

# Chemisches Zentralblatt.

1928 Band I.

Nr. 3.

18. Januar.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**E. H. Riesenfeld**, *Svante Arrhenius*. Nachruf auf den Professor der physikal. Chemie, geb. am 19. Februar 1859 auf Schloß Wijk, gest. am 2. Oktober 1927 in Stockholm. (Umschau 31 [1927]. 961—65.) HILLGER.

—, *Svante Arrhenius*. Kurzer Überblick über das Leben von SVANTE ARRHENIUS u. Würdigung seiner Verdienste. (Nature 120 [1927]. 592—93.) E. JOSEPHY.

**Bernhard Batscha**, *Die katalytische Wirkung des Platins und das chemische Massenwirkungsgesetz*. Durch eine Anzahl einfacher Verss., deren Einzelheiten im Original nachzusehen sind, wird die katalyt. Wrkg. des Pt auf die Entzündung von Gemischen brennbarer Gase mit Luft demonstriert, u. es wird der Vers. gemacht, diese Wrkg. mit den allgemeinen Grundsätzen des Massenwirkungsgesetzes in Übereinstimmung zu bringen. (Ztschr. physikal. chem. Unterr. 40 [1927]. 258—61. Olmütz.) BÖTTGER.

**H. Valentin**, *Zur Ammoniaksynthese mittels Katalysatoren*. Bei der Synthese des  $\text{NH}_3$  durch die Wrkg. eines glühenden Pt-Drahtes (vgl. die Versuchsanordnung von FLÖRKE (C. 1927. I. 410) wurde an der Gefäßwand das Auftreten von W. beobachtet, auch wenn das Gemisch von N u. H zuvor durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet war. Das W. entstand jedoch nicht, wenn das durch Eintropfen einer konz. Lsg. von  $\text{NaNO}_2$  in konz. h.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. dargestellte N zuvor in einer Lsg. von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in 10%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von etwa beigemischtem  $\text{N}_2\text{O}$  befreit war; dann entstand aber auch kein  $\text{NH}_3$ , so daß möglicherweise durch die erwähnte Versuchsanordnung gar nicht die Synthese des  $\text{NH}_3$ , sondern seine Bldg. aus gebundenem N u. H demonstriert wird. (Ztschr. physikal. chem. Unterricht 40 [1927]. 271—72. Tilsit.) BÖTTGER.

**Robert Mand**, *Ein neuer Knallgasapparat*. In die beiden abwärts gerichteten Schenkel eines gabelförmig sich teilenden Glasrohres sind zwei Ni-Elektroden gasdicht eingeführt. Das Gabelrohr befindet sich in einem Standzylinder, der den Elektrolyten (verd. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) enthält. Als Stromquelle dient die Lichtleitung. Das aus dem aufwärts gerichteten Schenkel des Gabelrohrs entweichende Knallgas wird durch die Seifenlsg. in einem an dem Standzylinder hängenden Becherglas geleitet, so daß die einzelnen Blasen entzündet werden können. (Ztschr. physikal. chem. Unterr. 40 [1927]. 305. München.) BÖTTGER.

**Max Born**, *Atomkonstanten und Körpereigenschaften*. Vf. bespricht die verschiedenen Methoden zur Best. der Eigg. des Protons u. des Elektrons (Ladung u. M.), sowie der Konstanten der Gesetze ihrer Wechselwrkg. (Lichtgeschwindigkeit u. Wirkungsquantum) u. zeigt weiterhin, daß die Zurückführung der Körpereigg. auf diese universellen Konstanten zwar noch nicht gelungen, aber doch so angebahnt ist, daß man bereits viele Erscheinungsgebiete mit Hilfe einer geringen Anzahl von Konstanten, die den Atomen (oder Molekeln) zugehören, beherrscht. (Ztschr. physikal. chem. Unterr. 40 [1927]. 241—53. Göttingen.) BÖTTGER.

