallite in metallischen Konglomeraten.* (Vgl. S. 774.) Vff. besprechen die Verff. zur Best. der Orientierung der Krystallite in Metallstücken, nämlich 1. die Best. der Winkel maximalen Glanzes der Krystallite einer polierten u. geätzten Schlifffläche, 2. die Erzeugung von Ätzfiguren u. 3. das Hervorrufen von Anlauffarben. Diese Verff. werden bei den Metallen *Cu*, *Fe* u. *Zn* angewendet. (Ztschr. f. Metallkunde **18**. 69—74. Göttingen.) LÜDER.

Friedrich Rinne, *Vorbilder für die Metallmechanik.* An Mineralien (Steinsalz), die den Metallen physikal. nahe stehen, aber den Vorzug haben, durchsichtig zu sein, studierte Vf. die Erscheinungen der Spannung, der plast. Umformung u. des Bruches durch opt. u. röntgenograph. Verss. (Ztschr. f. Metallkunde **18**. 37—42. 81—84. Leipzig.) LÜDER.

P. Chevenard, *Differentialdilatometer mit mechanischer Registrierung.* (Vgl. S. 216.) Vf. beschreibt ein Differentialdilatometer mit mechan. Registriervorr. Eine Reihe von damit aufgenommenen Kurven sind der Arbeit beigefügt. (Rev. de Metallurgie **23**. 92—99. Paris.) LÜDER.

U. Lohse, *Amerikas Gießereiwesen.* Es wird auf die weitgehende Mechanisierung der amerikan. Gießereibetriebe in Fördereinrichtungen, Sandaufbereitung, Formmaschinen u. Putzerei hingewiesen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **70**. 357—60. Hamburg.) NEIDHARDT.

Henry S. Rawdon, *Bemerkung über die Schutzwirkung des Cadmiums auf Eisen.* Einfache qualitative Unterss. zeigen deutlich, daß Cd zum Fe in denselben Beziehungen steht wie Zn, sie verhindern also gleich stark den Korrosionsangriff auf Fe. Aus Potentialdifferenzen zwischen diesen 3 Metallen darf nicht ohne weiteres auf ihre Schutzwrkg. geschlossen werden. (Trans. Amer. Electr. Soc. **49**. 10 Seiten. Bureau of Standards.) WILKE.

A. Kaufmann, *Spritzgußverfahren und Spritzgießmaschinen.* Das Wesen des Spritzgußverf. besteht darin, daß Weichmetallegierungen in Dauerformen aus Stahl gedrückt werden. Es werden eine Reihe von Spritzgußmaschinen durch Abbildung u. Beschreibung erläutert u. die an sie zu stellenden Anforderungen besprochen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **70**. 285—90. Berlin-Tempelhof.) NEIDHARDT.

E. Lüder, *Das Löten von Aluminium.* Bei Verwendung niedrig fließender *Reiblote* bewirkt der große elektrische Spannungsunterschied des Lots gegenüber Al, daß die Lötstelle bei Ggw. von Luft, Feuchtigkeit oder Salzlsgg. sich leicht zersetzt (B. eines galvanischen Elements). Dieser Nachteil wird behoben durch dem Al in elektrochem. Sinne ähnliche Lote, wie das *Edellot „Firinit"* der Metallo-chem. Fabrik Dr. L. ROSTOSKY, Berlin NW 87. Die Oxydhaut wird durch ein auf der Lötstelle in der Flamme zum Schmelzen gebrachtes Flußmittel entfernt. Nach diesem Hartlötverf. lassen sich auch Gußstücke reparieren, deren Gießfehler erst bei der nachfolgenden Bearbeitung zutage traten. (Apparatebau **38**. 57—58.) ASCHER.

L. H. Marshall, *Brüchigkeit im Weichguß.* Der Guß zeigt oft nach Heißverzinkung Brüchigkeit. Es werden nun die Ergebnisse einiger Unterss. mitgeteilt, die diese Schwierigkeit überwinden lassen. Es zeigte sich, daß allein die Abschreckung von der Verzinkungstemp. (das Zn-Bad wurde fortgelassen) die Brüchigkeit verursachte u. zwar liegt ein bestimmtes Temperaturintervall vor (300—550°), von dem das Abschrecken Brüchigkeit ergibt. Schreckt man aber von 600—750° ab, so erhält man weit bessere Eigenschaften als mit dem nicht abgeschreckten Material. Auch als man im Zn-Bad von einer Verzinkungstemp. von 600—750° abschreckte, war das Material einwandfrei u. zeigte keine Neigung zum Brüchigwerden. — In der Praxis hat sich dies Verf. bewährt. (Iron Age **117**. 558—60. Ohio, Brass Co., Mansfield, Ohio.) WILKE.

Lany J. Barton, *Das elektrische Raffinieren von Metallen.* VIII. u. IX. Mitt. (VII. vgl. Foundry **53**. 612; C. **1925**. II. 1559.) Gießpraxis. — Herst. von Stangen, Schaufeln usw. — Kostenberechnung. (Foundry **53**. 657—60. 697—700. 708. 796—98. 1925.) BEHRLE.

Otto Haehnel, *Was versteht man unter Korrosion?* Gegen die Einführung der „intrakrystallinen Korrosion" des Vf., wie sie beim Sn u. Pb beobachtet worden ist, als 4. Untergruppe bei der Fraenkelschen Definition der Korrosion ist von verschiedenen Seiten Einspruch erhoben worden. Es wird gebeten, den Korrosionsbegriff erneut festzulegen u. dementsprechend eine Aussprache hierüber einzuleiten. (Korrosion u. Metallschutz **2**. 42—43. Telegraphentechn. Reichsanst.) WILKE.

Robert Stumper, *Über eigenartige Korrosionserscheinungen an Dampfkesselteilen.* (Vgl. S. 2405.) Die Korrosion eines kupfernen Verschlußstopfens an der Außenseite einer Überhitzerdampfkammer wird auf die Wrkg. von Wasserdampf, tropfbar fl. W. u. Verbrennungsgasen zurückgeführt. (Feuerungstechnik **14**. 121—23. Burbacherhütte, Saarbrücken.) NEIDHARDT.

Frank F. Fowler, *Beschleunigte Korrosionsversuche an elektrischen Oberleitungen.* Eine Laboratoriumsmethode wird beschrieben, die die korrodierenden Einflüsse der Außenatmosphäre, so wie sie in Stadt- u. Industriebezirken vorhanden ist, nachahmt, so daß eine etwas beschleunigtere Korrosion stattfindet. Der Untersuchungsapp. besteht aus einem geschlossenen Behälter mit einer Einrichtung zur Einführung von trockener warmer Luft, feuchter Luft, verd. Rauch von bituminöser Kohle u. feinem Wassersprühregen. Diese 4 Sachen läßt man nacheinander (3, 1,5, 3 u. 0,5 Stdn.) im Laufe von 8 Stdn. einwirken u. wiederholt dies ungefähr 800-mal. Die Proben, Drähte u. Stränge, bestanden aus: Cu, Al, mit Cu überzogenem Fe, verzinktem Fe u. Stahl u. einem neuartigen Leiter, der aus 6 verzinkten Fe-Drähten außen u. einem verzinnten oder verzinkten inneren Cu-Draht bestand. Die Proben wurden zuerst auf Festigkeit, Dehnung, chem. Zus., Gewicht des Zn-Überzuges usw. untersucht u. nach je 100 Einwirkungen dasselbe wiederholt. Die Ergebnisse der Arbeit sind wie folgt: Cu- u. Al-Drähte u. -Stränge zeigen bis zu 302 Wiederholungen keinen stärkeren Korrosionsangriff. Es ist wenig Unterschied, zwischen der Korrosion von massivem u. gesträngtem Draht desselben Materials. Der oben erwähnte neuartige Leiter widersteht der Korrosion sehr gut. Die Korrosion beim verzinkten Fe u. Stahl ist um so größer, je höher der C-Gehalt ist. (Proc. Amer. Soc. Testing Materials **25**. II. Techn. Papers 137—55. 1925. Chicago, Ill.) WILKE.

E. Blough, *Die Bewertung von Korrosionsuntersuchungen.* (Proc. Amer. Soc. Testing Materials **25**. II. Techn. Papers 156—68. 1925. — C. **1925**. II. 2230.) WILKE.

Julius Swoboda, *Über Rostschutzmittel.* (Seifensieder-Ztg. **53**. 141—42, 160—61, 176—77. 195—96. — C. **1926**. I. 1032.) HELLER.

Erik Liebreich, *Deckschichten bei kathodischer Polarisation der Metalle.* Die Verss. an Cr, Fe u. Hg, die zeigten, daß bei schwacher kathod. Polarisation eine Periode im Spannungsbereich auftritt, während welcher die Metalle die Neigung haben, verstärkt in Lsg. zu gehen, wurden erweitert u. auch auf Al u. Ni ausgedehnt. Dabei wurde Salzbildung an den Metallen beobachtet u. in Mikrophotographien festgehalten. Es scheint, daß die im Laboratorium gemachten Beobachtungen zeitlich verkürzt, dieselben Vorgänge zeigen, die sich in wesentlich längerer Zeit bei Stromlosigkeit an der Oberfläche der Metalle beim natürlichen Korrosionsvorgang abspielen. In engem Zusammenhang mit der beobachteten Salzbildung scheint der Befund von WURSTEMBERGERS zu stehen, daß die Umgebung eines korrodierenden Metalles schwach alkal. ist. Die oben erwähnte Periode des verstärkten Inlösunggehens während der kathod. Polarisierung kann man sich wie folgt erklären: Der erste entladene H_2 verschwindet durch Absorption im Elektrolyten oder noch wahrscheinlicher durch das Metall u. die auf diese Weise an der Grenzfläche Metall-Elektrolyt im Überschuß vorhandenen

OH-Ionen reagieren mit dem Metall unter B. von Hydroxyden oder bas. Salzen, bis der mit steigender Polarisation zunehmende H_2 diese Metallsalze wieder reduziert u. dann als Gasblase sichtbar wird. (Korrosion u. Metallschutz 2. 38—41. Berlin.) WIL.

W. G. Perkins und **Metals Production Ltd.**, London, *Behandlung von Erzen.* Cu, Zn oder ähnliche Metalle enthaltende Erze werden mit Lsgg. ausgelaugt, welche NH_3 u. etwas CO_2 enthalten, die Fl. abgezogen u. der Rückstand mit NH_3 u. gegebenenfalls CO_2 enthaltendem Dampf behandelt, wobei die dem Erz anhaftende Lauge ohne Fällung von Metalloxyd ausgewaschen wird. Das Kondensat dient zum Auslaugen neuer Erzmengen. Oxyd. Erze, welche nicht in NH_3 l. Cu enthalten, werden zunächst durch Erhitzen auf 400° entwässert, dann bei 340° in einem reduzierenden Gas erhitzt, Sulfid. Kupfererze werden bei 400—500° abgeröstet u. dann bei 300—355° reduzierend erhitzt. (**E. P. 243 075** vom 22/8. 1924, ausg. 17/12. 1925.) KÜHLING.

Rheinische Metallwaren- und Maschinenfabrik, Düsseldorf, *Härten von Stahlwaren.* Die Härtung erfolgt nur oberflächlich durch Eintauchen der Waren in hoch erhitztes Blei oder Salzbäder. (**E. P. 242 978** vom 5/11. 1925, Auszug veröff. 13/1. 1926. Prior. 17/11. 1924.) KÜHLING.

R. H. M. L. Tournié, Paris, *Herstellung von Stahl und Eisen.* Gewaschenes oder ungewaschenes Erz wird mit Flußmitteln u. gegebenenfalls kohlenstoffhaltigen Stoffen in einer oxydierenden Atm. geschmolzen u. die entstehende Schlacke zeitweilig entfernt. Das aus Fe u. Eisenoxyd bestehende Bad wird dann bis zur völligen Red. in einer reduzierenden Atm. erhitzt. (**E. P. 245 223** vom 13/10. 1924, ausg. 28/1. 1926.) KÜHL.

Frederick Morton Murdoch, Sydney, *Kupfer aus Erzen u. dgl.* Die fein zerkleinerten, gegebenenfalls abgerösteten Erze, Konzentrate, Abfälle u. dgl. werden mittels einer gegebenenfalls NaCl enthaltenden Lsg. von $CaCl_2$, $MgCl_2$ oder $FeCl_3$ unter Einleiten von SO_2 ausgelaugt, wobei der gesamte Gehalt an Cu gel. wird. Die Lsg. wird gefiltert u. mittels einer Base, $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ o. dgl., gefällt. (**Austr. P. 16 878** vom 14/3. 1924, ausg. 24/3. 1925.) KÜHLING.

T. R. Haglund, Stockholm, *Aluminiumgewinnung.* Ein geschmolzenes Gemisch von krystallin. u. amorphem Al_2O_3 wird elektrolysiert. Es wird die B. einer festen Kruste auf dem Bade vermieden. (**E. P. 242 958** vom 5/10. 1925, Auszug veröff. 13/1. 1926. Prior. 5/11. 1924.) KÜHLING.

Metal Research Corp., übert. von: **C. E. Parsons**, New York, und **S. Peacock**, Wheeling, V. St. A., *Herstellung von Aluminium.* Gemische von Al_2O_3, Koks oder Holzkohle u. Alkalicarbonat oder -aluminat werden im Hochofen verschmolzen. (**E. P. 245 421** vom 13/11. 1925, Auszug veröff. 24/2. 1926. Prior. 30/12. 1924.) KÜHLING.

Leopold Radó, Wien, *Verfahren, um Aluminiumblech zum Beschreiben und Bedrucken geeignet zu machen.* Das Blech wird sorgfältig gereinigt u. gebürstet u. dann mit einem Überzuge von Eiweiß (Hühnereiweiß, Bluteiweiß, Casein usw.) versehen. (**Oe. P. 101 948** vom 5/12. 1923, ausg. 10/12. 1925.) KÜHLING.

Y. L. La Cour und **F. O. M. Lindh**, Helsingborg, Schweden, *Glühen von Legierungen.* Das Ausglühen der aus Cu, Zn, Sn, Pb u. Al oder einigen dieser Metalle bestehenden Legierungen erfolgt in luftdicht verschlossenen u. gegebenenfalls mit inerten Gasen oder Stoffen, welche, wie Holzkohle, den O_2 der Luft aufnehmen, gefüllten elektr. Öfen. Es wird zunächst auf Glühtemp. erhitzt, dann teilweis in demselben Ofen u. schließlich an der Luft gekühlt. (**E. P. 243 006** vom 13/11. 1925, Auszug veröff. 13/1. 1926. Prior. 13/11. 1924.) KÜHLING.

Molybdenum Corp. of America, Pittsburg, übert. von: **E. A. Lucas**, Washington, V. St. A., *Molybdänlegierungen.* Gemische eines Flußmittels mit einer geeigneten Molybdänverb., vorzugsweise Mo_2O_3, werden in das Bad des Metalles, vornehmlich geschmolzenes Fe oder Stahl, eingetragen, mit dem das Mo legiert werden soll, u. die

Red. der Molybdänverb. mittels Kohle, Mn, Si o. dgl. bewirkt. (**E. P. 245 422** vom 21/11. 1925, Auszug veröff. 24/2. 1926. Prior. 30/12. 1924.) KÜHLING.

Vereinigte Chemische Fabriken Kreidl, Heller & Co., Wien, *Trüben von Email.* Zur Vermeidung des Aufkochens beim Überbrennen werden den Trübungsmitteln auf der Mühle außer dem üblichen Emaillierton noch wasserfreie oder wasserarme, stark aluminiumhaltige Stoffe, wie Feldspat, Ton, Kaolin usw. zugesetzt, welche zweckmäßig vor der Verwendung einem mäßigen Glühen bei unterhalb 1000° liegenden Tempp. unterworfen werden. (**Oe. P. 102 118** vom 13/5 1923, ausg. 28/12. 1925. D. Priorr. 16/5. u. 18/5. 1922.) KÜHLING.

E. Liebreich, Halensee-Berlin, *Elektrolytische Herstellung von Chrombelägen.* Als Elektrolyt wird CrO_3 verwendet, welches höchstens 1,2% freie H_2SO_4 enthält u. durch Erhitzen auf 170—200° teilweis reduziert worden ist. Zur Erzielung grauer Chrombeläge werden Elektrolyte verwendet, welche 0,6—0,8% Säure enthalten u. auf 40—50° erhitzt werden, glänzende Beläge werden mit 0,8—1,2% Säure enthaltenden Elektrolyten bei 15° erhalten. (**E. P. 243 046** vom 13/8. 1924, ausg. 17/12. 1925.) KÜHLING.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Karl Miescher, *Beiträge zur Farbenlehre.* Der erste Teil der Arbeit behandelt die Kennzeichnung der Körperfarben, die Kennzeichnung farbiger Lichter, die Mischung farbiger Lichter u. Farbsysteme u. die Relativität der Farben. Der zweite Teil, der sich mit der Messung der Farben beschäftigt, behandelt die Gegenfarbenlehre, die Dreifarbtonlehre, die Messung der Körperfarben u. die Messung farbiger Lichter. (Ztschr. f. Sinnesphysiologie **57**. 81 Seiten. 1925. Basel. Sep.) SÜVERN.

Friedrich Freude, *Bleifarben und ihre Herstellung.* (Metallbörse **16**. 538—39. 593—94. 649—50.) BEHRLE.

William C. Arsem, *Bodensatz und Verpackung gemischter Farben.* Ausflocken von Farben aus Farbmischungen u. Absetzen wird vor allem durch Säuregehalt des Öls hervorgerufen. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 157—60. Schenectady [N. Y.].) GRI.

F. H. Rhodes und **J. S. Fonda**, *Faktoren zur Bestimmung der Klarheit und Undurchsichtigkeit von weißen Farben.* Mitteilung einer Formel zur Berechnung des Wertes von weißen Farben unter Berücksichtigung von Klarheit u. Dicke des Filmes, Auf die bekannte Erscheinung, daß geringe Zusätze von Schwarz die Deckkraft weißer Farben erhöht, wurde ebenfalls Rücksicht genommen, desgleichen auf den Einfluß einer rauhen Oberfläche. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 130—35. Ithaka [N. Y.].) GRI.

Compagnie Générale des Industries Textiles und **E. C. Duhamel**, Roubaix, Frankreich, *Waschen und Bleichen von Faserstoffen.* Das Waschen erfolgt in einer Reihe von Bädern; das erste Bad wird durch Zufluß von reinem W. auf konstantem Niveau gehalten, die schmutzigen Waschwässer des ersten Bades läßt man weglaufen, u. läßt dann den Inhalt des zweiten Bades in das erste Gefäß laufen usw. (**E. P. 243 360** vom 8/9. 1924, ausg. 20/1. 1925. Prior. 7/9. 1923.) FRANZ.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Reinigungsmittel.* Das Mittel besteht aus Sulfosäuren von aromat. KW-stoffen mit mehr als 10 C-Atomen im Mol., die im Kern nicht hydriert sind, u. höheren aliphat. Alkoholen; falls die Sulfonsäuren gerbende oder leimfällende Eigenschaften besitzen, ersetzt man die höheren aliphat. Alkohole ganz oder teilweise durch einen oder mehrere hydroaromat. Alkohole, der Mischung kann man W., KW-stoffe oder andere organ. in W. wl. Stoffe zusetzen; als höhere aliphat. Alkohole verwendet man Butyl-, i-Butyl-, Heptyl-, Octylalkohol oder ihre Homologen oder das bei der katalyt. Red. von CO mit H_2 u. darauffolgende fraktionierte Dest. erhältliche Gemisch; man vermischt z. B. die durch Kondensation von CH_2O u. Kresolsulfosäure oder Naphthalinsulfosäure erhältlichen gerbenden Stoffe mit W. u. Cyclohexanol. Die Reinigungs-

mittel werden durch hartes W. oder durch Säuren nicht zersetzt, sie eignen sich besonders zum Behandeln von *Textilstoffen*. (**E. P. 244 104** vom 3/12. 1925, Auszug veröff. 3/2. 1926. Prior. 5/12. 1924.) FRANZ.