**Mihály Polányi**, *Zur Theorie der Reaktion an Wänden*. Für den spezif. Fall der katalyt. Beschleunigung der Bldg. von 2-atomigem Wasserstoff aus einatomigem durch Glaswände findet Vf. unter Berücksichtigung einer Gleichung von FRENKEL (C. 1924. II. 1881) die Beziehung  $q = 15 T \text{ cal}$ , worin  $q$  das Adsorptionspotential ist. Theorie u. Verss. zeigen auch, daß die Bildungsgeschwindigkeit bei höherer Temp. abnimmt. Das Adsorptionspotential wird für nasses Glas geschätzt auf 1500—4000 cal, für trockenes Glas u. Quarz auf größer als 4500 cal, für Metallwände auf 40 000 cal,  $q$  gilt als Durchschnittswert, ist aber an verschiedenen Wandstellen verschieden. (Chem. Rdsch. Mitteleuropa Balkan 4 [1927]. 160—61. [ungar.]) BERLITZER.

**Jan Zawidzki**, *Über die Geschwindigkeitsgleichungen des Prozesses der Oxydation des weißen Phosphors durch gasförmigen Sauerstoff*. Für den Oxydationsprozeß ergeben sich folgende Gleichungen:

X. 1.

19

1.  $\frac{dx'}{dt} = \frac{k_1}{a^2} \cdot \frac{1}{a-x'}$  für trockenen und schwach feuchten  $O_2$ ;
2.  $\frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{a^{3/2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{x'(1-x')}}}$  für mit  $CaCl_2$  getrockneten  $O_2$ ;
3.  $\frac{dx'}{dt} = \frac{k_3}{a^3} \cdot \frac{1}{x'(1-x')}$  für sehr feuchten  $O_2$ ,
4.  $\frac{dx'}{dt} = k_4 \cdot \sqrt{a} \cdot \sqrt{x'(1-x')}$  für trockenen mit  $N_2$  gemischten  $O_2$ .

In diesen Gleichungen bedeuten die mit den Indizes versehenen  $k$  die Geschwindigkeitskonstanten,  $t$  die Zeitdauer der Verss. in Min.,  $1-x'$  die relative Konz. des Sauerstoffs; an Stelle der jeweiligen Konz.  $a-x$  u.  $x$  wurden die relativen Konz.  $x'$  u.  $1-x'$  durch Ersatz von  $x$  durch  $a x'$  eingeführt. (Ztschr. physikal. Chem. 130 [1927]. 109—19. Warschau, Polytechnikum.) EISNER.

Ulick R. Evans, *Für Oxydationsfarben auf Metallen verantwortliche Häutchen*. Vf. hat die Oxydfilme auf  $Pb$  u.  $Fe$  nach dem von ihm ausgearbeiteten Verf. (C. 1925. II. 8. 1927. II. 1441) von den Metallen entfernt u. ihre physikal. Eigg. untersucht. Es zeigt sich, daß zwischen den Oxydhäutchen von  $Pb$  u.  $Fe$  ein bemerkenswerter Unterschied besteht. Der Bleioxydfilm ist transparent, u. der Film selbst zeigt Interferenzfarben, die von der Dicke abhängen, im reflektierten Licht tritt die Komplementärfarbe zu der im durchgelassenen Licht auf. Die Eisenoxydfilme zeigen im reflektierten Licht metall. Glanz u. können in manchen Fällen mit metall.  $Fe$  verwechselt werden, sie enthalten alle Oberflächenunregelmäßigkeiten des metall.  $Fe$ , von dem sie isoliert sind. Im durchscheinenden Licht sind sie dagegen transparent, wenn auch viel weniger stark als die Bleioxydhäutchen. Die isolierten Eisenoxydhäutchen zeigen keine Interferenzfarben, diese treten nur bei Berührung mit dem Metall auf. (Nature 120 [1927]. 584. Cambridge, Univ.) E. JOSEPHY.

L. W. Tityra, *Periodizität der Molekularzahlen*. Vf. stellt 4 Gruppen auf A: 4, 12, 20, 28; B: 6, 14, 22, 30; C: 0, 8, 16, 24 etc.; D: 2, 10, 18, 26 etc., in denen die Zahlen Molekularzahlen (= Gesamtanzahl der Atome) von Verb., die kein Element über  $Sc$  enthalten, darstellen. Ein Diagramm zeigt, wie sich die Verb. auf die 4 Gruppen verteilen. (Nature 120 [1927]. 585. San Paulo [Brasilien].) E. JOSEPHY.

Erwin Birk, *Über Molekular- und Atomvolumina*. XVI. *Die Volumina von Nitrat- und Nitriokobaltiaten*. (XV. vgl. KLEMM, C. 1927. II. 1423.) Die zuerst (C. 1927. I. 558) an den Chlorosalzen festgestellte Aufweitung des Mol. bei Einführung negativer Gruppen in den Kern von Kobaltiaten findet auch bei den Nitrat- u. Nitritosalzen statt. Vergleicht man die Molekularvolumina der Luteosalze (Chloride, Nitrate u. Nitrite) mit denen der entsprechenden Triamminverb., so findet man trotz der Verschiedenheit der Anionen in allen 3 Fällen die gleiche Differenz von ca. 45 ccm ( $\frac{2}{3}$  der aus dem Volumen der drei ausgetretenen  $NH_3$ -Gruppen errechneten Differenz), woraus folgt, daß die dichtere Packung des Luteokomplexes im Wesentlichen auf engerer Lagerung der  $NH_3$ -Gruppen beruht. — Erstmals dargestellt wurde Tetrammindinitratkobaltinitrat,  $[Co(NH_3)_4(NO_3)_2]NO_3 \cdot H_2O$ . Rote, wahrscheinlich trigonale Kristalle, aus der sd. filtrierten Lsg. von Tetrammincarbonat-kobaltinitrat in  $HNO_3$  (D. 1,39) beim Erkalten ausgeschieden u. aus  $HNO_3$  (D. 1,39) umkrystallisiert. Das Kristallwasser entweicht bei 90—95°. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 164 [1927]. 241 bis 244.) MARSSON.

A. E. van Arkel, *Das Atomvolum des Zirkonioms und des Hafnioms*. Vf. gibt auf Grund von DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen von Präparaten, die durch therm. Dissoziation der Jodide, bzw. durch Red. der Tetrachloride mit  $Na$  oder durch Red. der Oxyde mit  $Ca$  u.  $Na$  hergestellt waren, folgende Werte an:

	a	c	V	$\rho$
Zr . . . . .	3,223 ± 0,002	5,123 ± 0,003	13,97 ± 0,02	6,53 ± 0,01
Hf. . . . .	3,200 ± 0,002	5,077 ± 0,005	13,66 ± 0,06	13,08 ± 0,05

$a$  u.  $c$  bedeuten die Kantenlängen der Elementarpede in Å,  $V$  die Atomvoll. u.  $\rho$  die D.D. Nach unveröffentlichten Messungen von J. H. DE BOER u. J. D. FAST beträgt  $\rho_{Zr}$  6,55,  $\rho_{Hf}$  13,08. (Ztschr. physikal. Chem. 130 [1927]. 100—04. Eindhoven.) EISNER.



**Neda Stephan Marinesco**, *Absorption durch gelöste Moleküle*. Den theoret. Teil s. C. 1927. II. 2433. Gemessen wurden die D.D. in festem Zustande von *Rhodamin B*, *Eosin* (Na- u. Cs-Salz), *Erythrosin* (Na-Salz), *Rose bengale* (Na-Salz), *Fluorescein* (Na-Salz) u. *Gummigut*, die Viscosität von Lsgg. dieser Verbb. in W. u. mehreren Alkoholen, sowie die Diffusionsgeschwindigkeit in denselben Lösungsm. Vom Gummigut wurde nur die Diffusion u. zwar in A., Isopropylalkohol, Chlorbenzol u. Acetophenon untersucht. Sowohl das aus der Viscosität berechnete Vol. des Gelösten, wie der aus der Diffusionsgeschwindigkeit berechnete Durchmesser des gel. Mol. sind größer als das Vol. bzw. der Durchmesser des Mol. in festem Zustande; dadurch wird die Solvation bewiesen u. der quantitativen Ermittlung zugänglich gemacht. (Journ. Chim. physique 24 [1927]. 593—620. Paris, Sorbonne.)

BIKERMAN.