¶ **Charles Samuel Bedford**, Leeds, *Beizen und Färben von Wolle*. Man beizt die Wolle mit der erforderlichen Menge Dichromat in Ggw. von Reduktionsmitteln, wie Glycerin, Glucose, Stärke, Invertzucker, Dextrin, Urin, Gerbstoffextrakte, u. einer Säure, wie Essig-, Ameisen-, Milchsäure, HCl, H_2SO_4; man verwendet etwa 1—$1^3/_4$% Dichromat, berechnet auf das Gewicht der Wolle, man beizt aus kochender Flotte, nach Beendigung des Beizens neutralisiert man mit Alkalien oder macht schwach alkal., gibt den Farbstoff, Blauholz, Hämatin, Gelbholz usw., Alizarin, Gallocyanine oder andere Chrombeizenfarbstoffe zu; die so erhaltenen Färbungen zeichnen sich durch ihre Licht-, Walk- u. Pottingechtheit aus. (**E. P. 236 388** vom 19/7. 1924, ausg. 30/7. 25.) FRANZ.

Charles Samuel Bedford, Leeds, *Beizen und Färben von Wolle*. Man beizt die Wolle mit 1—2% Na- oder K-Dichromat, berechnet auf das Gewicht der Wolle unter Zusatz eines geringen Überschusses eines Gemisches von 1 Teil HCl, 32° Tw. u. 1,5 Teilen Milchsäure (50%ig) auf je 1 Teil Dichromat, nach Beendigung des Beizens wird mit Soda schwach alkal. gemacht u. der Farbstoff, Blauholz, Hämatin, Gelbholz oder andere natürliche Farbstoffe, Alizarin, Gallocyanine usw. zugesetzt, nach einiger Zeit wird das Bad durch Zusatz von Essigsäure oder einer anderen Säure angesäuert u. $^3/_4$ Stdn. gefärbt, die hiernach erhaltenen Färbungen zeichnen sich durch ihre Licht-, Walk- u. Pottingechtheit aus. (**E. P. 237 054** vom 22/5. 1924, ausg. 14/8. 1925.) FR.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Färben von Jute-, Kokosnußfaser und dergl.* Um ein möglichst gleichmäßiges Durchfärben der Faser zu erzielen, setzt man dem Färbebade oder dem Netzbade *Sulfitcelluloseablauge* zu, an Stelle der Sulfitablauge kann man auch ihre wirksamen Bestandteile, wie die Salze der Ligninsulfosäure, oder ihre Chlorierungs-, Oxydations-, Dialysierungs- oder Gärungsprodd. verwenden. (**E. P. 236 525** vom 5/5. 1925, ausg. 26/8. 1925. D. Prior. 4/7. 1924.) FRANZ.

Two-Tone Corporation, übert. von: **P. Mijer**, New York, V. St. A., *Färben von Geweben*. Man färbt das Gewebe in einer geschlossenen Kammer mit Hilfe einer nebelförmig zerstäubten Farbstofflsg., Nebel werden vor dem Eintritt in die Kammer von allen gröberen Teilen befreit, das Gewebe wird durch den unteren Teil der Kammer bewegt, nach dem Verlassen der Kammer gelangt das Gewebe in eine Trockenvorr.; durch Teilen der Kammer u. Einblasen verschiedener Farbstoffnebel kann man verschiedene Färbungen erhalten, das Gewebe kann einseitig mit einem Farbstoff u. auf der Rückseite mit einem anderen Farbstoff gefärbt werden; durch Falten des Gewebes kann man verschiedene Muster erzeugen. Zur Verhütung von Tropfenbildung sind in der Decke der Kammer Heizröhren angebracht. (**E. P. 236 539** vom 22/6. 1925, Auszug veröff. 26/8. 1925. Prior. 5/7. 1924.) FRANZ.

Textilwerk Horn Akt.-Ges., Horn, Schweiz, *Färben*. Man behandelt eine mit substantiven Farbstoffen gefärbte pflanzliche Faser mit aromat. Sulfochloriden, die so behandelte Faser wird dann nicht mehr von substantiven Farbstoffen angefärbt, sie kann mit sauren, bas. oder Beizenfarbstoffen gefärbt werden. (**E. P. 236 558** vom 30/6. 1925, Auszug veröff. 26/8. 1925. Prior. 3/7. 1924. **Zus. zu E. P. 195619; C. 1923. IV. 330.**) FRANZ.

Jeanne Marie Escaich und **Jean Paul Worms**, Paris, *Färbeverfahren*. Man färbt die tier. Faser oder tannierte pflanzliche Faser aus einem Bade, das Nitrite u. Metallsalze gelöst enthält, man färbt z. B. Wolle aus einer Lsg. von Natriumnitrit u. Kupfersulfat, oder tannierte Baumwolle aus einer Lsg. von $NaNO_2$ u. $ZnSO_4$. (**E. P. 237 157** vom 19/1. 1925, ausg. 14/8. 1925.) FRANZ.

Two-Tone Corporation, übert. von: **P. Mijer**, New York, *Färben von Geweben.* Die Gewebe werden in gespanntem Zustande der Einw. von nebelförmig zerstäubten Farbstofflsgg. ausgesetzt. (**E. P. 237 230** vom 23/6. 1925, Auszug veröff. 9/9. 1925. Prior. 16/7. 1924.) FRANZ.

Scottish Dyes Limited, **Ernest George Beckett** und **John Thomas**, Carlisle, Cumberland, *Färben von Celluloseacetat.* Man färbt mit Lsgg. oder Suspensionen von 1-Oxyanthrachinonen, die außerdem noch eine oder mehrere Oxygruppen, aber nicht in o-Stellung zueinander, oder ein Halogenatom, aber keine Aminogruppe enthalten. 1,5-Dioxyanthrachinon, 1-Oxy-4-chloranthrachinon, 1,6-Dioxyanthrachinon, 1,6-Dioxy-4-chloranthrachinon färben Celluloseacetatseide gelb, 1,4-Dioxyanthrachinon orange, Leuko-1,4-dioxyanthrachinon, 1,4,6-Trioxyanthrachinon u. 1,4,6-Trioxy-2-chloranthrachinon rötlichgelb, die Färbungen sind sehr lichtecht. (**E. P. 238 936** vom 26/5. 1924, ausg. 18/9. 1925.) FRANZ.

Ernest Haeffely, Creil, Oise, Frankreich, *Erzeugung von Färbungen auf der pflanzlichen Faser.* Man tränkt die Baumwolle mit den *Kondensationsprodd.*, die man durch Einw. *von Aldehyden* auf *unsulfonierte Amine* der Bzl.- oder Naphthalinreihe oder ihren Substitutionsprodd. in Ggw. von Säuren erhält, diazotiert auf der Faser u. entwickelt mit β-Naphthol oder dergl. Das Kondensationsprod. aus o-Anisidin u. CH_2O liefert nach dem Diazotieren auf der Faser u. Entwickeln mit β-Naphthol blaustichig rote Färbungen; das Kondensationsprod. aus Diaminodiphenylmethan u. CH_2O liefert mit β-Naphthol lebhafte orange Färbungen. (**E. P. 239 634** vom 27/6. 1924, ausg. 8/10. 1925.) FRANZ.

British Dyestuffs Corp. Ltd., **Leslie Gordon Lawrie** und **Harald Blackshaw**, Manchester, *Beizen und Färben von Celluloseacetat.* Zum Beizen der Celluloseacetatseide verwendet man die Metallsalze der Sulfocyansäure, aromat. Carbon- oder Oxycarbonsäuren, wie z. B. die Al-, Fe- oder Cr-Salze der Sulfocyansäure, Salicyl-, Benzoe-, Phthalsäure. Man behandelt die Celluloseacetatseide mit einer Lsg. von *Aluminiumsulfocyanat* bei 75°, hierauf bei 35° mit Sodalsg., nach dem Spülen färbt man mit Alizarin unter Zusatz von Kalk u. seift, an Stelle des Alizarins kann man andere Beizenfarbstoffe, Anthracenblau, Hämatin verwenden. (**E. P. 240 293** vom 23/9. 1924, ausg. 22/10. 1925.) FRANZ.

Burgess, Ledward & Co. Ltd., **Fred Scholefield** und **Norman Denner**, Manchester, *Färben von Viscosekunstseide.* Die Viscosekunstseide wird während des Färbens, Beizens entschwefelt; zum Färben mit substantiven Farbstoffen setzt man der Farbflotte Natriumsulfit zu; um die Viscoseseide mit bas. Farbstoffen zu färben, wird die Kunstseide zunächst mit Tannin unter Zusatz von Natriumsulfit gebeizt u. dann entweder mit Brechweinstein behandelt u. gefärbt oder erst gefärbt u. dann mit Brechweinstein behandelt, bei Entwicklerfarbstoffen setzt man das Entschwefelungsmittel dem diazotierbaren Amin, z. B. Primulin zu, spült, diazotiert u. entwickelt mit β-Naphthol, zur Erzeugung von Eisfarben setzt man das Natriumsulfit nach der Erzeugung des Farbstoffes dem Seifenbade zu, Schwefelfarbstoffe färbt man in üblicher Weise unter Zusatz von Alkalisulfiden, beim Färben von Viscoseseide mit Küpenfarbstoffen setzt man nach dem Färben mit der Hydrosulfitküpe der Küpe Alkalisulfid zu. (**E. P. 239 981** vom 1/8. 1924, ausg. 15/10. 1925.) FRANZ.

Samuel Wright Wilkinson, Westminster, London, *Färben von Wolle, Leder, Pelzen oder anderen tierischen Fasern.* Man behandelt die tier. Faser vor dem Färben mit NH_3 u. ozonisierter Luft; hierdurch wird Aufnahmefähigkeit der tier. Faser für Farbstoffe erhöht. (**E. P. 242 027** vom 25/6. 1925, ausg. 26/11. 1925.) FRANZ.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Färbeverfahren.* Man setzt der Farbflotte oder den Netzbädern propylierte oder butylierte aromat. Sulfonsäuren oder ihre Salze oder solche Derivv. anderer cyclischer KW-stoffe in An- oder Abwesenheit höherer aliphat. Alkohole zu. Der Zusatz der Stoffe erhöht die Gleich-

mäßigkeit u. Reibechtheit der Färbungen. Man färbt z. B. Wolle im Stück mit sauren Wollfarbstoffen unter Zusatz des Na-Salzes der *i-Propylnaphthalinsulfosäure*; rohe unreine Wolle wird vor dem Färben mit der Lsg. des genannten Salzes genetzt. Zum Färben von roher unabgekochter Baumwolle mit Küpenfarbstoffen setzt man der Küpe das Na-Salz der *Butylnaphthalinsulfonsäure* zu. Die Zusätze können auch beim Färben von Baumwollgarn mit substantiven Farbstoffen oder beim Färben mit Entwicklerfarbstoffen gemacht werden. (**E. P. 242 233** vom 8/8. 1925, Auszug veröff. 23/12. 1925. Prior. vom 30/10. 1924.) FRANZ.

British Celanese Limited, London, **George Holland Ellis** und **William Oakland Goldthorpe**, Spondon b. Derby, *Färben und Bedrucken von Celluloseacetat.* Man färbt Celluloseacetat mit unl. oder nahezu unl. Farbstoffen unter Zusatz von sulfonierten höheren Fettsäuren, wie *Ricinusölsulfonsäure*, u. Lösungsmm., wie *Tetrachloräthan, Trichloräthylen, Kresole, Alkylaniline, Toluidine, Chlorphenole, Chlorbenzole, Hexahydrophenole, -kresole, -benzol, Dekahydronaphthalin, Tetrahydronaphthalin.* Man behandelt z. B. einen unl. Farbstoff mit Ricinusölsulfonsäure u. einem der genannten Lösungsm. in beliebiger Reihenfolge oder gleichzeitig u. gießt die erhaltene Lsg. in W. Zum Färben kann man unl. Azofarbstoffe, Aminoanthrachinonderivv., Dinitrodiphenylaminderivv., indigoide Farbstoffe usw. verwenden. (**E. P. 242 711** vom 14/8. 1924, ausg. 10/12. 1925.) FRANZ.

British Celanese Ltd., London, **George Holland Ellis** und **Ernest Greenhalgh**, Spondon b. Derby, *Bedrucken von Celluloseacetat.* Die Druckpasten enthalten neben einem unl. Farbstoff Quellungsmittel für Celluloseacetat, wie Alkalithiocyanate, $Zn(NO_3)_2$, $ZnCl_2$ oder Salze von organ. Sulfonsäuren; man vermischt den Farbstoff, 2,4-Dinitrobenzol-1-azodimethylanilin mit einem Dispersionsmittel, wie ricinusölsaurem Na, Soda, Ammoniumthiocyanat, W. u. einem Verdickungsmittel; als Quellungsmittel kann man auch Benzol-, Naphthalin-, Anthracen-, Phenol-, Naphthol- oder Aminonaphtholsulfonsäuren verwenden. (**E. P. 244 143** vom 28/7. 1924, ausg. 3/2. 1926.) FRANZ.

British Dyestuffs Corp. Ltd., **William Henry Perkin** und **Cecil Hollins**, Manchester, *Färben von Celluloseacetat.* Man färbt mit den völlig mit nicht aromat. Säuren acidylierten Amino-, Diamino-, Polyaminoanthrachinonen oder ihren Substitutionsprodd. und darauffolgende Nitrierung erhältlichen Prodd., die gegebenenfalls hydrolysiert u. reduziert werden können. Diacetyl-1,8-diaminoanthrachinon liefert in H_2SO_4 mit HNO_3 ein *Mononitrodiacetyldiaminoanthrachinon*, Krystalle aus Chlorbenzol, das Celluloseacetatseide in braunen Tönen anfärbt. Nach der Red. mit $SnCl_2$ u. HCl erhält man *Diacetyltriaminoanthrachinon*, das Celluloseacetatseide karmin färbt. Durch Hydrolyse von Mononitrodiacetyl-1,8-diaminoanthrachinon mit konz. H_2SO_4 erhält man *Mononitrodiaminoanthrachinon*, das Celluloseacetatseide rot färbt, *Dinitro-β-acetylaminoanthrachinon* liefert braune Töne; ebenso sind die *2-* u. *4-Nitroanthrachinonylurethane* Farbstoffe für Celluloseacetatseide. (**E. P. 244 267** vom 16/12. 1924, ausg. 7/1. 1926.) FRANZ.

British Celanese Ltd., London, und **George Holland Ellis**, Spondon b. Derby, *Färben und Bedrucken von Celluloseacetat.* Man färbt Celluloseacetat mit unl. oder swl. Farbstoffen oder Farbstoffe liefernden Verbb., unter Verwendung von *Sulfobenzolfettsäuren* (Twitchell-Spalter) oder deren Derivv., wie *Sulfophenolstearinsäure, Sulfonaphthalinstearinsäure* usw. als Verteilungsmittel. Man erwärmt z. B. 25 kg Naphthalin mit 25 kg Ölsäure auf 80° u. trägt die Mischung nach dem Abkühlen unter lebhaftem Rühren langsam in 100 kg 20%iges Oleum bei Tempp. unter 40° ein, nach Beendigung des Eintragens erwärmt man 3 Stdn. auf etwa 100°, nach dem Abkühlen gießt man in 250 Liter W., gibt 50 kg NaCl zu, trennt vom W. u. wäscht das ölige Prod. mit 20%iger Salzlsg. Mit diesem Prod. werden die unl. Farbstoffe vermischt u. dann mit sd. W. verd. Zum Färben verwendet man unl. Azofarbstoffe, nichtreduzierte

Indophenole, wie Arylbenzo- oder -naphthochinonimine, Oxazine, Azine, Thiazine, indigoide Farbstoffe usw. (**E. P. 242 393** vom 19/9. 1924, ausg. 3/12. 1925. **Zus. zu E. P. 219349; C. 1924. II. 2703.**) FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Färben von Celluloseestern und -äthern.* Man färbt mit bas. Monoazofarbstoffen, die eine Sulfaminogruppe in der Diazokomponente enthalten; das Hydrochlorid des Monoazofarbstoffes aus diazotiertem *4-Aminobenzol-1-sulfamid* u. Aminokresol färbt Celluloseacetatseide bei 70° nach Zusatz von Ammoniumacetat in echten goldgelben Tönen an; der Farbstoff aus diazotiertem *2-Nitranilin-4-sulfamid* u. m-Toluidin färbt orange, der aus diazotiertem 4-Aminobenzol-1-sulfonamid u. a-Naphthylamin rötlich orange. (**E. P. 243 737** vom 25/11. 1925, Auszug veröff. 27/1. 1926. Prior. 25/11. 1924.) FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Färben von Celluloseestern und -äthern.* Man färbt mit *Monoazofarbstoffen* aus unsulfonierten Diazoverbb. von aromat. Aminen der Benzol- oder Naphthalinreihe, die wenigstens eine Nitrogruppe enthalten, u. Diäthylanilin-m-sulfosäure oder ihren Derivv.; der Monoazofarbstoff aus diazotiertem 3-Nitro-2-methyl-1-aminobenzol u. *Diäthylanilin-m-sulfosäure* färbt Celluloseacetatseide in echten goldgelben Tönen, der Farbstoff aus diazotiertem 4-Chlor-2-nitranilin oder 3-Nitranilin-6-carbonsäureester färbt orange, der aus diazotiertem 2,4-Dinitranilin rötlich violett. (**E. P. 243 738** vom 25/11. 1925, Auszug veröff. 27/1. 1926. Prior. 25/11. 1924.) FRANZ.

British Celanese Ltd., London, und **George Holland Ellis**, Spondon b. Derby, *Färben und Bedrucken von Celluloseacetat.* Die Lichtechtheit von Celluloseacetatfärbungen wird durch Nachbehandeln mit Aminen oder ihren Substitutionsprodd., wie Anilin, Alkylaniline, Alkylphenylendiamine usw. verbessert; die Amine können als solche oder als l. Salze verwendet werden. (**E. P. 243 841** vom 23/9. 1924, ausg. 31/12. 1925.) FRANZ.

British Enka Artificial Silk Co. Ltd., London, übert. von: **Naamlooze Vennootschap Nederlandsche Kunstsijdefabriek**, Arnhem, Holland, *Färben von Viscosekunstseide.* Die färber. Eigenschaften der Viscosekunstseide werden von der Menge der Nichtcellulosestoffe beeinflußt; die Absorptionsfähigkeit für Farbstoffe wird durch Vermehrung des Gehaltes an Oxycellulose erhöht, der Gehalt an Oxycellulose kann durch Erhitzen der Kunstseide an der Luft, oder durch Behandeln mit NaOCl-Lsg. erhöht werden, das Aufnahmevermögen für Farbstoffe wird durch Entfernen der Oxycellulose, Hemi- oder Hydrocellulose vermindert, es kann dies durch Erhitzen mit Glycerin auf 150° geschehen. (**E. P. 244 496** vom 15/12. 1925, Auszug veröff. 10/2. 1926. Prior. 15/12. 1924.) FRANZ.

L. B. Holliday & Co., Ltd. und **Alexander Young**, Huddersfield, York, *Färben von Celluloseacetat.* Zum Färben verwendet man die Kondensationsprodd. aus 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol-6-sulfosäure oder 1-Chlor-2,6-dinitrobenzol-4-sulfosäure mit einem aromat. Amin oder einer Oxyverb.; durch Kondensation von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol-6-sulfosäure mit Anilin in Ggw. von Na-Acetat erhält man *2,4-Dinitro-6-sulfodiphenylamin.* (**E. P. 244 936** vom 24/1. 1924, ausg. 21/1. 1926.) FRANZ.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Färben von plastischen Massen.* Plast. Massen, mit Ausnahme solcher aus Cellulosederivv., werden mit dem Farbstoff auf mechan. Wege so lange vermischt, bis der Farbstoff nahezu kolloidal in der plast. M. verteilt ist u. sich beim Lösen der plast. M. nicht mehr absetzt; man kann auf diesem Wege *Kautschuk, Wachse, Harze, wie Schellack* usw. färben. (**E. P. 242 274** vom 26/10. 1925, Auszug veröff. 23/12. 1925. Prior. 3/11. 1924.) FR.

Compagnie Nationale de Matières Colorantes et Manufactures de Produits Chimiques du Nord Réunis, Établissement Kuhlmann, Seine, Frankreich, *Braune Färbungen auf der Faser.* Man behandelt die aus CH_2O u. Anilin, seinen Homologen oder ihren Derivv. in saurer Lsg. erhältlichen Kondensationsprodd. mit Oxydationsmitteln; man

tränkt z. B. Baumwolle mit einer Lsg. des Kondensationsprod. aus CH_2O u. Anilin, geht nötigenfalls durch ein Bad von NaOH oder Soda, wäscht u. oxydiert mit einer verd. schwefelsauren Lsg. von Dichromat oder Persulfat, hierauf wird gespült u. geseift, man erhält wasch-, alkali-, chlor- u. lichtechte braune Färbungen, der Farbton kann durch Diazotieren u. Entwickeln auf der Faser mit β-Naphthol usw. oder durch Nachbehandeln mit Diazoverbb. verändert werden; man kann die Baumwolle auch mit einer milchsauren Lsg. des Kondensationsprod., Natriumchlorat, Natriumacetat, Kupfersulfat oder Vanadinsalz tränken, 6 Stdn. bei 40° oxydieren u. mit Bichromatlsg. entwickeln, durch Aufdrucken von Reduktionsmitteln, Sulfite, Disulfite, Hydrosulfite usw. erhält man Weißreserven, bei Zusatz von Farbstoffen zu den Reduktionsmitteln entstehen Buntreserven. Zum Bedrucken vermischt man das Kondensationsprod. mit Traganthverdickung, druckt, trocknet, fixiert erforderlichenfalls durch Behandeln mit Alkalilsg. u. entwickelt mit Persulfat, man kann das Kondensationsprod. auch gleichzeitig mit Alizarin- oder Küpenfarbstoffen aufdrucken u. dann mit einem Oxydationsmittel entwickeln. (**F. P. 595 705** vom 27/6. 1924, ausg. 8/10. 1925.) Fr.

C. A. Klein, Brimsdown und **R. S. Brown**, London, *Titanhaltige Farbstoffe.* Titanerz wird mit $BaCO_3$ bei Ggw. eines Flußmittels, wie Flußspat u. einem Reduktionsmittel geschmolzen, oder mit $BaSO_4$ geglüht, wobei SO_3 entweicht, u. der Rückstand mit Kohle verschmolzen wird. Die Erzeugnisse werden gemahlen, magnet. geschieden, der nicht vom Magneten zurückgehaltene Anteil mit H_2SO_4 zum Brei angerührt u. in sd. W. eingetragen, welches Aldehyde, Zucker, Stärke o. dgl. enthält, welche Fe in Lsg. halten. Der von der Lsg. getrennte Nd. besteht aus TiO_2 u. $BaSO_4$. (**E. P. 243 081** vom 25/8. 1924, ausg. 17/12. 1925.) Kühling.

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Georg Kalischer**, Fechenheim a.M. und **Karl Keller**, Frankfurt a.M.), *Herstellung von unlöslichen Azofarbstoffen auf der pflanzlichen Faser*, darin bestehend, daß man Azoxy- bezw. Azoderivv. der 2,3-Oxynaphthoesäurearylide in alkal. Lsg. auffärbt, spült u. mit Diazoverbb. entwickelt. — Die Azoxy- bezw. Azoderivv. der 2,3-Oxynaphthoesäurearylide besitzen eine ausgezeichnete Verwandtschaft zur pflanzl. Faser, die erhaltenen Färbungen sind sehr farbstark u. reibecht; das Verf. eignet sich auch für die Apparatenfärberei. Die *Azoxy-* bezw. *Azoderivv.* erhält man durch alkal. Red. der *2,3-Oxynaphthoesäurenitranilide.* (**D. R. P. 422 467** Kl. 8m vom 12/4. 1924, ausg. 2/12. 1925.) Franz.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., übert. von: **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Köln a. Rh., *Wasserunlösliche Azofarbstoffe.* Man vereinigt die Tetrazoverb. eines Diamins, das keine Sulfogruppe enthält, mit einem weiterdiazotierbaren Amin, tetrazotiert u. kuppelt mit 2,3-Oxynaphthoesäurearyliden; die Herst. der Farbstoffe kann in Substanz oder auf der Faser erfolgen. Man vereinigt z. B. die Tetrazoverb. des Dianisidins mit 1-Naphthylamin, tetrazotiert u. kuppelt mit 2,3-Oxynaphthoesäureanilid, auf der Faser erhält man schwarze Färbungen; an Stelle des Dianisidins kann man Tolidin, p,p-Diaminodiphenylamin usw. verwenden. (**E. P. 216 527** vom 22/5. 1924, ausg. 16/7. 1924. D. Prior. 22/5. 1923. **Zus. zu E. P. 211 752; C. 1925. I. 3027.**) Franz.

British Dyestuffs Corp., Ltd., **James Baddiley**, **James Hill** und **Albert Riley**, Manchester, *Azofarbstoffe für Wolle.* Man läßt 1 Mol. CH_2O auf 1 Mol. des Hydrochlorides einer aromat. Base einwirken, diazotiert die erhaltenen Basen u. kuppelt mit Sulfonsäuren von Kupplungskomponenten, wie Pyrazolon-, Naphthol-, Naphthylamin- oder Aminonaphtholsulfonsäuren. Die Farbstoffe färben Wolle in walkechten Tönen. (**E. P. 243 115** vom 17/9. 1924, ausg. 17/12. 1925.) Franz.

British Dyestuffs Corp., Ltd., **Kenneth Herbert Saunders** und **Harold Goodwin**, Manchester, *Azofarbstoffe.* Man vereinigt die Diazoverb. von 1-Amino-2-oxy-3-carboxynaphthalin-6-sulfonsäure mit Pyrazoloncarbonsäuren; die so erhaltenen

Farbstoffe eignen sich zum Chromdruck für Baumwolle. Der Farbstoff aus diazotierter *1-Amino-2-oxy-3-carboxynaphthalin-6-sulfonsäure* und 1-3′-Carboxyphenyl-3-methyl-5-pyrazolon liefert mit Chrombeize auf Baumwolle rosa Töne, mit 1-3′-Carboxyphenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure erhält man einen Farbstoff, der mit Chrombeize auf Baumwolle blaurote Drucke liefert, mit 1-3′-Oxaminophenyl-3-methyl-5-pyrazolon entsteht ein Farbstoff, der mit Chrombeize auf Baumwolle gedruckt blaurote Töne gibt; die 1-Amino-2-oxy-3-carboxynaphthalin-6-sulfosäure erhält man durch Sulfonieren der 2,3-Oxynaphthoesäure, Vereinigen der so erhaltenen Sulfonsäure mit Diazobenzol, Red. des Azofarbstoffes. (**E. P. 242 061** vom 22/10. 1924, ausg. 26/11. 1925.) Franz.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Azofarbstoffe.* Man vereinigt Diazoverbb. mit den 1-Sulfoaryl-5-pyrazolon-3-carbonsäurealkylestern oder man verestert die Farbstoffe aus Diazoverbb. u. 1-Sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure. Die Farbstoffe färben Wolle in gleichmäßigen gelben bis roten Tönen; die aus den Diazoverbb. der Anthranilsäure oder o-Aminophenolen hergestellten Farbstoffe können auf der Faser nachchromiert werden. Als Diazokomponente kann man verwenden die Toluidine, Chloraniline, Chlortoluidine, Xylidine, Aminobenzoesäurealkylester, Nitroaminobenzoesäureester, m-Aminobenzoesäureanilid, m-Aminoanissäureanilid, o-Aminophenol u. seine Substitutionsprodd., Anilinsulfosäuren u. ihre Substitutionsprodd., Mono- u. Diaminotriphenylmethan, Diaminodiphenyldimethylmethan, 2,2′-Tolidin, 2,2′-Dichlorbenzidin. Die Pyrazoloncarbonsäureester erhält man durch Kondensation der Sulfoarylhydrazinsulfosäuren u. Oxalessigester in wss. schwach alkal. Lsg., man erhält so den *1-(4′-Sulfophenyl)-5-pyrazolon-3-carbonsäureäthyl- oder -methylester, 1-(2′-Methyl-6′-chlor-4′-sulfophenyl)-5-pyrazolon-3-carbonsäureäthylester, 1-(2′,5′-Dichlorphenyl)-, 1-(2′-Chlor-5′-sulfophenyl)-, 1-(2′-Oxy-3′-carboxy-5′-sulfophenyl)-5-pyrazolon-3-carbonsäureester.* (**E. P. 243 758** vom 27/11. 1925, Auszug veröff. 27/1. 1926. Prior. 27/11. 1924.) Franz.

I. G. Farbenindustrie A.-G., übert. von: **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Köln a. Rh., *Azofarbstoffe und deren lösliche Metallverbindungen.* Die Azofarbstoffe aus diazotiertem *o-Aminobenzaldehyd* oder seinen Substitutionsprodd. werden mit *Hydroxylamin* behandelt, die so erhaltenen Farbstoffe können in Substanz oder auf der Faser mit Metallverbb. behandelt werden. Die Farbstoffe aus o-Aminobenzaldehyd u. 2-Phenylamino-8-naphthol-6-sulfosäure, 1-Äthylamino-8-naphthol-3,6-disulfosäure oder 4-Sulfophenylmethylpyrazolon liefern nach dem Behandeln mit Hydroxylaminchlorhydrat in Ggw. von Na-Acetat Farbstoffe, die Wolle in braunen, gelben u. roten Tönen färben; die Färbungen können mit Chrom- oder Kupferverbb. nachbehandelt werden; die primären Disazofarbstoffe aus 1 Mol. 5,5′-Dioxy-2,2′-dinaphthylamin-7,7′-disulfosäure u. 2 Moll. diazotiertem o-Aminobenzaldehyd oder einem Mol. o-Aminobenzaldehyd u. 1 Mol. Anthranilsäure geben nach dem Behandeln mit Hydroxylaminhydrochlorid u. Na-Acetat Farbstoffe, die in W. l. Cu-Verbb. liefern, die Baumwolle direkt in violetten u. bräunlich roten Tönen anfärben. (**E. P. 245 128** vom 21/12. 1925, Auszug veröff. 17/2. 1926. Prior. 19/12. 1924.) Franz.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Leverkusen, übert. von: **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Köln a. Rh., *Azofarbstoffe.* Man vereinigt Diazoverbb. mit Methylpyrazolonen oder Pyrazoloncarbonsäuren, die aus Aminodiarylsulfonen oder ihren Derivv., wie Sulfonsäuren, Carbonsäuren, oder Oxycarbonsäuren erhalten werden; die Farbstoffe färben Wolle in gelben licht- u. walkechten Tönen, sie können auch zur Herst. von Farblacken dienen; die sich von Pyrazolonen, die eine o-Oxycarboxygruppe enthalten, ableitenden Farbstoffe sind Chrombeizenfarbstoffe, die Wolle in gelben bis roten Tönen färben. Zur Herst. der Pyrazolonderivv. verwendet man *4′-Methyl-2-aminodiphenylsulfon* oder die *-4-sulfonsäure*, erhältlich aus p-Toluolsulfinsäure u. 2-Nitro-1-chlorbenzol oder seiner-4-sulfonsäure u. Red., *4′-Methyl-*

4-aminodiphenylsulfon-2-sulfonsäure, aus p-Toluolsulfinsäure u. 4-Nitro-1-chlorbenzol-2-sulfonsäure u. Red., *4'-Oxy-3'-carboxy-2-aminodiphenylsulfon-4-sulfonsäure*, aus Salicylsulfinsäure u. 2-Nitro-1-chlorbenzol-4-sulfonsäure u. Red.; die genannten Aminodiarylsulfone werden in die Hydrazine übergeführt u. dann mit Acetessigester oder Oxalessigester kondensiert. (**E. P. 245 765** vom 2/1. 1926, Auszug veröff. 3/3. 1926. Prior. 8/1. 1925.) FRANZ.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Herstellung von Azofarbstoffen*. Man läßt auf die Azo- oder Azoxyderivv. der 2,3-Oxynaphthoesäurearylide Diazoverbb. einwirken, die genannten Verbb. besitzen eine sehr starke Verwandtschaft zur pflanzlichen Faser, sie ziehen direkt auf Baumwolle u. werden durch Spülen nicht entfernt, die auf der Faser erzeugten Färbungen zeichnen sich durch Reibechtheit u. Farbstärke aus. Das Chlorid der 2,3-Oxynaphthoesäure liefert bei der Kondensation mit p,p'-Diaminoazobenzol in Aceton *Di-2,3-oxynaphthoyl-p,p'-diaminoazobenzol*, F. über 360°, unl. in organ. Fll., l. in verd. NaOH mit gelblicher Fluorescenz. Durch Red. des m-Nitranilids der 2,3-Oxynaphthoesäure mit alkal. Reduktionsmitteln, wie NaOH u. Glucose, erhält man *Di-2,3-oxynaphthoyl-m,m'-diaminoazoxybenzol*, unl. in den meisten organ. Fll., swl. in Eg. u. Monochlorbenzol, Krystalle aus Nitrobenzol, zers. sich bei 285° ohne zu schmelzen. An Stelle des m-Nitranilids der 2,3-Oxynaphthoesäure kann man auch das Nitrotoluidid, m-Nitro-o-anisidid, o-Chlor-m-nitranilid, p-Nitranilid, m-Nitro-o-toluidid, o-Chlor-p-nitranilid, p-Nitro-o-anisidid, Chlornitroanisidide, Nitrocresidine, Nitroaminohydrochinondimethyläther usw. der 2,3-Oxynaphthoesäure verwenden. Zum Entwickeln der Färbungen auf der Faser benutzt man Diazoverbb. von aromat. Aminen oder Aminoazoverbb., die keine Sulfogruppe enthalten. (**F. P. 596 252** vom 3/4. 1925, ausg. 20/10. 1925.) FRANZ.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Azofarbstoffe*. Die Farbstoffe enthalten eine oder mehrere Monooxyäthylaminogruppen, aber keine Sulfogruppe. Man vereinigt diazotiertes p-Nitranilin oder 3-Nitro-4-toluidin mit *Oxyäthylanilin* in essigsaurer Lsg. Die Farbstoffe färben Celluloseacetatseide aus wss. Lsg. oder Suspension in echten Tönen an. (**F. P. 600 106** vom 26/6. 1925, ausg. 30/1. 1926, D. Prior. 4/9. 1924.) FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., *Sekundäre Disazofarbstoffe*. Man vereinigt die Diazoverb. eines sulfonierten, unsulfonierten oder carboxylierten Monoacidylphenylendiamins oder -naphthylendiamins mit einem Aminonaphtholäther oder seiner Sulfosäure u. kuppelt nach dem Diazotieren mit 1,8-Dioxy- oder -Aminooxynaphthalinsulfosäure. Verwendet man als Monoacidylphenylendiamine die Harnstoffderivv., z. B. p,p-Diaminodiphenylharnstoff, so erhält man Tetrakisazofarbstoffe. Man vereinigt z. B. die Diazoverb. von *4-Acetylamino-1-anilin-2-sulfonsäure* mit *1-Amino-2-äthoxynaphthalin-6-sulfonsäure* u. nach dem Diazotieren mit *Acetyl-1,8-aminonaphthol-4-sulfonsäure*; als Anfangskomponente kann man auch m- oder p-Aminoacetanilid, 3-Acetylamino-1-anilin-6-sulfonsäure, Benzoyl-p-phenylendiamin-o-sulfonsäure, 4-Acetylnaphthylendiamin oder seine 2-, 6- oder 7-monosulfonsäure verwenden; die Farbstoffe geben auf Seide echte, leicht ätzbare Färbungen. (**E. P. 241 527** vom 29/8. 1925, Auszug veröff. 9/12. 1925. Prior. 20/10. 1924.) FRANZ.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Disazofarbstoffe*. Man vereinigt die Tetrazoverb. von chlorsubstituierten 4,4'-Diaminodiphenylmethan oder seinen Homologen mit Kupplungskomponenten, einige der Farbstoffe können weiter diazotiert werden u. mit anderen Komponenten gekuppelt werden oder sie können mit Diazoverbb. vereinigt werden. Man vereinigt die Tetrazoverb. von *4,4'-Diamino-3,3'-dichlordiphenylmethan* mit 2-Naphthol-4-, -6- oder -8-sulfosäure, 1-Naphthol-4- oder -5-sulfosäure, 1-Naphthol-3,6,- 3,8- oder -4,8-disulfosäure, 2-Naphthol-3,6-disulfosäure, Chromotropsäure, Äthylchromotropsäure, 1-Amino-8-naphthol-4-sulfosäure, 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolonsulfosäure, oder die Tetrazoverb. von *4,4'-Diamino-*

3,3'-6,6'-tetrachlordiphenylmethan oder *4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-2,2'-dichlordiphenylmethan* mit 1-(2'-Chlor-5'-sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon, die Farbstoffe färben Wolle in wasch-, walk- u. schwefelechten Tönen; Baumwollfarbstoffe erhält man durch Vereinigung der Tetrazoverb. 4,4'-Diamino-3,3'-dichlordiphenylmethan mit 2 Moll. 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfosäure oder 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure; oder man kuppelt die Tetrazoverb. in saurer Lsg. mit 1 Mol. 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfosäure u. 1 Mol. 2-Naphthol in alkal. Lsg.; durch Vereinigen der Tetrazoverb. mit 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure weiterdiazotieren u. Kuppeln mit Phenyl-2-amino-5-naphthol-7-sulfosäure erhält man Tetrakisazofarbstoffe; man kann die Tetrazoverb. auch mit 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfosäure sauer oder alkal. kuppeln u. dann diazotiertes 4-Nitranilin darauf einwirken lassen. Durch Vereinigen der Tetrazoverb. des 4,4'-Diamino-3,3'-dichlordiphenylmethan mit 2-Naphthol, 2-Naphthol-3-carbonsäure oder deren Arylide, 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon usw. erhält man Lackfarbstoffe. Die Chlor-4,4'-diaminodiphenylmethane erhält man durch Kondensation von Chloranilinen mit CH_2O u. Umwandlung der Kondensationsprodd. (**E. P. 244 782** vom 16/12. 1925, Auszug veröff. 10/2. 1926. Prior. 16/12. 1924.) FRANZ.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Disazofarbstoffe.* Man führt in den Disazofarbstoff aus der Tetrazoverb. des Diaminodiarylharnstoffes u. 2 Moll. Salicylsäure oder ihren Homologen oder Derivv. eine oder mehrere Sulfogruppen ein, entweder durch Sulfonieren des Farbstoffes oder durch Verwendung der *Diaminodiarylharnstoffsulfosäuren*; die Farbstoffe färben die pflanzliche u. tier. Faser in gelben Tönen, sie eignen sich daher besonders zum Färben von gemischten Geweben; zur Herst. des Farbstoffes reduziert man den Monoazofarbstoff aus diazotierter p-Nitranilin-o-sulfonsäure u. Salicylsäure mit einer Lsg. von Natriumsulfid u. leitet in die sodaalkal. Lsg. des Aminoazofarbstoffes $COCl_2$ ein; oder man diazotiert die durch Sulfonieren des Diaminodiphenylharnstoffes erhältliche Sulfosäure u. vereinigt mit Salicylsäure. (**E. P. 245 674** vom 13/7. 1925, ausg. 4/2. 1926.) FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., *Anthrachinonfarbstoffe für Wolle.* Man behandelt unsubstituierte Dianthrachinonylamine mit sulfonierenden Mitteln. Die Farbstoffe färben Wolle aus saurem Bade in gelborangen bis gelbbraunen Tönen; *1,1-Dianthrachinonylamin* gibt mit rauchender H_2SO_4 bei niedriger Temp. eine Monosulfonsäure u. bei höherer Temp. die *4,4'-Disulfonsäure*, die beim Behandeln mit Br in wss. Lsg. in *4,4'-Dibrom-1,1'-dianthrachinonylamin* übergeht. (**E. P. 240 492** vom 28/9 1925, Auszug veröff. 18/11. 1925. Prior. 27/9. 1924. **Zus. zu E. P. 201 575; C. 1923. IV. 949.**) FRANZ.