**D. Vorländer** und **Werner Selke**, *Die einachsige Aufrichtung von festen weichen Krystallmassen und von krystallinen Flüssigkeiten*. Die Fähigkeit krystalliner Fl. zur einachsigen Aufrichtung, zur Anordnung parallel der opt. Achse u. senkrecht zur Unterlage (oder senkrecht zur Oberfläche der Schmelze) läßt sich bei Hunderten von krystallin-flüssigen Substanzen nachweisen. Konoskop. u. durch Best. der Brechungsindices senkrecht zur opt. Achse wurde festgestellt, daß es sich dabei um echte, opt. einachsige fl. Schichten handelt, deren opt. positiver bzw. negativer Charakter der Doppelbrechung dem für kr.-fl. Schmelzen abgeleiteten Gesetze folgt. Vff. verweisen auf das unterschiedliche Verh. der kr.-fl. Phasen, von denen einige schon freiwillig bei ihrer Bldg. oder unter geringer mechan. Beeinflussung, andere aber unter keinen Umständen einachsige aufgerichtet werden. Die Zähigkeit der kr. Fl. ist nicht entscheidend für dieses Verh., denn sowohl unter den sehr dünnfl., als auch unter den sehr zähen Formen der kr. Harze, Lacke u. Gläser finden sich Vertreter beider Arten. Unwesentlich ist das Material der Unterlage; dagegen sind äußere Umstände (Temperaturgefälle, Überkühlung, Krystallisationsgeschwindigkeit, Reinheit der Unterlage u. der kr.-fl. Präparate) nicht ohne Einfluß. Hervorgehoben wird die Tatsache, daß die  $\alpha$ -Alphylzimtester (VORLÄNDER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 41 [1908], 2033) in der kr.-fl. Phase opt. leer, bei Beginn der Aufrichtung von mittlerer Zähigkeit (wie Honig) erscheinen, u. daß sie in ihrer molekular-stäbchenförmigen Symmetrie durch den aliph.  $\alpha$ -Substituenten etwas gestört werden, wodurch sie leicht zu überkühlen sind. Auf die Arbeiten von NACKEN, BECKE, KALB u. a. wird hingewiesen u. die Ergebnisse ihrer Unters. auf kr.-fl. Schmelzen übertragen. Zwischen weicher oder wachsartiger Beschaffenheit kr. fester Substanzen u. ihrer molekularen Gestalt bestehen keine bestimmten Beziehungen, dagegen scheinen Größe des Mol. u. eine gewisse Dissymmetrie desselben von Bedeutung für die Plastizität der Krystalle zu sein. — Aus den Mischungen reiner krystalliner KW-stoffe der Paraffinreihe mit Paraffinum liquidum ließen sich doppelbrechende, den einheitlichen kr.-fl. Schlieren sehr ähnliche Schmelzen darstellen. Dennoch gehören die weichen Krystalle der Paraffine zu den festen Krystallen. Von linearen KW-stoffen wurden *Quinquephenyl* u. *Hexiphenyl* untersucht, ihr hoher F. u. ihre Sublimationsfähigkeit machten sie jedoch zu weiterer Prüfung ungeeignet; freiwillig wurden die festen Krystallmassen bei ihrer Bldg. nicht einachsige aufgerichtet. — Auch die Carbonsäuren der aliph. Reihe erwiesen sich untauglich. Einige längerkettige Dicarbonsäuren krystallisieren negativ zweiachsig. Die *Glykolsäure*, deren Krystalle hart u. spröde sind, erstarrt opt. zweiachsig, negativ sphärolith; ähnlich verhalten sich *Diphenylmethan* u. *Bernsteinsäure*. Auch die in reiner Form u. als Thallosalz untersuchte *rechtsdrehende  $\beta$ -Methyladipinsäure* u. die opt. akt. *Mandelsäure* lieferten keine guten Ergebnisse. Viel geeigneter als die gesätt. sind die ungesätt. Säuren, besonders *Elaidinsäure* u. *Erucasäure*. — Mehrere in der Literatur noch nicht beschriebene Ester höherer Fettsäuren wurden dargestellt u. eine Schilderung einer geeigneten Methode zu ihrer Gewinnung gegeben. — Von den Ketonen stellten Vff. *Lauron* (23 C.), *Myriston* (27 C.), *Palmiton* (31 C.) u. *Stearon* (35 C.) dar. Das *n-Pentadecyl-p-tolylketon* (KRAFFT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 21 [1888]. 2266) war weich u. geschmeidig, ließ sich aber nicht aufrichten. — Von festen Alkoholen standen nur *Cetylalkohol* u. *Myricylalkohol* zur Verfügung, neben *o-Cyclohexylcyclohexanol*, *o*-*m*-*Methylcyclohexanol*. *Cyclohexanol* u. *Benzhydrol* zeigten keine einachsigen Schichten. Der gefrorene A. wurde in BÖCKES Kühlapp. konoskop. geprüft, jedoch auch ohne Erfolg. Außer einer großen Anzahl kr.-fl. stickstoffhaltiger u. stickstofffreier arom. Ester wurden dann noch die in einer früheren Abhandlung (C. 1927. II. 2644) genannten Ester des Anisol- u. Phenetolazophenols zur Unters. herangezogen. — Das angewandte Verf. bestand darin, die Substanz auf einer Glasplatte aufzuschmelzen