A. Zinke, Graz, Österreich, *Perylenfarbstoffe.* Man behandelt Diaroylhalogenperylene mit bas. Alkali- oder Erdalkaliverbb. bei erhöhter Temp., vorzugsweise in Ggw. von organ. Lösungsmm. *Dibenzoyldibromperylen* liefert beim Kochen mit fein pulverisiertem KOH in Anilin oder beim Erhitzen mit geschmolzenem KOH einen Küpenfarbstoff, der Baumwolle aus der Küpe in blauen Tönen färbt; *Dibenzoyldichlorperylen*, erhalten aus Dichlorperylen, Benzoylchlorid u. $AlCl_3$ in CS_2, braungelbe Nadeln aus Nitrobenzol, liefert beim Kochen mit festen Ätzalkalien in Chinolin einen Küpenfarbstoff; *Di-p-chlorbenzoyldichlorperylen*, F. 355°, gibt mit Ätzalkalien in Chinolin einen violettblauen Küpenfarbstoff; *Di-p-toluyldichlorperylen*, aus Dichlorperylen, F. 280—281°, p-Toluylsäurechlorid, $AlCl_3$ in CS_2, gibt mit KOH in Chinolin beim Kochen einen violett färbenden Küpenfarbstoff, der entsprechende Farbstoff aus *Di-o-* oder *-m-toluyldichlorperylen* färbt blauviolett, der Farbstoff aus *Di-α-naphthoyldichlorperylen* färbt blau. (**E. P. 242 306** vom 30/10. 1925, Auszug veröff. 31/12. 1925. Prior. 3/11. 1924.) FRANZ.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Isodibenzanthronfarbstoffe.* Man behandelt *Benzanthron-Bz.1-thioäther*, ihre Substitutionsprodd. oder Derivv. mit freier 2-Stellung mit alkal. Kondensationsmitteln in An- oder Abwesenheit von in-

differenten Verdünnungsmitteln. Den *Benzanthron-Bz.1-thio-p-kresoläther* erhält man durch Erhitzen von Bz.1-chlorbenzanthron mit p-Thiokresol u. alkoh. KOH, *Bz.1-Bz. 1'-Dibenzanthronylsulfid* erhält man durch Erhitzen von Benzanthron-Bz.1-mercaptan mit Cu u. Naphthalin. Man erhält das *i-Dibenzanthron* praktisch frei von Dibenzanthron. (**E. P. 242 620** vom 26/10. 1925, Auszug veröff. 6/1. 1926. Prior. 7/11. 1924.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie A.-G., übert. von: **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Dibenzanthronfarbstoffe.* Man läßt auf Dibenzanthronyl oder Dibenzanthrone, die in Bz. 2- oder Bz. 2'-Stellung unbesetzt sind, ein aliphat. oder aromat. Säurechlorid oder Phthalsäureanhydrid in Ggw. von kondensierend wirkenden Mitteln einwirken. Man kondensiert z. B. *Dibenzanthronyl* mit Benzoylchlorid oder Oxalylchlorid in einer O_2-Atmosphäre in Ggw. von $AlCl_3$ oder einem Gemisch von $AlCl_3$ u. NaCl, gegebenenfalls unter Zusatz eines Lösungsm., Trichlorbenzol; an Stelle des Benzoylchlorids kann man Phosgen, Acetylchlorid, Phthalsäureanhydrid verwenden; wird die Kondensation in einer Halogenatmosphäre ausgeführt, so erhält man halogensubstituierte Farbstoffe; die Farbstoffe färben Baumwolle aus der Küpe in blauen Tönen. (**E. P. 245 165** vom 28/12. 1925, Auszug veröff. 17/2. 1926. Prior. 27/12. 1924. **Zus. zu E. P. 205 502; C. 1924. I. 710.**) FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Anthrachinonazinfarbstoffe.* Man erhitzt reines, nach E. P. 184193; C. **1922.** IV. 1173 darstellbares N-Dihydroanthrachinonazin mit konz. H_2SO_4 mit oder ohne Zusatz von Borsäure; der Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe in lebhaften blauen chlorechten Tönen, die Reinigung u. das Erhitzen mit Schwefelsäure können auch zu einem Verf. zusammen gezogen werden. (**E. P. 240 168** vom 17/9. 1925, Auszug veröff. 11/11. 1925. Prior. 20/9. 1924.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Indigoide Farbstoffe und Zwischenprodukte.* Thionaphthisatine werden, vorteilhaft in Ggw. eines indifferenten Verdünnungsmittels, halogeniert u. die erhaltenen Halogenthionaphthisatine mit Verbb., die eine cycl. reaktionsfähige Methylengruppe enthalten, kondensiert. 2,1-Thionaphthisatin gibt mit Br in Nitrobenzol ein *Monobrom-2,1-thionaphthisatin*, orange, gelbe Krystalle aus Bzl., F. 202°, *Monobrom-1,2-thionaphthisatin*, rotbraune Nadeln aus Bzl. oder Toluol, F. 241°; *Brom-2,3-thionaphthisatin*, rote Nadeln aus Bzl., F. 216—217°. *Monobrom-2,1-thionaphthisatin* gibt mit *Oxythionaphthen* einen Baumwolle aus der Küpe bordeaux, mit *Acenaphthenon* einen gelbbraun färbenden Farbstoff; der Farbstoff aus Oxythionaphthen mit Brom-1,2-thionaphthisatin färbt bordeaux, mit Brom-2,3-thionaphthisatin violett. (**E. P. 236 332** vom 8/5. 1924, ausg. 30/7. 1925.) FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Leicht lösliche, beständige, haltbare, trockne Chinonküpenfarbstoffpräparate.* Man erhitzt die Alkalisalze der Leukoverbb. der Chinonküpenfarbstoffe längere Zeit mit W. u. Alkali in Ggw. eines Schutzkolloids, wie Melasse, Zucker, Sulfitcelluloseablauge, Dextrin, Albumin, u. verdampft dann, vorzugsweise im Vakuum zur Trockne. (**E. P. 240 459** vom 22/9. 1925, Auszug veröff. 18/11. 1925. Prior. 24/9. 1924.) FRANZ.

Morton Sundour Fabrics, Ltd., Carlisle, Cumberland, **J. I. M. Jones, B. Wylam** und **J. Morton**, Longlands, Lancashire, *Alkylschwefelsäureester der Leukoverbindungen von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe.* Man läßt Alkylschwefelsäurehalide auf die Leukoverbb. der Küpenfarbstoffe einwirken. *Leukoflavanthren*, erhalten durch Ansäuern der Flavanthrenküpe, Filtrieren, Waschen u. Trocknen unter Ausschluß von Luft, wird mit Methylschwefelsäurechlorid in einem Gemisch von CS_2 u. Pyridin behandelt; oder man behandelt Leukoindanthren mit Äthylschwefelsäurechlorid in Chlorbzl. u. Pyridin, oder *Leukoanthrachinon-2,1-naphthacridon* mit Methylschwefelsäurechlorid in Pyridin. Die erhaltenen Verbb. liefern

beständige wss. oder verd. alkal. Lsgg.; die mit diesen Lsgg. gefärbten oder bedruckten Faserstoffe, wie Baumwolle, Wolle, Seide oder Kunstseide, liefern nach dem Behandeln mit einem sauren Oxydationsmittel, wie eine saure Lsg. von $FeCl_3$ die Färbung des Küpenfarbstoffes; zum Drucken verwendet man die ätzalkal. verdickte Lsg. der Alkylschwefelsäureester, dämpft u. behandelt mit saurer Eisenchloridlsg. (**E. P. 245 587** vom 12/7. 1924, ausg. 4/2. 1926.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Schwefelfarbstoffe.* Die Indophenole aus Carbazolen u. p-Nitrosophenol werden an Stelle von Benzidin in Ggw. anderer organ. Basen geschwefelt, z. B. Anilin, Toluidine, Chloraniline, Phenylendiamine, Naphthylamine, Nitraniline, Acetanilid, Acetyl-o-toluidin, Acetyl-p-phenylendiamin, Diacetylbenzidin. Die Schwefelung kann in Ggw. von Flußmitteln, wie Phenol, Naphthol, oder von Verdünnungsmitteln, wie Kochsalz, vorgenommen werden. (**E. P. 243 739** vom 25/11. 1925, Auszug veröff. 27/1. 1926. Prior. 28/11. 1924. **Zus. zu E. P. 199360; C. 1923. IV. 772.**) FRANZ.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

B. D. Porritt, *Die frühe Geschichte der Gummiindustrie.* Vf. beschreibt kurz die Geschichte der Gummiindustrie. Er behandelt zuerst die Einführung des Kautschuks in Europa, dann die Entdeckung der Verwendung von Kautschuk für imprägnierte Stoffe u. medizin. Artikel. Daran schließt sich eine Besprechung der Entdeckung der Vulkanisation, der Bereitung von Luftschläuchen u. den Beschluß macht eine Darst. der Entw. der Plantagenindustrie. (India Rubber Journ. **71.** 405—06. 444—46. 483—84.) EVERS.

E. Praetorius, *Wärmewirtschaft in mittleren und kleinen Betrieben mit besonderer Berücksichtigung der Gummiindustrie.* (Kautschuk **1926.** 43—48.) EVERS.

Paul Alexander, *Chemie und Technik des Kautschuks.* Vortrag. (Metallbörse **16.** 371—72. 426—27.) BEHRLE.

A. van Rossem und **H. van der Meyden**, *Einfluß hoher Temperaturen auf die Ziehkurve von vulkanisiertem Kautschuk.* Gummiringe wurden auf die gewünschte Temp. gebracht u. dann im Schopperschen Dynamometer rasch auf Zugfestigkeit geprüft. Mit steigender Temp. wird der Kautschuk immer geschmeidiger. Die Dehnung nimmt beim Abreißen merklich zu, besonders bei Ringen mit niedrigem Vulkanisationskoeffizienten. Bei längerem Erhitzen sinken Zugfestigkeit u. Dehnung auf einen Bruchteil, der Kautschuk wird spröde. Beim Vulkanisationsgrade 3,2 tritt dieser Zustand bei 70° erst nach 48 Stdn., bei 100° nach 15 Min., bei 130° u. 147° bereits nach 1 Min. ein, bei anderen Vulkanisationsgraden andere, aber entsprechende Ergebnisse; z. B. sind Ringe mit dem Vulkanisationskoeffizienten 4,2 bereits nach 1 Min. spröde; Zumischung von 10% ZnO verlängerte diese Zeit auf 30 Min. Das Sprödewerden beim Erhitzen ist nicht wie die gleiche Erscheinung bei Zimmertemp. eine Folge von Übervulkanisation, sondern hängt wahrscheinlich mit Plastizitätsänderungen zusammen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **34.** 1290—302. 1925.) GROSZFELD.

Bünz, *Über freien Schwefel.* Bei stark überschwefelten oder ungaren Faktisen ist ein Teil des S nicht in Aceton l. Vf. regt an, diese Erscheinung zu untersuchen u. vermutet, daß ein Teil des S, der nicht vom Öl fest gebunden wird, in Aceton unl. ist u. daher nicht als sog. freier S mitbestimmt wird. Vielleicht stellt der in Aceton unl. S eine neue Modifikation dar. (Kautschuk **1926.** 33—34.) EVERS.

E. A. H., *Das Vultexverfahren.* Vf. schildert das in sämtlichen Kulturländern patentierte Verf. von P. SCHIDROWITZ, das darin besteht, Latex, d. h. Kautschuk in Lsg. zu vulkanisieren. Der Kautschuk wird bei diesem Verf. wirklich vulkanisiert u. zeigt bei der mechan. Prüfung bessere Werte als auf n. Wege hergestellter Gummi. Man kann die vulkanisierte Lsg. zu allen Zwecken gebrauchen, wo man früher Kaut-

schuk plastizieren u. mit S u. Füllstoffen mischen mußte. Außerdem ist die Anwendung von Farben u. Füllstoffen möglich, die sich früher nicht verwenden ließen. Der Kautschuk wird bei dem Vultexverf. nicht geschädigt u. zeigt daher günstige Alterungserscheinungen. (Gummi-Ztg. **40**. 1357—58.) EVERS.

W. Spoon, *Untersuchungen über Eingeborenenkautschuk in Beziehung zur Umfrage des Native Rubber Investigation Committee.* Kautschuksorten genannter Art aus Djambi, dem Westen, Süden u. Osten Borneos, Palembang, der Ost- u. Westküste von Sumatra enthielten bis zu 50% Waschverlust (W., Erde, Sand, Rindenteile usw.); als Verfälschungen wurden Kaolin, Sand, selbst ein Stein im Innern der Ballen beobachtet. Zugfestigkeit, Vulkanisationszeit, Kurvenverlauf u. Viscosität waren n. Sogenannte *Lumpballen* enthielten 49—55%, *Scrapballen* 26—29% Kautschuk. Letztere beiden Sorten werden meist an Ort u. Stelle zu schwarzem, ziemlich weichen Blanketcrepe verarbeitet. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie **10**. 29 bis 83. 84—106. Buitenzorg.) GROSZFELD.

W. Greinert und **J. Behre**, *Eine neue Methode zur Bestimmung der Qualität von Rohgummi.* Um zu einer einwandfreien Best. der Qualität von Kautschuk zu gelangen, versuchen Vff. die Steighöhe von Bzl.-Kautschukquellungen auszunutzen. Die Verss. ergeben, daß eine Beziehung zwischen diesen Faktoren besteht. Man kann also mit einer einfachen Längenmessung sehr rasch eine Qualitätsbest. verschiedener Kautschuksorten ausführen. (Kautschuk **1926**. 29—31.) EVERS.

R. Houwink, *Neue Hilfsvorrichtungen für den Schopperschen Festigkeitsprüfer.* (Gummi-Ztg. **40**. 1256—57. — C. **1926**. I. 2517.) EVERS.

H. Loewen, *Die Berechnung des spezifischen Gewichts von Gummimischungen.* Vf. weist auf die Vorteile der Rechnung mit dem Vol. der Füllstoffe u. des Kautschuks bei der Mischung hin u. erläutert, wie man die D. einer Mischung berechnen kann. Die berechneten Werte stimmen gut mit den experimentell erhaltenen überein. (Kautschuk **1926**. 35—36.) EVERS.

T. W. K. Clarke, Lindley, Hampshire, *Konservieren von Kautschuk.* Man überzieht die Kautschukgegenstände, insbesondere Reifen, mit einer Mischung aus Seife, einem die chem. wirksamen Strahlen zurückhaltenden Farbstoff, Füllstoffen, u. einem Kautschuklösungsm.; man vermischt z. B. Ton mit Seife u. Chromgelb u. W. zu einer Paste. (**E. P. 242 096** vom 1/12. 1924, ausg. 26/11. 1925.) FRANZ.

K. D. P. Ltd., London, *Konzentrieren von Kautschukmilch.* Eine drehbare Trommel oder Walze taucht in die Kautschukmilch, die sich beim Drehen der Trommel auf der Oberfläche bildende dünne Schicht wird einem Trockenmittel ausgesetzt; die konzentrierte Kautschukmilchschicht wird durch einen Schaber von der Trommel entfernt u. mit der Kautschukmilch wieder vereinigt; als Schaber kann man auch eine exzentrisch zur Hauptwalze angeordnete heizbare Walze verwenden, die gleichzeitig zum Verdampfen der Fl. dienen kann. (**E. P. 244 727** vom 13/11. 1925, Auszug veröff. 10/2. 1926. Prior. 20/12. 1924.) FRANZ.

Herbert Lindemann, Hamburg, Deutschland, *Färben von Schwammkautschuk.* Zum Färben von feinporigem Schwammkautschuk verwendet man viscose Farblsgg., wie gefärbte Kautschuklsg., gefärbte Kautschukmilch oder wss. Emulsionen von Kautschuk; die Farblsg. wird zweckmäßig nach dem Spritzverf. aufgebracht. (**E. P. 243 605** vom 21/4. 1925, ausg. 24/12. 1925.) FRANZ.

Barrett Co., New York, übert. von: **A. B. Cowdery**, Needham, Massachusetts, V. St. A., *Kautschukmassen.* Als Zusatzmittel für Kautschuk verwendet man die Destillationsrückstände des Steinkohlenteers; die Rückstände erhält man durch Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile, indem man ein neutrales Gas durch den Teer leitet, die mitgerissenen Anteile aus dem Gas entfernt u. das Gas wieder durch den Teer leitet, die Rückstände, F. 350—400° F., D. 1,30—1,35, enthalten etwa 60%

freien C. Von dem feinst pulverisierten Rückstand kann dem Kautschuk bis zu 15% zugesetzt werden. (**E. P. 243 384** vom 21/11. 1925, Auszug veröff. 20/1. 1926. Prior. 22/11. 1924.) FRANZ.

André Delarue, Seine, Frankreich, *Überziehen von Gewebe mit Kautschuk.* Man überzieht das getrocknete u. von flüchtigen Stoffen befreite Gewebe wiederholt mit einer Kautschuklsg. u. preßt unter hohem Druck durch Walzen, hierauf überzieht man mit einer Lsg. von Kautschuk, die mit einem Farbstoff u. einem oxydierend wirkenden Metallsalz vermischt worden ist; nach dem Behandeln mit einer Lsg. von Chlorschwefel u. Bariumsuperoxyd wird in einem geschlossenen Raum mit Schwefelchloriddämpfen vulkanisiert, man erhält hierbei einen glänzenden, lederähnlichen Kautschukuberzug. (**F. P. 596 748** vom 17/7. 1924, ausg. 30/10. 1925.) FRANZ.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

Otto Gerhardt, *Die „Charakteristik" von Düften.* Zum Zustandekommen eines Duftgemisches ist erforderlich das Zusammenwirken von Hauptbestandteilen u. der sog. „Charakteristik", das sind Stoffe von besonderer Wrkg., die selbst den zu erzielenden Duft nicht aufweisen. Als Beispiel wird gezeigt, daß ein Gemisch der Hauptbestandteile des Rosenöles erst nach Zusatz von Nonylaldehyd (Charakteristik) einen dem natürlichen Öl entsprechenden Geruch hat. (Dtsch. Parfümerieztg. **12.** Werbeheft 1—3. Leipzig, SLONEK & Co. A.-G.) HESSE.

E. J. Parry, *Einige ätherische Öle aus Indien. Öl aus Cyperus rotundus*: 5 untersuchte Öle hatten folgende Kennzahlen:

$D.^{18,5}$	0,991	0,991	0,986	0,988	0,983
$[\alpha]$	+42,8°	+42,8°	+33°	+33,7°	+20,1°
n^{25}	1,5140	1,5140	1,5156	1,5140	1,5126
SZ.	2,1	2,1	2,1	3,4	2,4
VZ.	11,7	11,7	11,7	12,7	16,1
VZ. nach Actlg.	97	98,1	66,5	82,5	72,8

Bei Dest. wurden unbekannte Sesquiterpene u. mehrere *Alkohole* $C_{15}H_{24}O$ erhalten. Die Alkohole reagierten nicht mit Phthalsäureanhydrid; eine nähere Charakterisierung der vermutlich tertiären Alkohole konnte nicht erfolgen. *Öle aus „Bode de Mysore"* (*Botha grass oil*) gaben folgende Zahlen:

	Travancore	Madras	Mysore
$D.^{15}$	0,920	0,904	0,923
n^{25}	1,4849	1,4748	1,4831
α	—40°	—39,3°	—24,7°
SZ.	—	—	1,3
VZ.	5,9	44,7	45,5
SZ. nach Actlg.	98,9	120,7	112,7
Alkohole als $C_{10}H_{18}O$	29,2%	36,5%	34,4%

(La Parfumerie moderne **19.** 21—22.) HESSE.