u. nach dem Erstarren zwischen + Nikols im parallel polarisiertem Licht zu besehen; dann wurde im konvergent polarisierten Licht mit Gipsrot I geprüft, ob eine einachsige Interferenzfigur sichtbar wurde. Es folgt eine Beschreibung, wie eine vollkommen aufgerichtete Schicht aussehen muß u. eine Schilderung der zur Erzielung einer Zwangsaufrichtung erforderlichen Kunstgriffe. Die festen Krystalle der leicht einachsig aufrichtbaren Substanzen sind bei ungestörter Entw. in dickeren Schichten oder aus Lsgg. nicht opt. einachsig, sondern opt. zweiachsig. Elaidinsäure, *Heneicosan*, *Stearopten* u. *n-Propylstearinat* sind zweiachsig positiv; *Myriston* gibt in dickerer Schicht eine zweiachsige positive Interferenzfigur, die sich in dünnerer Schicht mehr u. mehr der einachsigen nähert. Bei einigen Präparaten, die auch in dünnster Schicht keine einachsige Aufrichtung zeigten, wurden verschiedene Arten von zweiachsiger Aufrichtung beobachtet. Erkannt wird, daß eine Analogie der festen Krystalle mit den krystallinen Fl. nicht vorhanden ist. — Zur Best. der Brechungsindizes von einachsig aufgerichteten festen weichen Krystallmassen senkrecht zur opt. Achse ließ sich mit Vorteil das heizbare Refraktometer von ABBE verwenden. — Vff. berichten ferner über die zweiachsige Umgestaltung einachsig aufgerichteter, weicher fester Krystallmassen, Beobachtungen, die an dem *Stearinsäure-n-propylester*, *Stearinsäure-äthylester* u. *Stearinsäure-n-butylester* gemacht wurden. Ersterer gab im Konoskop bei Winterkälte zunächst ein musterhaftes einachsig positives Kreuz, das nach 5 bis 10 Min. mehr u. mehr zweiachsig verzerrt wurde. Im parallel polarisiertem Licht zwischen + Nikols änderte die anfangs schwarze Grundmasse bei Drehung des Objekts den Ton u. enthielt dann zahlreiche Krystallaggregate. Erwärmung auf +20—25° bewirkte einachsige Aufrichtung der Krystallmasse. Bei Abkühlung trat wieder zweiachsige Umgestaltung ein, die in der Winterkälte bestehen bleibt. Auch bei Sommerwärme erfolgt eine, wenn auch sehr langsame zweiachsige Umgestaltung. Nach 3 bis 4 Tagen ist die ganze Krystallmasse von positiv doppelbrechenden zweiachsigen Tafelchen erfüllt, die schief auslösen (parallel der längeren Kante 37,3° bzw. 52,7°, parallel der kürzeren Kante 25,0° bzw. 65°). Weder Erwärmen bis zum F., noch Abkühlung bewirkte irgendwelche Veränderung; das Achsenbild im Konoskop ist zweiachsig positiv, Krystallsystem monoklin oder triklin. Beim *Stearinsäureäthylester* waren die einzelnen Tafelchen in Mosaik nicht so regelmäßig umgrenzt. Beim *Palmitinsäure-n-propylester* erfolgte die zweiachsige tafelige Umgestaltung bereits bei Winterkälte. Die einachsig aufgerichtete Krystallmasse u. die zweiachsigen Tafelchen zeigten denselben F.; beim *n-Propylstearinat* werden beide gleichzeitig bei 30° opt. isotrop amorph. Danach dürfte eine Dimorphie wenig wahrscheinlich sein, vielmehr muß die zweiachsige Umgestaltung auf eine Sammelkrystallisation zurückgeführt werden. Die weichen festen Krystalle sind von Natur zweiachsig u. werden bei dem capillaren Zwang beim Erstarren der amorphen Schmelze in dünner Schicht einachsig. Bei krystallinen Fl. kommen ähnliche Umgestaltungen auch vor. Eine Sammelkrystallisation ließ sich bei den stäbchenförmigen u. marmorierten kr.-fl. Schichten erkennen, dagegen läßt sich eine zweiachsige Umgestaltung bei den kr.-fl. Substanzen nicht nachweisen. Bisher ist an keiner zur Oberfläche parallel orientierten, nicht aufgerichteten kr.-fl. Schicht eine Interferenzfigur im Konoskop sichtbar geworden. — Vff. berichten ferner über die einachsige Aufrichtung einiger Substanzen, die in reinem Zustande nicht einachsig sind. Hier bewirken Zusätze kleiner Mengen anderer Stoffe die Infektion. Reinstes *p-Azoxyanisol*, das in seiner kr.-fl. Schlierenform weder ohne, noch mit Deckglas freiwillig zur einachsigen Aufrichtung zu bringen war, lieferte nach Vermischen mit *p-Athoxybenzal-p-amino- $\alpha$ -methylzimtsäureäthylester* eine positiv einachsige sehr bewegliche Schicht. Ähnlich wirken geringe Mengen *Athoxybenzalamino- $\alpha$ -methylzimtsäureester*, *p-Anisal-p-aminoacetophenon* u. *Zimtsäureäthylester-p-azoanisol*, Verb., die für sich die Fähigkeit zur einachsigen Aufrichtung haben u. die Aufrichtung auf die ganze Schmelze zu übertragen vermögen. Dagegen verhalten sich *p-Azoxyphenetol*, *p-Azophenetol*, *p-Azoanisol* u. a., denen die Fähigkeit zu einachsigen Aufrichtung fehlt, völlig negativ. Gemeinsam mit dem bereits verstorbenen **Erich Däumer** wurden Verss. gemacht, wie groß die Mengen der Infektoren sein müssen, um zu wirken. Dabei zeigte es sich, daß je nach Reinheit u. Darst. des *Athoxybenzalamino- $\alpha$ -methylzimtsäureäthylesters* eine ganz verschiedene Wrkg. zu beobachten war. *p-Athoxybenzoesäure*, *p-Amino- $\alpha$ -methylzimtsäure*,  *$\alpha$ -Methylzimtsäure* u. *Anissäure* waren wirksamer als deren Ester. Ebenfalls werden *Dianisalcyclohexanon*, *Diathoxybenzalcyclohexanon* oder Mischungen beider von den genannten Infektoren einachsig aufgerichtet. Außerdem ist eine zirkuläre einachsige Infektion beschrieben, die es ermöglicht, stark