A. de Dominicis und **C. La Rotonda**, *Untersuchungen über eine junge Campherplantage aus dem botanischen Garten zu Neapel.* Bericht über systemat. Unterss. auf Campher- u. Ölgehalt. Im Mittel aller Unterss. ergaben die jungen Spitzenblätter 0,88% Rohcampher u. 0,12% Öl, vollkommen ausgebildete Blätter 1,16% bezw. 0,15%, Stamm je Spuren Campher u. Öl, Wurzel Spuren Campher u. 0,70% Öl. Das *Blattöl* hatte $D.^{15}_{15}$ 0,923, $n_D^{17} = 1,4370$. Das *Wurzelöl* $D.^{15}_{15}$ 1,0664, $[\alpha]_D^{20} + 8,9°$, $n_D^{17} = 1,5215$, Kp. 185—240°, E. unter —12°, Löslichkeit bei 20° in 90%ig. A. 1:0,33, in 80%ig. A. 1:7, in 70%ig. A. 1:17, SZ. 0,54, VZ. 1,96, EZ. 1,42, Acetyl-VZ. 9,66, Aldehyde 5,21%, Phenole nicht vorhanden. (Annali Chim. Appl. **16.** 7—20. Portici.) GRIMME.

V. Morani, *Das ätherische Öl von Laurus nobilis L.* 20 kg trockne Blätter lieferten bei der Dest. mit W.-Dampf 256 g = 1,28% kanariengelbes, nach Lorbeer riechendes, jedoch etwas an Eukalyptus erinnerndes Öl mit $D.^{15}_{15}$ 0,92073, α_D^{24} = —18,35°, n_D^{18} = 1,4712, Löslichkeit bei 20° in 70%ig. A. 1:10,5, in 80%ig. A. 1:1,1, SZ. 2,1, EZ. 37,2, EZ. nach dem Acetylieren 82,7, Ester (als $C_{10}H_{17}O\text{-}COCH_3$) 13,02%, Gesamtalkohole (als $C_{10}H_{18}O$) 23,19%, freie Alkohole (als $C_{10}H_{18}O$) 12,95%. An Verbb. konnten identifiziert werden 0,53% Eugenol, 1,1% Acetyleugenol, 3% Methyleugenol, 12% Terpen-KW-stoffe, vor allem β-Pinen u. Phellandren u. 3—4% eines neuen *Sesquiterpens*, welches sich von α-Pinen durch die erhöhte Drehung, erhöhten Kp. u. bei der Pinonoxydation eine fl. Säure liefernd unterscheidet. Das Öl kann in der Pharmazie, Parfümerie u. Seifenfabrikation Verwendung finden. (Annali Chim. Appl. **16**. 21—28. Rom.) GRIMME.

W. Peyer und **F. Diepenbrock**, *Vergleichende Untersuchungen über die Bestimmung ätherischer Öle in Drogen.* Vff. besprechen 12 Verff. zur Best. äth. Öle in Drogen u. empfehlen als besonders brauchbar das *Tailameter-Verf. von P. C. Chattopadhyay* u. das *Verf. von O. Dafert.* Beide beruhen auf der Volummessung der durch W.-Dampf übergetriebenen Öle in graduierten App. Der durch Lsg. einzelner Bestandteile der Öle in dem unter der Ölschicht befindlichen W. entstehende Fehler kann vernachlässigt werden. Es wurde der Gehalt an äth. Ölen von 32 der wichtigsten Drogen nach obigen Verff. ermittelt. Tabellen u. Abbildungen im Original. (Apoth.-Ztg. **41**. 201—03. 219—22. Halle a. S.) ROJAHN.

Percy May, *Bestimmung des Wassergehaltes in Gewürznelken.* Der im Original abgebildete App. von DEAN u. STARK ist dem von BROWN u. DUVEL beschriebenen App. vorzuziehen. Die Methode von DEAN u. STARK besteht darin, daß die zu untersuchende Substanz mit sd. PAe. in einem Kolben behandelt wird. Die Dämpfe, mit denen das W. übergeht, werden in einem seitlich angebrachten Rückflußkühler kondensiert; dieser Rückflußkühler ist über einem graduierten Rohr angebracht, an dessen Boden sich das W. sammelt, während der PAe. wieder in den Kolben zurückfließt. In $^3/_4$ Stdn. ist das W. in dem graduierten Rohr gesammelt u. sein Vol. kann abgelesen werden. (Perfumery Essent. Oil Record. **17**. 65. London, King William Street, E. C. 4.) HESSE.

Chemische Fabrik Flora, Dubendorf b. Zürich, Schweiz, übert. von: **Arnold Corti**, Winterthur, Schweiz, *Nach Ambra riechender Stoff.* (**A. P. 1 565 796** vom 26/1. 1923, ausg. 15/12. 1925. — C. **1924**. I. 2215. **1925**. II. 93.) OELKER.

Camillo Faust, Wien, und **Alexander Czerkinsky**, Baden bei Wien, *Konservieren von frischen Blumen.* Die Blumen oder deren Knospen werden in einer schwachen Kochsalzlsg. der Einw. eines Dampfbades ausgesetzt u. dann unter Erwärmung mit einer wss. Lsg. von Benzoesäure u. salpetersaurem Cocain behandelt. (**Oe. P. 100 220** vom 27/9. 1923, ausg. 25/6. 1925.) KÜHLING.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

Karl Schiebl, *Der Ruths-Speicher in der Zuckerfabrik.* Betriebstechn. Erörterungen, an Hand von Skizzen u. Schaubildern, der Vorteile des Ruthsspeichers bei sehr schwankendem Dampfverbrauche. (Die Wärme **49**. 183—88. Magdeburg.) RÜHLE.

W. Pape und **A. Graf**, *Erzeugung und Verteilung elektrischer Energie in Rohrzuckerfabriken.* Vf. empfiehlt Energieerzeugung in einer Zentrale mittels Dampfturbinen, elektr. Antriebe für die Arbeitsmaschinen u. untersucht im besonderen die Frage, ob für den Antrieb der Walzenstraßen Drehstrom oder Gleichstrom zu wählen ist. Jede Stromart hat ihre Vorteile. (Elektrotechn. Ztschr. **47**. 303—08.) NEI.

Wenzel Kohn, *Über die Scheidung des Diffusionssaftes mit Dolomitkalk und mit durch Saturation des Mittelsaftes mit Dolomitkalk gewonnenem Schlamme.* Die angestellten Verss. ergeben, daß Dolomitkalk allein in zahlreichen Fällen eine Reinigung

u. ein schnelles Absitzen des Schlammes bewirkte bei Säften, die unter Zugabe von 0,35—0,4% Dolomitkalk, bezogen auf das Saftvol., erwärmt wurden. Der Saturationsschlamm des Mittelsaftes nach der Saturation mit Dolomitkalk bewirkte eine ungenügende Scheidung der Diffusionssäfte. Die nach dieser Scheidung mit Dolomitkalk saturierten Diffusionssäfte lieferten zwar hinsichtlich Reinheit u. Menge befriedigende Saturationssäfte, die aber immer stärker verfärbt waren als die Säfte von der üblichen Saturation mit gewöhnlichem u. auch mit Dolomitkalk. Eine Zugabe des Saturationsschlammes des Mittelsaftes nach der 1. Saturation hatte keine schädigende Wrkg. auf den Saft der 2. Saturation. Es zeigte sich wieder, daß die mit Dolomitkalk geschiedenen u. vom Schlamm befreiten Säfte nach einem weiteren Zusatze des Dolomitkalkes u. nach der Saturation mehr verfärbte u. weniger reine Säfte lieferten als diejenigen, bei denen die Saturation in üblicher Weise, u. zwar ohne Trennung des Nd., aber mit derselben Zugabe von Dolomitkalk erfolgte. (Listy Cukrovarnické **42**. 297; Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. **50**. 209—15. 217—21.) RÜHLE.

Ferdinand Kryž, *Über die noch zulässige Markenüberschreitung bei der Digestionsausführung.* Bei der h. wss. Digestion von Zuckerrüben u. Rübenschnitten nach HERLES geschieht es häufig, daß die Marke bei der Einfüllung des h. W. mehr oder weniger überschritten wird. Vom Vf. angestellte Verss. ergeben, daß man die Auffüllungsmarke höchstens um 5 ccm überschreiten darf, wenn man nach dem Abkühlen keinen überfüllt gebliebenen Kolbeninhalt erhalten will. (Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. **50**. 216.) RÜHLE.

Franz Janák, *Ein Beitrag zur Theorie der Melassebildung.* Nach kurzer Erörterung der bisherigen erfolglosen Arbeiten auf diesem Gebiete bespricht Vf. seine neueren Erfahrungen hierauf. Auf Grund der physikal. Unters. (Verschwinden des Tyndallkegels beim Drehen des Polarisationsnikols, Erhöhung der inneren Reibung) trüber, schwer filtrierender Säfte schließt Vf. auf Kolloide in der Trübung, die besonders stets nach Waschung des Filters mit CH_3OH auftraten. Die B. der Kolloide wird darauf zurückgeführt, einerseits, daß die Rübe schon viel Emulsoide (Eiweiß) enthält, die auch durch die Saturation hindurchgehen u. andererseits auf den üblichen Verarbeitungsvorgang, der Anlaß zur B. von Kolloiden mittels des in der Rübe u. im Rohsafte enthaltenen CH_3OH u. seiner katalyt. Umwandlung des krystallin. $CaCO_3$ in den kolloidalen Zustand gibt. CH_3OH ist in der Rübe als Zwischenprod. enthalten in Mengen, die der Sonnenbestrahlung während der Wachstumszeit der Rübe unmittelbar entsprechen. In n. Rüben wird der CH_3OH stets durch die Oxydase unschädlich gemacht; in unreifen u. faulenden Rüben dagegen kann die Oxydase den im Überschusse vorhandenen CH_3OH nicht mehr völlig in Säuren überführen. Entsteht nun in einer Zuckerlsg. durch katalyt. Wrkg. des CH_3OH auf $CaCO_3$ eine disperse Phase, die durch das Schlammpreßtuch wandert, so ist mit der Erhöhung der Oberflächenspannung dieser Lsg. zu rechnen. Mit steigender Konz. erhöht sich auch die innere Reibung u. verhindert oder verlangsamt die Krystallisation. Eine zweite Möglichkeit der B. von Kolloiden besteht noch in der Kondensation aus organ. Verbb. während der Verarbeitung der Zuckerlsgg.; hierdurch u. durch Steigerung der Konz. während der Fabrikation wird der große Teil des Zuckers, der in die Melasse wandert, an der Krystallisation gehemmt. Neue Wege für die Abscheidung des Zuckers aus der Melasse eröffnen sich neuerdings durch Heranziehung der kurzwelligen Strahlen. (Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. **50**. 221—24. Ács.) RÜHLE.

F. R. Bachler, *Weiterverarbeitung von mit Zeolithen behandelten Melassen nach dem Steffens-Prozeß.* Zeolithbehandlung gibt Melassen, welche bei der Weiterverarbeitung beste Ausbeuten gewährleisten. Dies ist besonders zurückzuführen auf Veränderung des K_2O-Gehaltes u. der Rk. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 180—82. Oxnard [Calif.]. Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1926**. 193—201.) GRIMME.

Carl L. Alsberg, *Untersuchungen über Stärke.* Wird Stärke bis zur Zertrümmerung des Korns fein gemahlen, so zeigt sie eine erhöhte Löslichkeit in k. W. u. wird unbrauchbar zur Kleisterherst. in der üblichen Konz. (Ind. and Engin. Chem. **18.** 190 bis 93. Stanford University [Calif.].) GRIMME.

Evaristo Gambetta, *Beitrag zur Kenntnis der Jodgerbsäure in Beziehung zur Herstellung des Sirups.* Man mischt eine Lsg. von 4 g Gerbsäure in 50 ccm W. mit einer Lsg. von 2 g Jod u. 2 g KJ in 50 ccm W. u. gibt je 2 g Na- u. Ca-Hypophosphit hinzu. Auf dem Wasserbade kurze Zeit auf 60° erwärmen, bis zum Farbenumschlag in Kaffeebraun. Die J_2-Verluste sind hierbei sehr gering, da die Analyse einen Gehalt von 30,40% gegenüber 33,33% der Theorie ergab. (Boll. Chim. Farm. **65.** 33—36. Mantua.) GRIMME.

Alice Mabel Emmett und **Marjorie Harriotte Carré**, *Eine Modifikation der Calciumpectatmethode zur Bestimmung von Pektin.* In Bestätigung der Angaben von CARRÉ u. HAYNES (Biochemical Journ. **15.** 60; C. **1922.** IV. 615) wird die Unzuverlässigkeit der Fällung von Pectin durch neutralen 95%ig. A. festgestellt. Es ergab sich aber, daß angesäuerter A. das Pectin prakt. in allen Konzz. vollständig fällt. Der Nd. kann nicht direkt für die Best. des Pectins dienen, weil er nicht frei von HCl gewaschen werden kann, ohne daß wieder Pectin gel. wird. Er kann aber dazu dienen das Pectin im Gegensatze zur bisherigen Methode (l. c.) auch dann einwandfrei als Ca-Salz zu bestimmen, wenn in der Fl. andere durch Ca fällbare Substanzen, wie Oxalate, zugegen sind. Man fällt dann erst durch sauren A., wäscht den Nd. mit solchem A. aus u. fällt nach Lsg. des Nd. das Ca-Pectinat. (Biochemical Journ. **20.** 6—12. London, Imp. Coll. of Science and Technol.) SPIEGEL.

Wilhelm Scheermesser, Dessau, *Verfahren zur Zerlegung von Bariumsaccharaten* durch Behandeln der Lsg. mit CO_2, dad. gek., daß man zum Schluß der Behandlung unter Fortsetzung des Einführens von CO_2 zweckmäßig bei erhöhtem Atmosphärendruck elektr. Gleich- oder Wechselstrom durch die Lsg. hindurchleitet. (**D. R. P. 425 170** Kl. 12m vom 27/1. 1925, ausg. 16/2. 1926.) KAUSCH.

Sugar Research Syndicate Ltd., Detroit, V. St. A., *Wiedergewinnung von Bleiglätte aus Zuckerrückständen.* (**D. R. P. 425 040** Kl. 12n vom 19/3. 1922, ausg. 11/2. 1926. — C. **1923.** II. 414.) KAUSCH.

Société Anonyme des Distilleries de Moeres, de Rexpoede et d'Alliennes-les-Marais, Frankreich, *Zuckersaftextraktion aus zuckerhaltigen Pflanzen.* Man verwendet hierbei einen Diffuseur, der aus einem Trog mit einer Vorr. zur seitlichen Abführung der behandelten Stoffe besteht, einen durchbrochenen doppelten Boden aufweist u. seitlich der eine gleiche Einrichtung ohne durchbrochenen Boden aufweisenden Knetvorr. angebracht ist. (**F. P. 597 100** vom 30/7. 1924, ausg. 12/11. 1925.) KAUSCH.

United States Syrup Company, Salt Lake, V. St. A., *Raffinieren von Melasse.* (**D. R. P. 426 110** Kl. 89i vom 10/11. 1920, ausg. 8/3. 1926. — C. **1922.** II. 275.) OEL.

International Patents Development Co., Del., übert. von: **William B. Newkirk**, Riverside, Illinois, *Fruchtzucker.* Man konz. eine Stärkelsg. bis zur Übersättigung durch Erhitzen, kühlt sie u. erhält sie auf einer für die B. wasserfreier Krystalle günstigen Temp., trennt die Mutterlauge von den Dextrosekrystallen, ermäßigt die Temp. der Mutterlauge, um das Wachsen wasserhaltiger Krystalle herbeizuführen u. trennt die Mutterlauge von diesen. (**A. P. 1 571 212** vom 16/11. 1922, ausg. 2/2. 1926.) KAUSCH.

Elektro-Osmose, Akt.-Ges. (**Graf Schwerin Gesellschaft**) und **Meierei C. Bolle, Akt.-Ges.**, Berlin, (Erfinder: **Wilh. Ruppel**, Berlin, **Walter Dietrich**, Berlin-Friedenau, und **Hermann Nilges**, Berlin), *Gewinnung von Milchzucker aus Molke*, dad. gek., daß man die bis fast zum wahren Neutralpunkt neutralisierte Molke ganz kurze Zeit aufkocht, hierauf mit einer starken Säure, wie z. B. HCl, H_2SO_4, ansäuert, das Koagulat abfiltriert u. das Filtrat mit einem Adsorptionsmittel, wie z. B.

Ton, Kaolin, behandelt u. nach erfolgter Filtration das Filtrat, nachdem es zwischen Diaphragmen in einer in der Richtung des elektr. Stromes dünnen Schicht der Einw. des elektr. Gleichstromes bis zur prakt. Salzfreiheit ausgesetzt wurde, nach bekanntem Verf. zur Trockne verdampft. — Als Anodendiaphragma werden tier. Membranen, wie z. B. Haut, Blasen, Därme, als Kathodendiaphragma vegetabil. Stoffe, wie Baumwollgewebe, verwendet. (**D. R. P. 423 695** Kl. 89i vom 20/3. 1923, ausg. 8/1. 1926.) OEL.

Herman A. Metz, New York, übert. von: **Harry E. Dubin**, New York, *Herstellung von Malzsirup.* Man behandelt eine diastasehaltige Würze mit einem festen, entfärbend wirkenden Adsorptionsmittel, indem man sie z. B. durch ein aus Entfärbungskohle bestehendes Filterbett hindurchleitet, wobei man dafür Sorge trägt, daß die Enzymwrkg. nicht geschädigt wird. — Das Filtrat wird dann zu Sirup eingedampft. (**A. P. 1 573 687** vom 16/4. 1923, ausg. 16/2. 1926.) OELKER.

The Keever Starch Company, übert. von: **Edgar Newton Mc Veigh**, Columbus, Ohio, V. St. A., *Wäschestärke.* Man vermischt zwei oder mehr verschiedene Stärkesorten in fl. Zustand u. gibt dann ein l. Öl zu. (**Can. P. 246 416** vom 13/3. 1924, ausg. 27/1. 1925.) FRANZ.

Josef Prükl, Wien, *Abbau von Stärke zu gärungsfähigem Zucker.* Der Abbau wird durch einen Rhyzopilz der thermophilen Gruppe bewirkt, der sich durch folgende Eigenschaften auszeichnet: Seine Sporen zeigen ganz leichte Verdickungen; sie sind meist rund u. vereinzelt oval, zeigen eine Größe von ungefähr 5,4—8,1 μ, sind anfangs hell u. werden in einem späteren Vegetationsstadium braun. — Mittels dieses Pilzes läßt sich die Verzuckerung wesentlich schneller als durch andere bekannte Pilze (Delemar oder Amylopilze) erreichen. (**Oe. P. 101 963** vom 23/2. 1925, ausg. 10/12. 1925.) OELKER.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

D. B. Dill und **P. B. Clark**, *Formaldehyd in gewissen Hochseekonserven.* Formaldehyd entwickelt sich in Krebskonserven, ohne daß freier O_2 anwesend ist. Die Entw. ist unabhängig vom Inhalt u. von der Schwärzung des Konservenblechs. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists **9**. 117—22.) TRÉNEL.

Ernst Stern und **Heinrich Becker**, *Über ein neues Hefepräparat.* Zur Herst. des Hefepräparates „Katazyman" (Nährmittelfabrik München G. m . b. H.) wird Hefe bei Zimmertemp. durch Soxhletschen Nährzucker plasmolysiert. Nach Verflüssigung wird das Prod. zur Abtötung des Gärferments 1 Stde. auf 45—50° erwärmt u. dann im Vakuum getrocknet. (Chem.-Ztg. **50**. 185—86. Charlottenburg 2.) JUNG.

Walter H. Eddy, *Der Vitamingehalt von Nahrungsmitteln.* Die verschiedenen Methoden zur biolog. Best. der einzelnen Vitamine werden eingehend besprochen, die Werte für die wichtigsten *Obst*arten sind in Tabellen mitgeteilt. Bananen erwiesen sich hoch in Vitamin B u. C. (Amer. Journ. Publ. Health **16**. 109—15. New York City.) GRIMME.

H. Serger und **H. Kirchhof**, *Tomatenmark und Tomatenpüree. Vorschläge zur einheitlichen Bezeichnung.* Vorgeschlagen wird: I. Tomatenmark, einfachpassiertes Pulp; II. Tomatenmark, zweifach bezw. doppelt konz. = I auf $^1/_2$ eingedickt; III. Tomatenmark, dreifach bezw. dreifach konz. = I auf $^1/_3$ eingedickt; IV. Tomatenmark, vierfach = Tomatenpüree = I auf $^1/_4$ eingedickt. (Konserven-Ind. **13**. 144 bis 46. Braunschweig, Konserven-Versuchsstation.) GROSZFELD.

P. Wiegleb, *Was ist bei der Herstellung und Lagerung von Fruchtsäften zu beachten?* Prakt. Angaben über Herst. u. Frischhaltung. (Konserven-Ind. **13**. 146 bis 48.) GROSZFELD.

G. Pecori, *Der Wert des rationellen Auftauens bei der Verwendung von Gefrierfleisch zur Ernährung.* Wird Gefrierfleich plötzlich bei erhöhter Temp. (16—18°) aufgetaut, so wird es unansehnlich u. leidet im Geschmack. Außerdem tritt durch aus-

tretenden Saft Gewichtsverminderung von ca. 10% ein. Diese Übelstände lassen sich durch langsames Auftauen bei 4° vermeiden. In der chem. Zus. lassen sich kaum Unterschiede feststellen. Das langsame Auftauen gewährleistet auch eine bessere Verdaulichkeit. (Annali d'Igiene **36**. 39—52. Rom.) Grimme.

Charles Krumwiede, William H. Park, Georgia Cooper, Marie Grund, Charles Tyler und **Carolyn Rosenstein**, *Chlorbehandlung von verunreinigten Austern.* Die Chlorbehandlung von Austern aus verunreinigten Gewässern ergab wohl eine gewisse Abnahme der pathogenen Keime, jedoch keine sichere Sterilisation. Bis auf weiteres muß daran festgehalten werden, daß Austerngärten nur in Wässern angelegt werden dürfen, die keiner Verunreinigung mit menschlichen Faeces ausgesetzt sind. (Amer. Journ. Publ. Health **16**. 142—49. New York City.) Grimme.

A. C. Dahlberg und **J. C. Hening**, *Viscosität, Oberflächenspannung und Schlagbarkeit von Milch und Sahne.* Die Viscosität steigt durch Bewegung u. Erhöhung des Fettgehalts (über 20%); Pasteurisierung vermindert sie bei Milch etwas, bei Rahm viel. Die Viscosität des Rahmes konnte durch die Art der Rahmgewinnung beeinflußt werden: War das Fett bei der Abrahmung in halbfestem Zustande, so glich die Viscosität von Rahm aus pasteurisierter Milch solcher von Rohrahm, die von Rahm aus Rohmilch war wesentlich größer. Rahm nach dem Melken oder Pasteurisieren aus nicht gekühlter Milch hatte gegenüber n. Rahm eine niedrigere Viscosität. Der Einfluß von Zentrifuge u. Bewegung war ebenfalls merklich, nicht der von Fett- u. Trockensubstanzgehalt. Die Oberflächenspannung fällt mit dem Fettgehalte u. durch Bewegung u. steigt durch Pasteurisation. Die Schlagbarkeit wird durch Erhöhung des Fettgehaltes u. Bewegung verbessert. Gut schlagbarer Rahm lieferte eine kleinere Raummenge Schlagrahm als schlecht schlagbarer. Gut geschlagener Rahm sonderte bei k. Aufbewahren keine Fl. ab u. blieb gut steif. Im allgemeinen entsprachen erhöhte Viscosität u. verminderte Oberflächenspannung guter Schlagbarkeit. Abnorm viscoser Rahm ließ sich gut, aber nicht besser als n. schlagen. Die Bereitung von Schlagsahne bedingt eine Einverleibung von Luft u. darauf folgendes Steifschlagen. Die Proteine ermöglichen die Einführung der Luft, halten aber den Rahm nicht steif, was durch die beim weiteren Schlagen erfolgende B. von größeren Fettklümpchen erreicht wird. (New York State Agricult. Exp. Station. Techn. Bull. **113**. 38 Seiten. 1925.) Groszfeld.

I. I. Nitzescu, *Insulin und anorganischer Phosphor der Milch.* P-Abnahme in der Milch am Tag der Insulininjektion u. am folgenden, während im Blut der n. Stand am folgenden Tag bereits erreicht ist. Dafür tritt die Verminderung in der Milch langsamer ein u. ist im Ausmaß kleiner. (C. r. soc. de biologie **94**. 156—57. Cluj, Inst. de physiol.) Oppenheimer.

Raymond Hertwig und **L. H. Bailey**, *Die quantitative Bestimmung der nicht verseifbaren Stoffe in Weizenmehl, Brotteigen und Eiern.* Krit. Vergleich verschiedener Methoden u. Arbeitsvorschrift. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists **9**. 122 bis 124.) Trénel.

Jacq. Ph. Peper, *Bestimmung des Brotalters.* Die Methode von J. R. Katz beruht darauf, daß beim Brotbacken teilweise Verkleisterung der Weizenstärkekörnchen, beim Altbackenwerden umgekehrt Synhaeresis eintritt. Sie wird wie folgt ausgeführt: 20 g Brotkrume werden sofort bezw. nach 12 (I) 24 (II) 36 (III) Stdn. wie bei der Kleberbest. durch Seidengaze geknetet u. die Sedimenthöhe der ausgewaschenen Stärke nach 24 Stdn. bei Zusatz von 0,5 ccm Toluol u. 0,5 ccm Acetaldehyd gemessen. Eine Sedimenthöhe über 96 ccm zeigt frisches, unter 85 ccm altbackenes Brot an. Bei 85—96 ccm beweist ein Unterschied zwischen I u. III von mehr als 15 frisches, von weniger als 15 altbackenes Brot. (Chem. Weekblad **23**. 163—68. Amsterdam, Keuringsdienst van Waren.) Groszfeld.

Hanns Eckart und **Albert Diem**, *Die Bestimmung von Stärke in Pektin- und Apfelsäften auf sedrimetrischem Wege.* (Vgl. Konserven-Ind. **12.** 409; C. **1925.** II. 2106.) Ebenso wie nach WEISZ (Ztschr. f. ges. Brauwesen **45.** 122; C. **1922.** IV. 1019) wird die mit $CaCl_2$ in Lsg. gebrachte Stärke mit J ausgefällt, abgeschleudert u. Vol. des Nd. in geeigneten Röhrchen (Vergleich mit reiner Stärke) abgelesen. Ergebnisse einwandfrei. (Konserven-Ind. **13.** 148. München, Konservenfabrik JOHS. ECKART.) GR.

H. C. Troy, *Vergleich der Methylenblaureduktionsprobe mit der direkten mikroskopischen Keimzählung zur Beurteilung der Milch.* Beide Proben ergaben in 86% Übereinstimmung. In den restlichen Fällen schien die Milch bei der Keimzählung weniger rein als nach der Methylenblaumethode angenommen werden mußte, wobei eine Reduktionszeit unter 2 Stdn. mit einer Keimzahl von über $1,5 \cdot 10^6$, 2—3 Stdn. mit $3 \cdot 10^5$ bis $1,5 \cdot 10^6$, über 3 Stdn. mit weniger als $3 \cdot 10^5$ gleichgesetzt wurde. (Journ. of dairy science **8.** 282—85. 1925; Ber. ges. Physiol. **32.** 848. 1925. Ithaca, N. Y., Dep. of dairy industry, Cornell univ. Ref. Spitta.) OPPENHEIMER.

R. Girard, *Mikrobiologische Analyse der Milch.* Vf. bespricht die Eigenschaften u. das mkr. Bild der n. u. der patholog. Milch sowie die Methoden der quantitativen u. qualitativen mikrobiologischen Analyse. (Bull. soc. pharm. Bordeaux **64.** 29 bis 35.) ROJAHN.

Oskar Adolf Mendelsohn und **William Jones Allen**, Melbourne, Australien, *Konservieren von Nahrungsmitteln und anderen verderblichen Substanzen.* Die Nahrungsmittel o. dgl. werden in einem ganz oder teilweise evakuierten Behälter aufbewahrt, in dem ein Absorptionsmittel für CO_2 oder sonstige aus den Nahrungsmitteln sich entwickelnde Gase so angeordnet ist, daß es nicht mit den ersteren in Berührung kommt. — Als Absorptionsmittel kann z. B. eine Mischung aus 3 Teilen ungelöschtem Kalk u. 1 Teil aktivierter Kohle dienen. (**Austr. P. 16 776** vom 10/3. 1924, ausg. 26/2. 1925.) OELKER.

H. Steenbock, Madison, Wisconsin, V. St. A., *Nährmittel u. dgl.* Zwecks Anreicherung von Nähr- u. Futtermitteln mit Vitaminen unterwirft man erstere der Einw. von ultravioletten u. ähnlichen Strahlen. — Hefe, Cerealien, Milch, Butter u. andere Fette u. Öle können in dieser Weise mit Vitaminen angereichert werden. (**E. P. 236 197** vom 12/6 1925, Auszug veröff. 19/8. 1925. Prior. 30/6. 1924.) OELKER.

William Thomas Ryle, Thornton Heath, Surrey, Engl., *Herstellung von braunem Mehl für die Brotbereitung.* Weizenkorn wird teilweise vermahlen u. dann von den Keimen getrennt. Letztere werden geröstet u. dann mit den abgetrennten Bestandteilen vermischt, worauf man diese Mischung nochmals fein vermahlt. (**Austr. P. 16 094** vom 24/1. 1924, ausg. 12/6. 1924.) OELKER.

Paul Barrielle, Apt, Vaucluse, Frankr., *Herstellung von eingemachten (gezuckerten) Früchten*, bei der die ablaufende, durch das aus den blanchierten Früchten aufgenommene W. verd. Zuckerlsg. in einem Verdampfer auf die ursprüngliche Konz. gebracht u. dann wieder zur Behandlung der Früchte verwendet wird, dad. gek., daß man eine konz. Zuckerlsg. nach Art des in der Zuckerindustrie üblichen Diffusionsverf. durch eine Reihe, z. B. 20, die blanchierten Früchte enthaltende Behälter (Tröge) leitet u. die Zuckerlsg. aus dem Behälter mit der jeweils geringsten Konz. der Zuckerlsg. dem Verdampfer zuführt u. dann wieder in den Kreislauf einschaltet. (**D. R. P. 426 323** Kl. 53c vom 20/3. 1923, ausg. 6/3. 1926.) OELKER.

Paul Grandmont, Algier, und **Placide Oscar Isidor Navarre**, Frankreich (Seine), *Konservieren von Fruchtsäften und anderen verderblichen Substanzen.* Man unterwirft die Säfte o. dgl. in der Hitze der Einw. von SO_2. (**F. P. 599 831** vom 11/9. 1924, ausg. 21/1. 1926.) OELKER.

Margaret Mc Leod, **Alexander C. Mac Kenzie** und **Robert Prosser Adams**, Winnipeg, Canada, übert. von: **David Sweeney**, Winnipeg, Manitoba, Canada, *Carbo-*

nisieren von Milch oder Sahne. Ein geschlossener, mit Rührwerk ausgestatteter Behälter wird mit der Milch oder Sahne gefüllt, derart, daß noch ein gewisser Luftraum in dem Behälter verbleibt. Dann wird die Luft ausgetrieben u. eine bestimmte Menge CO_2 unter einem bestimmten Druck in das Gefäß eingeführt, wobei nach jedesmaligem Einleiten der CO_2 die Milch oder Sahne umgerührt wird. (**A. P. 1 570 975** vom 11/11. 1922, ausg. 26/1. 1926.) Oelker.

De Laval Separator Company, New York, übert. von: **Cyrus H. Hapgood**, Nutley, N. J., V. St. A., *Gewinnung von Milchöl.* Man unterwirft Sahne in Zentrifugen im kontinuierlichen Strome einer Waschung mit W., wobei gleichzeitig eine Trennung der Sahne vom W., Casein u. sonstigen festen Bestandteilen erfolgt. Die gewaschene Sahne wird dann geschlagen, mit W. verdünnt u. dann nochmals zentrifugiert, um das W. u. die letzten Spuren von Casein usw. auszuscheiden. (**Can. P. 251 503** vom 7/5. 1924, ausg. 7/7. 1925.) Oelker.

XVIII. Faser- und Spinnstoffe; Papier; Cellulose; Kunststoffe.

R. O. Herzog und **H. W. Gonell**, *Zur Kenntnis der Seidenbeschwerung.* Vf. berichtet über die Unters. beschwerter *Seide* mit *Röntgenstrahlen.* Bei niedrigem Beschwerungsgrad mit Zinnphosphat u. Wasserglas (5—20%) macht sich das Beschwerungsmittel im Diagramm nicht bemerkbar. Bei stärkerer Beschwerung ist das Faserdiagramm überlagert von Interferenzringen. War ein Tonerdebad eingeschoben, so zeigt das Diagramm einen starken Hof um den Durchstoßpunkt des Röntgenstrahls (amorphe Abscheidung). Bei Seide, die mit Eisenbeize, Ferrocyankalium, Katechu behandelt war, wurde ein Ringdiagramm erhalten. Die Beschwerungsmittel scheiden sich also kryptokrystallin ab. Das ursprüngliche Punktdiagramm der Seide blieb erhalten. Es entsteht keine chem. Verb. mit der Hauptmenge der Seidensubstanz. Am wahrscheinlichsten ist, daß das Beschwerungsmittel sich in die intermicellare Substanz u. die entstehenden Abbauprodd. der Faser einbettet. (Ztschr. f. angew. Ch. **39.** 380—81. Berlin-Dahlem.) Jung.

A. Schamelhout, *Die Cellulose und ihre industrielle Anwendung.* Vf. bespricht V., Eigenschaften u. Umwandlungen der Cellulose, ihre anorgan., organ. u. gemischten Ester, deren Analyse, sowie ihre techn. Verarbeitung zu Schießpulver, Celluloid, Lacken, Kunstleder, Kunstseide usw. (Journ. Pharm. de Belgique **8.** 163—66. 183 bis 187.) Rojahn.

S. E. Sheppard, E. K. Carver und **S. S. Sweet**, *Der Zeitfaktor und der Schwellenwert (yield value) der Elastizität von Celluloseestern.* Die Beobachtung der Vff. (vgl. S. 1096), daß *Celluloseester* nicht vollkommen elastisch sind, sondern auch unter geringer Belastung anfangen zu fließen, wird durch neue Unterss. bestätigt. Daher werden die mit den gewöhnlichen Prüfinstrumenten erhaltenen Schwellenwerte der Elastizität relativ, d. h. sie sind abhängig von der Geschwindigkeit, mit der diese Instrumente durch Motoren o. ä. betrieben werden. Hierfür geben Vff. eine Anzahl von Verss. zum Beleg. (Ind. and Engin. Chem. **18.** 76—77. Rochester [N. Y.], Eastman Kodak Co.) Hantke.

G. Durocher, *Die neuzeitliche Fabrikation von Perlenimitationen.* Zusammenfassende Darst. (La Nature **1926.** 161—66.) Jung.

W. Lepper, *Einfaches Mittel zur Verhinderung des Stoßens bei der Rohfasergewinnung.* Zur Verhinderung des Stoßens beim Kochen mit KOH bei der Rohfaserbest. wird der Boden des Bechergläses mit Glasperlen bedeckt. (Chem.-Ztg. **50.** 211. Augustenberg.) Jung.

Charles S. Reeve und **Frank W. Yeager**, *Maschine zur Bestimmung der Biegsamkeit von Dachpappe und der Punkt des Bruches von Bitumen.* Das Probestück wird

über einen 5-mm-Dorn gezogen u. der Winkel gemessen, bei dem Bruch der Oberflächenschicht auftritt. (Proc. Amer. Soc. Testing Materials **25**. II. Techn. Papers. 385—91. 1925. Barrett Co. Grantwood N. J.) Salmang.

Robert Stevenson und **Fredric William Wakefield**, Tyrone, England. *Verzieren und Mercerisieren von Geweben.* Gewebe aus Garnen tier. u. pflanzlichen Ursprungs, z. B. aus Wollgarn u. Baumwoll-, Leinen- usw. -garn, werden wiederholt durch eine Ätzalkalilsg. geführt, gewaschen, mit verd. Säuren behandelt, gewaschen u. getrocknet; hierbei wird die tier. Faser zerstört u. aus dem Gewebe entfernt, gleichzeitig wird die Baumwolle gereinigt u. mercerisiert. (**E. P. 240 378** vom 28/3. 1925, ausg. 22/10. 1925.) Franz.

C. M. Taylor, Elizabeth, New Jersey, V. St. A., *Überziehen von Geweben.* Man tränkt einen Filz mit Asphalt, Bitumen oder einer Celluloseesterlsg., bringt dann den zur Verzierung dienenden Anstrich auf u. überzieht hierauf mit einem durchsichtigen Lack, der aus einer Lsg. von Acetyl- oder Nitrocellulose in Butylalkohol, Amylacetat u. einem Weichhaltungsmittel, wie Phthalsäuredibutylester, Ricinusöl, Tricresylphosphat usw. bestehen kann. (**E. P. 243 614** vom 16/5. 1925, ausg. 24/12. 1925.) Fr.

P. Spence & Sons, Limited, und **T. J. I. Craig**, Manchester. *Feuersichermachen von Faserstoffen.* Man tränkt die Faser mit einer sd. Lsg. von *Alkalialuminaten* u. behandelt dann mit gasförmiger CO_2 oder mit Alkalidicarbonaten. (**E. P. 244 503** vom 18/8. 1924, ausg. 14/1. 1926.) Franz.

The Know Mill Printing Co. Ltd., **Thomas Livesey Mort** und **Frederick William Weeks**, Entwistle b. Bolton, Lancaster, *Woll- oder Leinenähnlichmachen der Cellulosefaser.* Man behandelt die Cellulosefaser mit starker Schwefelsäure unter Zusatz von CH_3OH, Aceton, Essigsäure oder deren Homologen oder ihren Gemischen; durch den Zusatz der genannten Stoffe wird die Einwirkungsgeschwindigkeit der H_2SO_4 vermindert; man behandelt z. B. ein Baumwollgewebe 30 Sek. mit einem Gemisch von 25 g Essigsäure u. 75 g H_2SO_4 oder mit einem Gemisch von 46 g A. u. 196 g H_2SO_4, das Gemisch kann auch auf die Faser aufgedruckt werden. (**E. P. 241 246** vom 20/5. 1924, ausg. 12/11. 1925.) Franz.

H. Matt, Bregenz, Österreich, *Leinenähnlichmachen von Baumwolle.* Baumwolle von einer Garnnummer nicht über 60 oder daraus hergestellte Gewebe werden mit H_2SO_4 nicht über 50,5° Bé 4 Min. behandelt, gewaschen u. dann unter Spannung mit NaOH von 15° Bé bei 0° mercerisiert; um die Einwirkungsdauer zu verlängern, kann die Schwefelsäure gekühlt werden. (**E. P. 244 485** vom 11/12. 1925, Auszug veröff. 10/2. 1926. Prior. vom 11/12. 1924.) Franz.

Alphonse Vergé, Seine, Frankreich, *Leinenähnlichmachen von Baumwolle.* Das Baumwollgewebe wird nach dem Sengen mit einer 1%ig. Sodalsg. abgekocht, leicht mit Chlor gebleicht u. getrocknet, das Gewebe gelangt dann in ein Schwefelsäurebad von 53—53,5° Bé, die Temp. muß unterhalb 15° sein, die Behandlung dauert 14 bis 16 Sek., hierauf wird die Säure durch Spülen mit W. vollständig entfernt, mit Lauge mercerisiert, mit Soda behandelt, mit Chlor gebleicht, mit Seife u. wenig Glycerin behandelt u. kalandert. (**F. P. 595 348** vom 11/6. 1924, ausg. 30/9. 1925.) Franz.