pleochroit. zirkular polarisierende einachsige kr.-fl. Schichten von opt. negativem Charakter künstlich aus inakt. opt. positivem Material herzustellen (VORLÄNDER u. JANECKE, Ztschr. physikal. Chem. 85 [1913]. 697). Gemeinsam mit Walter Zeh wurden Vers. angestellt, ob es auch bei den festen Krystallen eine inakt. einachsige Infektion gibt. Es zeigte sich, daß die Stearinsäuremethylester u. Cyclohexylester größere Mengen der Infektoren zur einachsigen positiven Aufrichtung benötigten: 7,5 Gewichtsteile *n*-Butylstearinat auf 100 Teile Methylstearinat ergab im Konoskop kaum einen Schatten eines einachsigen Kreuzes. Besser schien sich Methylpalmitat durch Zusätze von *n*-Butylstearinat aufrichten zu lassen. Cyclohexylstearinat brauchte bis 20% Butylester, Stearinsäure benötigte 10–30% Elaidinsäure, um Andeutungen von Aufrichtung zu geben. Von den Fetten lieferte nur Tripalmitin auf Zusatz von *n*-Butylstearinat eine gut erkennbare einachsige Interferenzfigur positiven Charakters. Vers., Butylstearinat u. Elaidinsäure durch Zugabe von Abielinsäure zirkular zu infizieren, blieben ohne Resultat; desgleichen der Zusatz kleiner Mengen von Stearinsäure zu *n*-Butylstearinat. — Zum Schluß gibt Vf. eine vergleichende Übersicht über die anisotropen Öle, die kristallinen Fl. u. die festen weichen Krystalle hinsichtlich ihrer Doppelbrechung. Neuere Arbeiten von KAST u. ORNSTEIN haben die Existenz der kr.-fl. Elementarteile bestätigt. Dem Vorschlag FRIEDEL'S, die altbekannten Schlierenphasen nemat. u. des Vf. Stäbchenphasen smekt. zu benennen, kann Vf. nicht zustimmen, weil eine Zweiteilung aller kr.-fl. Formen in dieser Weise nicht möglich ist. Auch die Bezeichnung „mesomorphe Fl.“ oder „anisotrope Fl.“ ist nicht angebracht. Die kristallinen Fl. sind nirgends mesomorph, d. h. „halbgestaltig“ mit ihrer einen Achse, denn Polymorphie, Polykristallinität u. polygone Formen finden sich vielfach infolge der größeren Ordnungs- u. Bewegungsfreiheit der Moll. Mit der von OTTO LEHMANN eingeführten Bezeichnung „krystallin-flüssig“ dürfte der wesentliche Inhalt der Erscheinungen richtig gekennzeichnet sein.