Linn Bradley, Montclair, N. J., und **Edward P. Mc Keefe**, Plattsburg, N. Y., *Papier,* welches aus durch Vermahlen von langfaserigem Holz u. durch Kochen von kurzfaserigem Holz mittels einer Alkalisulfitlauge hergestellten Stoffen zusammengesetzt ist. (**Can. P. 252 454** vom 2/9. 1924, ausg. 11/8. 1925.) Oelker.

Brown Company, übert. von: **George Alvin Richter**, Berlin, New Hampshire, V. St. A., *Zellstoff.* Zur Gewinnung von Zellstoff aus cellulosehaltigen Stoffen verwendet man eine Kochlauge, welche aus Lsgg. von Na_2S, Na_2SO_3 u. NaOH zusammengesetzt ist. (**Can. P. 252 584** vom 2/7. 1924, ausg. 11/8. 1925.) Oelker.

West Virginia Pulp and Paper Company, New York, übert von: **Viggo Drewsen**, Larchmont, N. Y., V. St. A., *Behandlung von Sulfitablauge.* Man versetzt die eingedampfte Sulfitablauge mit einer Mischung von gelöschtem Kalk u. rohem Salpetersäurefabrikationsrückstand, dessen Gehalt an saurem Na_2SO_4 durch Kaustifizieren mit Kalk in Na_2SO_4 u. $CaSO_4$ umgesetzt worden ist, brennt diese Mischung in einem rotierenden Ofen zwecks Red. der Sulfate u. B. einer geschmolzenen Mischung von CaS u. Na_2CO_3, laugt letzteres aus der Mischung aus, behandelt das CaS in wss. Suspension mit CO_2, verbrennt den sich dabei entwickelnden H_2S zu SO_2 u. benutzt dieses zur Umwandlung der gewonnenen Na_2CO_3-Lsg. in Na_2SO_3-Lauge. (**Can. P. 252 011** vom 11/6. 1923, ausg. 21/7. 1925.) Oelker.

I. G. Farbenindustrie A.-G., übert. von: **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Plastische Massen und Lacke aus Cellulosederivaten.* Als Lösungs- u. Gelatinierungsmittel für Nitrocellulose oder andere Cellulosederivv. verwendet man den *Di-n. butylester der Phthalsäure*; die Lsg., die mit Füllmitteln, Farbstoffen usw. versetzt werden kann, dient zur Herst. von *Lacken, plast. MM., Filmen, Kunstleder* usw. (**E. P. 245 469** vom 2/1. 1926, Auszug veröff. 24/2. 1926. Prior. 2/1. 1925.) Franz.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

A. C. Fieldner, *Verkokung von Kohle bei niedriger Temperatur.* Beschreibung der „Parker"-Anlage zu Barugh in Yorkshire, der letzten Abänderung des „Coalite"-Verf. der „Low Temperature Carbonization Co., Ltd." u. der erzielten Ergebnisse, des in Deutschland nur für Braunkohle verwendeten „Rolle"-Ofens u. des „Piron-Caracristi"-Verf. der „Ford Motor Co." zu Walkerville, Ontario, welches auf ganz neuem, viel beachteten Wege gemahlene Kohle in dünner Schicht in gußeisernen flachen Tiegeln oder Pfannen in kaum 5 Min. entgast, die schwimmend über die Oberfläche eines mit geschmolzenem Blei gefüllten Bottichs geführt werden. Die Schmelzwärme wird durch Verbrennung des erzeugten Gases gewonnen u. durch in das Bleibad tauchende Feuerrohre übertragen. Der erhaltene Halbkoks wird in einer Staubfeuerungsanlage verwendet. (Amer. Gas Light Journ. **124**. 179—80. 182.) Wfm.

Geoffrey Weyman, *Prüfung und Bewertung von Kohlen für Verkokungszwecke.* Ausführliche Beschreibung einer von Vf. gemeinsam mit E. W. Smith u. T. F. E. Rhead konstruierten kleinen Versuchsgasanstalt für $^1/_{1000}$ t Kohle mit Ni-Cr-Stahlretorte, flammenlos beheizt mit Gas-Preßluft-Gemisch, mit Reinigern, Behältern u. allem Zubehör. Arbeitsweise u. Unters.-Methoden werden unter Beifügung von Ergebnissen eingehend geschildert. (Gas Journ. **173**. 601—03. 677—79.) Wfm.

Hermann Koschmieder, *Das städtische Müll als Brennstoff.* Trotz der Verminderung des Heizwertes von 1000—1500 W.-E. vor dem Kriege auf 800—500 W.-E. in der Jetztzeit ist Hausmüll ein durchaus verwertbarer Brennstoff, wenn ein geeignetes Verbrennungssystem (Dörr, Herbertz, Humboldt) zur Verfügung steht u. wenn eine einwandfreie zweckmäßige Schlackenverwertung möglich ist. (Die Wärme **49**. 207—10. Berlin-Friedenau.) Splittgerber.

D. J. W. Kreulen, *Zusammenfassung der Untersuchungen über Kohle aus den Jahren 1923, 1924 und 1925.* (Vgl. Chem. Weekblad **22**. 560; C. **1926**. I. 1339 u. Brennstoffchemie **6**. 6; C. **1925**. I. 1541.) Kurze Übersicht. (Bull. Fédération Industr. Chim. de Belgique **1925**. 533—46. Rotterdam.) Groszfeld.

C. Arnemann und **F. Plenz**, *Die Zentralgeneratorenanlage des Gaswerkes Lichtenberg II bei Berlin.* Ausführliche Beschreibung der Generatoren, der Rohgasleitung, Teerreinigungsanlage, Gaskühlung, Luftleitung, Regulierung u. der Nebenapparate. — Genauer Bericht über die vom Gasinstitut Karlsruhe ausgeführten Abnahmeverss. an der Anlage, bei welchen der Vergasungswirkungsgrad, der therm. Wirkungsgrad einschl. des Kraftbedarfs der Antriebsmaschine, die Wärmebilanz u. die Kohlenstoff-

NH_3, gegeben werden. — Schließlich verweist Vf. auf WILSON u. BAHLKE (Ind. and Engin. Chem. **17**. 355; C. **1925**. II. 983) bzgl. besonders korrosionsbeständiger Legierungen, wie hoch-nickelchromierter Stahlsorten. (Oil Gas. Journ. **24**. No. 41. 70. 146.) ASCHER.

A. E. Wood, Clyde Sheely und **A. W. Trusty**, *Wirkung von Petroleumraffinierungsmitteln auf die Lösung reiner organischer Schwefelverbindungen in Naphtha.* (Vgl. S. 218.) Als S-Verbb. wurden bei den Verss. verwandt freier S, i-Amlymercaptan, H_2S, Dimethylsulfat, Methyl-p-Toluolsulfonat, CS_2, n-Butylsulfid, Thiophen, Diphenylsulfoxyd u. n-Butylsulfon, als Raffinierungsmittel alkal. Natriumplumbitlsg. (DOKTOR-Lsg.), NaOH, Silicagel, Fullererde, Al_2O_3 u. H_2SO_4 (rauchend, 66° Bé u. 53° Bé). Aus den Tabellen des Originals sind die Wrkgg. der einzelnen Raffinierungsmittel zu ersehen. Freier S u. CS_2 werden von keinem angegriffen, sonst wirkten am besten H_2SO_4 u. Silicagel. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 169—71. Clinton [Miss.].) GRI.

K. Kostrin, *Die nahe Zukunft der Naphthenerdöle.* Infolge der Giftigkeit des Tetraäthylbleis wendet sich die Aufmerksamkeit auf die Verwendung von Naphthenen (oder Bzl., aber Bzl. brennt mit Rußbildung), als Antidetonatoren. Da die Antidetonatorwrkg. im allgemeinen mit der relativen C-Menge im Moll. steigt u. da die wasserstoffärmeren KW-stoffe bei gleichem Kp. höhere D. haben als die wasserstoffreicheren, so gibt der Brennstoff die höchste Explosionstemp., dessen D. bei gleichem Kp. die größte ist. In dieser Hinsicht ist das Bakuer Bzn. allen amerikan. überlegen. (Neftjanoe Chozjajstwo **9**. 754—56. 1925.) BIKERMAN.

L. Sselski, *Über die Kerosine von Grosnyi.* Aus wirtschaftlichen Gründen werden neuerdings den Kerosinen alle bis 200°, manchmal sogar alle bis 225° sd. Fraktionen abgezogen u. als Bestandteil von Bzn. verwertet. Vf. untersucht den Einfluß dieser Veränderung auf die Brennbarkeit u. Leuchtstärke des Kerosins. Um das letztere noch als Leuchtöl verwenden zu können, müssen gleichzeitig mit den leicht sd. auch die über 270° sd. Fraktionen entfernt werden. Das so enger ausgeschnittene Petroleum hat den Flammpunkt bei ca. 60° u. eine lange „latente" Periode, bis die Lichtstärke ihr Maximum erreicht hat. Sind die schwereren Fraktionen (über 270°) nicht entfernt, so muß ein spezieller Brenner mit Vorerwärmung des Kerosins in der Lampe benutzt werden. — Zum Schluß wird eine Zusammenstellung der Daten über den Kerosingehalt der Erdöle von Grosnyi angeführt. (Neftjanoe Chozjajstwo **9**. 742—53. 1925. Grosnyi, „Grosneft".) BIKERMAN.

K. Markow, *Ozokerit.* Zusammenfassender Bericht über die Nomenklatur, chem. u. physikal. Eigenschaften, Verwendung, V., Gewinnung u. Verarbeitung des Ozokerits, sowie über Ceresin u. seine Ersatzstoffe. (Neftjanoe Chozjajstwo **9**. 767—88. 1925.) BKM.

T. H. Rogers, F. V. Grimm und **N. E. Lemmon**, *Adsorptionsuntersuchungen bei der Entfärbung von Mineralölen.* Nachprüfungen ergaben die Brauchbarkeit der Methode von PARSONS u. WILSON zur Messung der Farbtiefe, desgl. die Gültigkeit der Freundlichschen Adsorptionsgleichung. Die in Crackdestillaten auftretenden starken Färbungen beruhen auf Oxydationserscheinungen. Sie lassen sich leicht durch Behandlung mit Fullererde entfernen. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 164—69. Whiting [Ind.].) GRIMME.

W. C. Luckow, *Schmieröle. Deren Prüfung und Einkauf.* Besprochen werden: D., Viscosität, Entflammungspunkt, Brennpunkt, Unverseifbares, Mineralsäure, Kälteprüfung, Conradsons Kohlerückstand, prakt. Verss. Tabellar. Zahlenangaben. (Baking Technology **5**. 40—43.) GROSZFELD.

Wa. Ostwald, *Deutsche Kraftstoffe.* Vortrag. (Metallbörse **16**. 34—35. Bochum.) BEHRLE.

Surgeon General Committee, *Bericht des Surgeon-Generalcommittees über Tetraäthylblei.* Es gelang nicht der Nachweis, daß Verwendung von Motorbetriebsstoffen

mit Tetraäthylblei die Gefahr von Pb-Vergiftungen bedingt. (Ind. and Engin. Chem. **18**. 193—96.) GRIMME.

Kurt Thormann, *Die Eigenschaften der feuchten Luft.* Die physikal. Eigenschaften feuchter Luft u. ihr Verh. bei Wärmezufuhr u. Abkühlung werden mit Hilfe graph. Schaubilder erläutert. (Chem. Apparatur **13**. 41—42. 57—58.) NEIDHARDT.

—, *Die spezifische Wärme der Kohle.* Die spezif. Wärme der Kohle schwankt je nach dem Wassergehalt u. dem Verhältnis C:H. In Tabellen u. Schaubildern wird diese Abhängigkeit dargestellt. (Feuerungstechnik **14**. 125—27.) NEIDHARDT.

P. Rosin und **E. Rammler**, *Auswertung von Siebanalysen und Kennlinien für Kohlenstaub.* (Arch. f. Wärmewirtsch. **7**. 49—53. Dreden.) BEHRLE.

A. P. Bjerregaard, *Spezifizierungen und Tests von Petroleum.* An Hand von Diagrammen werden die Beziehungen von Temp. u. D., sowie der Destillationsverlauf der verschiedenen Fraktionen besprochen; zur Kennzeichnung der letzteren sollen nicht nur die üblichen Integrationskurven dienen, sondern auch Differentialkurven, die die innerhalb gleicher Temp.-Intervalle übergehenden Destillatmengen darstellen. Weiter wird auf die Farbentests, Viscosität, Flammpunkt u. Brennpunkt näher eingegangen. (Oil Gas Journ. **24**. No. 41. 73. 138. 140. 142.) ASCHER.

M. Aubert und **E. Aubrée**, *Über eine Ausdehnung der Methode kritischer Lösungstemperaturen in der Analyse der Benzine.* Nach CHAVANNE u. SIMON (C. r. d. l'Acad. des sciences **168**. 1111. 1324. **169**. 70. 185. 285; C. **1919**. III. 669. IV. 473. 798. 937. 1078) findet man die Mengen der aromat. (A), cycl. gesätt. (C) u. acycl. gesätt. KW-stoffe in einem Gemisch dieser Substanzen, indem man die krit. Lösungstemp. T_L der Mischungen mit Anilin einmal für das ursprüngliche Gemisch, einmal für das durch Nitrieren von aromat. KW-stoffen befreite Gemisch bestimmt. Vff. zeigen, nach einer Umgestaltung der Formeln von SIMON u. CHAVANNE, daß A u. C auch durch Best. von T_L in zwei verschiedenen Lösungsmm. festgestellt werden können. Die Formel lautet: $C\frac{\vartheta_g - \vartheta_c}{100 - A} = \vartheta_g - \left(\frac{A}{k} + T_L\right)$; ϑ_g, ϑ_c sind die T_L für die Gemische der acycl. gesätt. bezw. cycl. gesätt. KW-stoffe des Gemisches mit einem u. demselben Lösungsm., k eine von der qualitativen, aber nicht von der quantitativen Zus. des Gemisches abhängige Konstante. Die Gleichung enthält zwei Unbekannte (A u. C); bestimmt man die ϑ, T_L u. k für ein anderes Lösungsm., so bekommt man die nötige zweite Gleichung. SIMON u. CHAVANNE benutzten *Anilin* als Lösungsm. Vff. nehmen daneben den *Benzylalkohol*. Er ist aber, wie auch Anilin, so unbeständig, daß man sich mit einer einmaligen Best. von ϑ nicht begnügen kann. Man soll vielmehr den Zustand des Lösungsm. jederzeit prüfen durch Messung von T_L der Mischung mit einem gut haltbaren KW-stoff. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 577—79.) BKM.

Vanghelovitch, *Mikrographische Analyse von Mineralölen, die bestimmten Oxydationsvorgängen unterliegen.* Anwendung der Methode von HOBLYN (Journ. Petrol. Technolog. **1925**. Nr. 48), nach der die Veränderungen von Mineralölen infolge therm. oder anderer Einflüsse mikrograph. verfolgt werden, wobei Asphaltbildung deutlich zu erkennen u. Qualitätsunterschiede festzustellen sind, die aus den üblichen Analysendaten nicht hervorgehen: In einem Autoöl waren auf chem. Wege nicht einmal Spuren von Asphalt nachzuweisen, die Mikrophotographie zeigt jedoch nach 4 Stdn. Erhitzen auf 250° starke Asphaltbildung, wie die Praxis auch bestätigte. Um die Dauer der Rk. abzukürzen, versetzt Vf. u. Mk. mit 1 Tropfen konz. HNO_3, wodurch ebenfalls Nd. von Asphalten stattfindet. Die für die Ausfällung nötige Konz. der HNO_3 ist ein Maß für die Güte des Öles. (Bulet. Soc. de Chimie din România **7**. 93—99. Bukarest, Labor. des Geolog. Instituts.) HELLER.

—, *Ein neues Filter auf aerodynamischer Grundlage für Rauchgasprüfer bei Braunkohlenfeuerungen.* Das Filter für Rauchgasprüfer, Bauart *A E G*, wirkt durch Quer-

schnittserweiterung. Im Steigrohr wird durch Stoßbleche die Strömungsrichtung mehrfach geändert, im erweiterten Filterkörper wird durch rechteckige Waben Wirbelbildung verhindert. Die letzten Staubspuren bleiben in Sieben hängen. (Zentralbl. d. Hütten u. Walzw. **30**. 108.) JUNG.

Walter E. Trent, Washington, Col., *Herstellung von Koks.* Man vermischt ein KW-stofföl mit einer fein verteilten Substanz, welche geeignet ist, sich mit S zu verbinden, verarbeitet diese Mischung mit pulverisierter Kohle zu einer homogenen M. und unterwirft diese der Verkokungstemp., wobei die flüchtigen Bestandteile abdestillieren u. der in der Kohle enthaltene S sich mit der oben erwähnten Substanz verbindet. (**Can. P. 252 558** vom 4/10. 1924, ausg. 11/8. 1925.) OELKER.

Walter E. Trent, Washington, Col., V. St. A., *Herstellung von Koks.* Man beschickt einen Behälter mit zerkleinerter Kohle, versieht die M. mit durchgehenden Kanälen, bringt sie in einen Ofen u. leitet durch die Kanäle h. Gase, durch welche die flüchtigen Bestandteile aus der Kohlenmasse ausgetrieben werden u. letztere zu einer zusammenhängenden M. zusammengeschmolzen wird. (**Can. P. 252 557** vom 7/4. 1924, ausg. 11/8. 1925.) OELKER.

De Bataafsche Petroleum Maatschappij, s'Gravenhage, *Herstellung von Handelsbenzin aus Gas- oder Kompressionsbenzin.* Nach starker Abkühlung des Bzn. wird der Druck bis auf ungefähr 1 Atm. verringert u. alsdann nach u. nach auf gewöhnlichen Druck gebracht, während die Temp. allmählich auf die der Umgebung unter Entweichenlassen der Gase u. Dämpfe gebracht wird. (**Holl. P. 14 022** vom 30/8. 1922, ausg. 15/12. 1925.) OELKER.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

Antonio Campins, *Die Chromgerberei.* Vf. behandelt den *Mechanismus des Gerbens* beim Einbadverf. im allgemeinen u. die Wirksamkeit der bas. Chromsulfate im besonderen. (Quimica e Industria **3**. 36—38.) HANTKE.

Ch. Groud, *Die Fermente in der Gerberei.* Beschreibung der fermentativen Vorgänge beim Enthaaren, Beizen u. bei der vegetabil. Gerbung. (Le Cuir Technique **17**. 313—14. 1925.) GERNGROSZ.

P. Pawlowitsch, *Über die unlöslichen Stoffe im Eichenholzextrakt.* Verss. ergaben, daß das Unlösliche von Eichenholzextrakten (durch Absitzenlassen) bei 8—9° Bé starken Brühen am größten ist. Die Menge des Unlöslichen ist wesentlich größer, wenn die Brühe durch Verdünnen, als wenn sie durch Eindampfen auf diese Konz. gebracht wurde. Erwärmen der Brühe von 20 auf 40° verringert das Unlösliche auf die Hälfte. (Collegium **1926**. 78—81.) RIESS.

O. Fernández und **J. M. Fernández**, *Die Acetylierung des Tannins und die Analyse der Handels-Acetyltannine.* 50 g *Tannin* wurden mit 200 g Essigsäureanhydrid gemischt u. einige Tropfen H_2SO_4 hinzugefügt. Das Gemisch wurde gekühlt, an der Pumpe getrocknet und analysiert. Die von Vff. benutzte Methode war die von PERKIN (Journ. Chem. Soc. London **85**. 1462 [1904]); sie ergab das Resultat, daß 25 Acetylreste im Mol. vorhanden waren. In Ggw. von Essigsäureester u. wenig H_2SO_4 werden jedoch nur 19—20 Acetylgruppen eingeführt. Des weiteren beschäftigten sich Vff. mit der Analyse einiger Handels-*Acetyltannine*, von denen das Acetyltannin von ARCHETTI ca. 14, das Tannigen von BAYER 19—20 u. das Diacetyltannin von BUBECK u. DOLDER 10 Acetyle enthalten. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **24**. 62—67. Madrid, Fac. de Farmacia.) HANTKE.