Versuche. Die untersuchten *n*.KW-stoffe der Paraffinreihe, *Tetradecan*,  $C_{14}H_{30}$ , F. +5°, *Heptadecan*,  $H_{17}H_{36}$ , F. 23°, *Nonadecan*,  $C_{19}H_{40}$ , F. 32°, *Eicosan*,  $C_{20}H_{42}$ , F. 37°, *Heneicosan*,  $C_{21}H_{44}$ , F. 40°, *Docosan*,  $C_{22}H_{46}$ , F. 44°, *Dotriacontan*,  $C_{32}H_{66}$ , F. 70°, *Tritriacontan*,  $C_{33}H_{68}$ , F. 72°, zeigten alle in dünner Schicht zwischen Glasplatten geschmolzen u. wieder erstarrt das typ. Aufrichtungsbild: schwarze Grundmasse mit zahlreichen kleineren oder größeren, gerade auslöschenden Stäbchen u. gekrümmten Blättchen; im konvergenten Licht ein mehr oder weniger verzerrtes, opt. einachsiges, positives Achsenkreuz. Do- u. Tritriacontan neigen dazu, außerordentlich kleine u. zahlreiche doppelbrechende Stäbchen zu geben, so daß die dunkle Grundmasse zwischen den einzelnen Krystallen fast gar nicht u. das Achsenkreuz im konvergenten Licht nur sehr schwach zu sehen waren. Docosan u. Nonadecan zeigen bei der Abkühlung bis auf –120° Andeutungen dimorpher Änderungen. — Das Paraffin des Handels kann krystallinograph. definiert werden als ein Gemisch von opt. positiven zweiachsigen u. einachsig aufgerichteten, verzerrten u. miteinander verwachsenen, weichen, festen Krystallen. In einer tabellar. Zusammenstellung finden sich die Brechungsindizes von *Diheptyl*, *Nonadecan*, *Heptadecan* u. *Eicosan*. — *Cyclohexan* erstarrte in BOEKES Kühlapp. bei –100 bis –120° zu einem opt. isotropen Glas, im Konoskop kein Achsenbild. *Cyclohexen*, *Methylcyclohexen*, *Dekalin* u. *o*-*Cyclohexylcyclohexan* erstarrten amorph glasig. Tetralin ergab eine stark doppelbrechende Krystallmasse, keine freiwillige einachsige Aufrichtung. *Bicyclohexan* zeigte neben einem amorphen Glas doppelbrechende Lamellen oder auch eine feinkrystalline sphärolyt. Form, keine einachsige Aufrichtung. *Ceten*,  $C_{16}H_{32}$ , F. +4°, Strahlenbüschel ohne orientierte Auslöschung, größere Flächen sind dunkel, aufgerichtet u. geben ein stark zweiachsig verzerrtes positives Achsenkreuz. — Die *n*. gesätt. Fettsäuren lassen sich kaum einachsig aufrichten. Untersucht wurden: *n*-*Heptylsäure*, *n*-*Caprylsäure*, *n*-*Nonylsäure*, *Caprinsäure*,  $C_{10}H_{20}O_2$ , F. 31°, *Laurinsäure*,  $C_{12}H_{24}O_2$ , F. 43°, *Myristinsäure*,  $C_{14}H_{28}O_2$ , F. 54°, *Palmitinsäure*,  $C_{16}H_{32}O_2$ , F. 62°, *Stearinsäure*,  $C_{18}H_{36}O_2$ , F. 69°. Das mkr. Aussehen der höheren Fettsäuren ist fast stets das gleiche: Stark doppelbrechende Krystalle, lebhaft Interferenzfarben, parallel liegende Büschel oder breitere Lamellen von nahezu gerader Auslöschung. Andeutungen dimorpher Wandlungen wurden bei *n*-*Heptylsäure* (–12°) u. bei *Nonylsäure* (–19°) gefunden. — Bei der *Cerotinsäure* wurde festgestellt, daß die dunkle Grundmasse aus kleinsten doppelbrechenden Krystallen, verzerrt ausgebildeten Sphärolithen, bestand. Im konvergenten Licht kein einachsiges Kreuz, unter Zwang gab die dunkle Krystallmasse ein verzerrtes, positiv einachsiges Kreuz. —