—, *Industrielle Verwertung von Lederabfällen.* (Metallbörse **16**. 652. 708.) BEHRLE.

G. Hugonin, *Bemerkungen zu den Kritiken, welche an dem vorgeschlagenen Text für die Methode der quantitativen Gerbstoffanalyse gemacht wurden.* (Vgl. S. 1624.) Erwiderungen u. Erörterungen der von engl. u. französ. Gerbereichemikern gemachten

Einwände gegen den in der Märznummer des J. S. L. T. C. publizierten Text der offiziellen Gerbstoffbestimmungsmethode. (Le Cuir Technique **17**. 188—94. 1925.) GG.

James Stuart Burns, London (Erfinder: **Charles Joseph Michel Marie Le Petit**, Paris), *Beizen von Häuten und Fellen.* Die in üblicher Weise geweichten u. enthaarten Häute oder Felle werden der Wrkg. von lipolyt. Fermenten, ausschließlich vegetabil. Herkunft, in einer sauren Fl. u. in Ggw. eines Aktivators für die lipolyt. Fermente unterworfen. — Das Verf. liefert bei nachfolgender Gerbung der gebeizten Häute ein dickes u. festes Leder. Die Durchgerbung erfolgt wesentlich schneller als bei Verwendung mit trypt. u. anderen tier. Fermenten gebeizter Häute. Z. B. werden die mit wss. Na_2S u. Alkalihydroxyd enthaarten Häute mit in W. gel. $NaHSO_3$ behandelt u. dann in ein Bad gelegt, das eine wss. Lsg. einer organ. Säure, wie HCO_2H, Buttersäure, CH_3CO_2H, mit oder ohne Zusatz von NaF oder NaCl, enthält. Hierauf legt man die Häute in ein *Lipasebad*, das durch Mischen von W., *Ricinussamenfleisch*, Na-Sulforicinat, $MnSO_4$ u. einer *Milchsäurebakterienkultur* erhalten wurde u. beläßt sie 2 Tage bei einer Temp. von 26—28° in dem Bade. Während der ganzen Behandlungsdauer wird das Bad mit einer organ. Säure schwach sauer gehalten. Die Häute werden schließlich mit verd. Alkali, dann mit W. oder verd. Säure gewaschen u. sind dann zum Gerben bereit. Hierzu verwendet man Gerbfll. von 0,5—12° Bé. u. hält die Temp. bei der Gerbung auf 36°. Bei Verwendung eines nicht mehr als 9° Bé. starken Gerbextraktes führt man zweckmäßig in die Gerbtrommel ein Gemisch von l. sulfoniertem Mineralöl, Na-Sulforicinat u. Terpentinöl ein, um die Haut weich u. für die Gerbextrakte empfänglicher zu machen. Außerdem kann die Gerbfl. noch NaCl u. fl. KW-stoffe oder deren Cl-Derivv., wie Petroleum, CCl_4, Acetylentetrachlorid, oder auch CS_2 enthalten. Die *Milchsäurebakterienkultur* gewinnt man durch Züchtung von Milchsäurebakterien in einem Ricinussamenfleisch u. Na-Sulforicinat enthaltenden wss. Medium bei ca. 28° während 3 Tagen. (**Aust. P. 16 527** vom 21/2. 1924, ausg. 22/7. 1924. **F. P. 575009** vom 26/12. 1923, ausg. 23/7. 1924. E. Prior. 1/1. 1923. **Schwz. P. 112 000** vom 26/1. 1924, ausg. 1/10. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Charles Joseph Michel Marie Le Petit, Paris, **James Stuart Burns**, London, und **Christian Andrew Blanke**, Paris, *Beizen von Häuten und Fellen.* (**E. P. 216 546** vom 1/1. 1923, ausg. 26/6. 1924. — vorst. Ref.) SCHOTTLÄNDER.

British Leather Manufacturers Research Association, Dorothy Jordan Lloyd und **Robert Howson Pickard**, London, *Einweichungsflüssigkeit für trockene Häute u.dgl.*, bestehend aus verd. Lsgg. von Natriumcitrat, $Na_4Fe(CN)_6$, $K_4Fe(CN)_6$, $Na_2P_2O_7$ u. dgl. (**E. P. 221 058** vom 27/7. 1923, ausg. 25/9. 1924.) KÜHLING.

Kandidus Harlacher, Schöfflisdorf (Zürich, Schweiz), *Verfahren zum Gerben von Häuten, Fellen, Bälgen*, dad. gek., daß zur Gerbung *Rhabarber* verwendet wird. — Man benutzt besonders die ähnlich wie Tabakblätter getrockneten u. gemahlenen Blätter der *Rhabarberpflanze*. Diese werden mit h. W. versetzt u. die k. Lsg. in ein Gerbgefäß gefüllt. In die Lsg. wird die vorbereitete Haut eingebracht. Je nach der Hautdicke ist die Gerbung in einigen oder mehreren Stdn. beendet. Die Gerblsg. kann je nach Verbrauch in 5—10 Tagen erneuert werden. Das Verf. ermöglicht unter Anwendung eines billigen Abfallprod. die rasche B. von gutem Leder. (**Schwz. P. 113 352** vom 2/2. 1925, ausg. 2/1. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

H. Th. Böhme A.-G. Chem. Fabrik, Deutschland, *Entfetten von Häuten und Leder.* Zum Entfetten werden chlorierte KW-stoffe in Mischung mit hydrierten Naphthalinen oder ähnlichen hochsd. KW-stoffen verwendet, welche die Wrkg. der chlorierten KW-stoffe regeln. (**F. P. 592 025** vom 22/1. 1925, ausg. 22/7. 1925. D. Prior. 8/3. 1924.) KÜHLING.

J. Mayer & Sohn, Deutschland, *Wiedergewinnung von Chrom aus Chromlederabfällen.* Man mischt die Abfälle, nachdem man etwa darin enthaltenes Cr in Chromat

übergeführt hat, mit Salzen (Ba-Salze). (F. P. **601 579** vom 7/7. 1925, ausg. 4/3. 1926.) KAUSCH.

XXIV. Photographie.

G. Kögel und **A. Steigmann**, *Über das Wesen der optischen Sensibilisierung und der Desensibilisierung.* Um das Wesen der Sensibilisation u. Desensibilisation zu studieren, machen Vff. Verss. mit Ag-freien Farbstoffsystemen. Chinondiazide spalten sich in Ggw. von Feuchtigkeitsspuren in N_2 u. Phenole, die bei Anwesenheit von NH_3 u. anderen Alkalien zu bilderzeugenden Farbstoffen gekoppelt werden. Es lassen sich auch latente Lichteindrücke erhalten, die mit $AgNO_3$ u. Metol entwickelbar sind. Vff. kommen zu der Anschauung, daß bei der Belichtung von Farbstoffsensibilisatorsystemen der Farbstoff hydriert, der Sensibilisator (Gelatine) dehydriert wird. — Ein Methylenblaugelatinestreifen wird belichtet, einem $AgNO_3$-Bad ausgesetzt u. dann mit Ag-freier Metolsulfitlsg. entwickelt: es erscheinen ca. 40 Eder-Hechtgrade. Weitere Verss. zeigen, daß bei den mit *Methylenblau* desensibilisierten Halogen-Ag-Emulsionen im Gelb u. Rot nur der Farbstoff, nicht das Halogen-Ag verändert wird. In Ggw. von AgBr wird Methylenblau schneller ausgebleicht,der Einfluß beschränkt sich hauptsächlich auf kurzwelliges Licht, wo der Farbstoff allein nicht lichtempfindlich ist. Die opt. Sensibilisierung dagegen ist eine primäre Lichtrk. der Farbstoffe allein ohne Mitwirkung des Halogen-Ag. Vff. stellen die Theorie auf, daß unter dem Einfluß des Lichts labiler H_2 eines Sensibilisators photochem. aktiviert wird, der Farbstoff wird hydriert. Im kurzwelligen Licht aktiviert auch AgBr den H_2, der aus der Gelatine stammt. Desensibilisatoren, die sehr leicht hydrierbar sind, fangen diesen H_2 ab u. verhindern damit die Red. des Halogen-Ag. Im Einklang damit steht die Tatsache, daß die Leukobasen der Desensibilisatoren unwirksam sind. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **24**. 18—31.) KELLERMANN.

Hugo Maria Kellner, *Der Einfluß starker Erhitzung auf die Eigenschaften photographischer Trockenplatten.* Erhitzen einer photograph. Platte hat einen Einfluß auf die Beziehung zwischen wirksamer Lichtmenge u. Schwärzung. Im allgemeinen wird eine Erhöhung der Schwärzung der entwickelten Platte erzielt. Erhitzen während der Belichtung wirkt besonders stark, Erhitzen vor der Belichtung steigert die Empfindlichkeit wenig empfindlicher Platten, Erhitzen nach der Belichtung ist weniger wirksam. Bei 90° liegt ein Optimum der Empfindlichkeitssteigerung, höhere Tempp. geben Anlaß zu Schleierbildung; der Effekt steigt mit der Dauer der Erhitzung, bei Nacherhitzung wird ein Optimum durchschritten. Scharf getrocknete Emulsionen unterliegen einer geringeren Beeinflussung. Es wird festgestellt, daß die latente Bildsubstanz durch das Erhitzen zunimmt; mikrophotograph. Unterss. ergeben, daß die Änderung der Korngröße gering ist. Mit Hilfe von Mikrotomschnitten durch die Schicht wird gefunden, daß bei unerhitzten Platten die Hauptanzahl der Körner an der Glasseite liegt, bei vorerhitzten Platten findet eine Ansammlung an der Luftseite statt. Vf. faßt die bei Erhitzung auftretenden Erscheinungen als Endstadium eines Reifungsprozesses auf. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **24**. 63—78.) KELL.

Fritz Wentzel, *Die Herstellung der photographischen Trockenplatten und der Filme.* Beschreibung u. Abbildung der maschinellen Einrichtung zur Herst. von photograph. Trockenplatten u. der Filme. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **70**. 277—83. 327 bis 30.) NEIDHARDT.

Lüppo-Cramer, *Topographische Verhältnisse bei der Entwicklung.* Mit einem sauren *Amidolentwickler* kann man bei einer stark belichteten Platte eine Schichttiefenentw. erhalten, die Red. des AgBr beginnt an der Glasseite, an der Schichtseite wird das Ag später abgesetzt. Vf. erklärt die Erscheinung durch das Adsorptionsvermögen der Gelatine. Das salzsaure Amidol ist hydrolysiert, HCl wird adsorbiert, in der Tiefe ist daher die Lsg. weniger sauer u. das Reduktionsvermögen größer. Entwickelt man

einen Sensitometerstreifen schnell, so beobachtet man, daß die schwächer belichteten Felder auf der Glasseite eher erscheinen als die stark belichteten; der Entwickler wird an der Oberfläche zu rasch verbraucht u. das Reduktionsvermögen verschwindet beim Eindringen in die Tiefe, wenn starke Belichtung vorliegt. Entwickelt man langsam mit Glycin bei Ggw. von KBr, so erfolgt die Schwärzung nach Maßgabe der Lichtintensität. Diese Erscheinungen sind nach LIESEGANG bei der Abstimmbarkeit des Entwicklers für überexponierte Platten wichtig; in einem mit Bromid versetzten Entwickler werden die Schatten so lange zurückgehalten, bis die Lichter genügende Deckung haben. Nach Ansicht des Vf. spielt dabei auch die Tatsache eine gewisse Rolle, daß infolge der Lichtabsorption in der AgBr-Gelatine eine lokale Differenzierung des latenten Bildes auftritt, derart, daß schwächer belichtete Bildteile hauptsächlich an der Oberfläche liegen, während bei starker Belichtung das latente Bild bis auf die Glasseite reicht. Verss. des Vfs. mit stark überexponierten Platten, die von der Glasseite oder von der Bildseite belichtet werden, zeigen, daß in diesem Gebiet die lokale Verteilung des latenten Bildes keinen Unterschied in der Wrkg. zwischen Rapid- u. Zeitentwickler mehr bedingt. — Bei der physikal. Entw. von AgJ entsteht der Ag-Nd. hauptsächlich außen auf der Schicht. Der Nd. ist sehr kompakt; Vf. findet, daß das latente Bild bei AgJ im Gegensatz zu dem von AgBr u. AgCl aus kleineren, aber zahlreicheren Amikronen besteht; infolgedessen werden an der Oberfläche größere Mengen nascierendes Ag verbraucht, so daß in der Tiefe nur wenig Ag zur Ablagerung kommt. — Zur Frage, ob das primär fixierte latente Bild der Solarisation zugänglich ist, ergeben die Verss. des Vfs., daß das Prod. der solarisierenden Belichtung vom Fixiermittel nicht merklich angegriffen wird. Bei grobkörnigen Schichten befinden sich im Innern des Korns noch Keime, die durch Fixierung bloßgelegt werden u. Entwickelbarkeit verursachen, bei feinkörnigen ist das nicht möglich. Bei der n. Solarisation ist die innere Struktur des Korns maßgebend; die Entw. ist in diesen Fällen vorwiegend auf die Kornoberfläche beschränkt, an der sich das Solarisationsbild befindet. — Die Betrachtungen lehren, daß man bei photograph. Vorgängen auch die räumlichen Verhältnisse beachten muß. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **24**. 1—12.) KELLERMANN.

Lüppo-Cramer, *Entwicklungsparadoxien.* Verss. des Vfs. zeigen, daß entgegen der Erwartung ein 0,005%iger *Amidolentwickler* sehr viel rascher entwickelt als ein 0,5%iger. Im Sinne der obigen Ausführungen (vgl. vorst. Ref.) wird das so gedeutet, daß das salzsaure Amidol in verd. Lsg. stärker hydrolysiert ist u. deshalb intensiver wirkt. Ähnlich verhalten sich *Triaminobenzol*, *Triaminotoluol* u. *Diaminoresorcin.* Der Zusatz von Na_2SO_3, der bei der üblichen Konz. das Entwicklungsvermögen des Amidols erst auslöst, wirkt bei stark verd. Lsg. der Entw. entgegen. Paradox erscheint folgende Tatsache: Eine 1%ige Amidollsg. mit 1% KBr wird im Verhältnis 1:100 verd. Die dünne Lsg. entwickelt eine latentes Bild schnell, die konz. liefert kein Bild, sondern zerstört es, auch für nachfolgende n. Entw. mit anderen Entwicklern. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **24**. 13—15.) KELLERMANN.

Alessandro Michetti, Rom, *Neutralisieren des Körnigwerdens oder anderer Fehler an durchsichtigen oder halbdurchsichtigen Stoffen*, insbesondere für photograph. Zwecke. Man überzieht das Material auf der einen Seite mit einer lichtempfindlichen Schicht, setzt es dem Licht an der nicht lichtempfindlichen Seite aus. Dann wird die Schicht entwickelt u. fixiert. (**E. P. 213 270** vom 20/3. 1924, ausg. 21/5. 1924. Prior. 20/3. 1923.) KAUSCH.

Kino-Film Co. m. b. H. (Erfinder: **Eduard Schoemann**), Düren, Rhld., *Herstellung barytierten photographischen Rohpapieres*, dad. gek., daß das Rohpapier mit einer Emulsion von $BaSO_4$ in Gelatine oder einem anderen Bindemittel (Leim, Agar o. dgl.) überzogen wird, die dadurch gewonnen ist, daß das $BaSO_4$ durch Zu-

sammenbringen von Ba- u. SO_4-Ionen in der ganzen Menge oder in einem Teil des Bindemittels selbst hergestellt wurde. — Die ausgewaschene Emulsion wird in geschmolzenem Zustande auf das Papier aufgetragen. (**D. R. P. 424 938** Kl. 57 b vom 26/9. 1922, ausg. 8/2. 1926.) KÜHLING.

Pierre Schestakoff und **Boris Merejkovsky**, Frankreich, *Photographische Entwickler.* Den Entwicklern werden Salze stickstoffhaltiger Säuren, Hydroxylamin, Salze der Sulfosäuren des Hydroxylamins o. dgl. zugesetzt. Die Zusätze wirken der Über-, der Unterbelichtung, der Schleierung u. ähnlichen Schäden entgegen. (**F. P. 600 532** vom 21/4. 1925, ausg. 9/2. 1926.) KÜHLING.

Karl Binder, Deutschland, *Entwickeln photographischer Bilder bei beliebiger Belichtung, auch mit Tageslicht.* Dem Entwickler werden komplexe Eisenphenolverbb. vorzugsweise Alkalisalze des Ferritribrenzcatechins zugesetzt. Die Einführung des Bildes geschieht bei Rotlicht, ist das Bild einmal mit dem erwähnten Entwickler in Berührung gekommen, so kann es beliebigen Lichtquellen ausgesetzt werden. (**F. P. 600 801** vom 15/7. 1925, ausg. 16/2. 1926.) KÜHLING.

Carl Blecher, Berlin-Dahlem, *Herstellung mehrfarbiger Papierbilder* durch Zusammenbringen eines blauen, roten, gelben u. event. schwarzen Teilbildes, dad. gek., daß eine Vereinigung des auf einem provisor. Träger als Pigmentrelief erzeugten u. miteinander verbundenen blauen u. roten Teilbildes oder daß die auf 2 provisor. Trägern als Pigmentreliefs erzeugten blauen u. roten Teilbilder nacheinander mittels des auf Papier als gelb getontes Silberbild oder als gelbes Absaugebild gewonnenen gelben Teilbildes oder mittels einer Vereinigung des auf Papier als graues Silberbild u. als gelbes Absaugebild erzeugten grauen u. gelben Teilbildes abgehoben werden. — Das Verf. liefert schärfere Bilder als die bekannten Verff. u. es wird das leichte Auseinanderfallen der Teilbilder vermieden. (**D. R. P. 425 096** Kl. 57 b vom 21/9. 1924, ausg. 11/2. 1926.) KÜHLING.

Wadsworth Watch Case Co., Dayton, Kentucky, übert. von: **Murray C. Beebe** und **Alexander Murray**, Cincinnati, Ohio, *Photographisches Mittel,* bestehend aus einem hydrophoben gelartigen Körper (gelatiniertes Öl), der einen Beschleuniger (Katalysator) enthält. (**A. P. 1 574 357** vom 31/8. 1922, ausg. 23/2. 1926.) KAUSCH.

Wadsworth Watch Case Co., Dayton, Kentucky, übert. von: **Murray C. Beebe** und **Alexander Murray**, Cincinnati, Ohio, *Photographisches Mittel,* bestehend aus einem hydrophoben Kolloid u. einem *Bleitriäthyljodid* enthaltenden Anreger. (**A. P. 1 574 359** vom 18/11. 1922, ausg. 23/2. 1926.) KAUSCH.

Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y., übert. von: **Samuel E. Sheppard**, Rochester, *Photographisches lichtempfindliches Material,* bestehend aus einer Emulsion von photograph. Ag-Salz in einem Kolloid mit einem Zusatz einer Verb., die ein zweiwertiges Atom der S-Gruppe direkt verbunden mit einem einzelnen Metalloidatom (z. B. *Isoselenocyanat*) enthält. (**A. P. 1 574 944** vom 6/6. 1924, ausg. 2/3. 1926.) KA.

S. de Procoudine-Gorsky und **N. Pozniakow**, Nizza, *Photographie.* Man bildet eine Ag-Halogenid-Gelatineemulsion, red. das Ag-Salz ganz oder z. T. durch Licht u. Entwickeln u. wäscht die ungehärtete Gelatine aus. (**E. P. 243 338** vom 10/11. 1925, Auszug veröff. 20/1. 1926. Prior. 19/11. 1924.) KAUSCH.

S. de Procoudine-Gorsky und **N. Pozniakow**, Nizza, *Photographie.* Man setzt zu der für die Herst. eines unl. Gelatinebildes erforderlichen Gelatine-Silberhalogenidemulsion einen Farbstoff, der auf das Silbersalz chem. nicht einwirkt. (**E. P. 246 519** vom 25/1. 1926, Auszug veröff. 24/3. 1926. **Zus. zu E. P. 243 338; vorst. Ref.**) KAUSCH

Printed in Germany Schluß der Redaktion: den 12. April 1926.