Ähnlich den einbas. Fettsäuren verhalten sich die zweibas.: *Bernsteinsäure*, *Glutar-säure*, *Adipinsäure*, *Korksäure* u. *Azelainsäure* richteten sich nicht auf, gaben aber in dünner Schicht nach dem Erstarren häufig zweiaxige Interferenzbilder; Bernstein-säure zeigte eine sehr deutliche, unvorzerrt zweiaxige Interferenzfigur opt. negativen Charakters. — Dagegen werden *Blaidinsäure*,  $C_{18}H_{34}O_2$ , F. 50°, u. *Erucasäure*,  $C_{22}H_{42}O_2$ , F. 34°, freiwillig einachsig gut aufgerichtet, erstere liefert im parallel polarisierten Licht zwischen +Nikols eine schwarze, fast vollkommen einheitliche, einachsige M. — *Stearolsäure*,  $C_{18}H_{32}O_2$ , F. 47°, verhält sich ähnlich wie Erucasäure. Die Brechungs-indizes der Elaidinsäure u. Erucasäure sind in Tabellen zusammengestellt. — Ohne Erfolg wurden geprüft:  $\alpha$ -*Crotonsäure*, schiefe Auslöschung, zweiaxig; *Undecylen-säure*, gerade Auslöschung, zweiaxig, opt. positiv; *Zimtsäure*, schiefe Auslöschung, zweiaxig; *Cinnamylacrylsäure*, schiefe Auslöschung, zweiaxig positiv; *Hydro-zimtsäure*, zweiaxig; *Phenylheptatrinssäure*, zweiaxig, gerade Auslöschung; *Copaiva-säure*,  $C_{20}H_{30}O_2$ , amorpher Lack. — Die Annahme OTTO LEHMANN'S, daß die Alkali-salze der höheren Fettsäuren zu den krystallinen Fl. gehören, ist nicht zutreffend. Die zu den festen weichen Krystallen der höheren Fettsäuren gehörenden kr.-fl. Phasen entstehen erst, wenn man die wasserfreien Alkalisalze schmilzt. Es läßt sich nicht mit einem Satze sagen, was eigentlich chem. eine Seife ist; krystallograph. ist die Seife ein Gemisch von festen, weichen, doppelbrechenden, zweiaxigen u. einachsig aufgerichteten Krystallen in mannigfacher Verwachsung u. Verzerrung. — Wasser-freies festes *Kaliumoleat* ist weicher als Paraffin, Elaidinsäure oder Äthylstearinat u. steht an Vollkommenheit der einachsigen Aufrichtung weit zurück. Das Achsen-kreuz ist positiv u. ziemlich stark zweiaxig verzerrt. Auch das wasserfreie *Natrium-oleat* gab ein stark zweiaxig verzerrtes, positives Achsenbild. — Die wasserfreien *Kalium-* u. *Natriumsalze der Stearinsäure* u. der *Palmitinsäure* werden sowohl im kr.-fl. als auch im kr.-festen Zustande positiv einachsig aufgerichtet. — Wasserfreies *stearinsäures Tetramethylammonium* wird beim Schmelzen unter Zers. kr.-fl.; die festen Krystalle ergaben geringe Neigung zur einachsigen Aufrichtung unter Zwang. — Das beste Material für einachsige Aufrichtung an festen weichen Krystallen sind die Ester der Stearinsäure u. der Palmitinsäure. *Methylstearinat*,  $C_{17}H_{35}COOCH_3$  (aus Methylalkohol), F. 38°, zeigt unter +Nikols doppelbrechende, durcheinander-gewachsene Büschel. Im konvergenten Licht kein einachsiges Aufrichtungsbild. Zwang zur Aufrichtung hatte keinen Erfolg; durch Druck entstanden nur scharf abgegrenzte Lamellen, die im konvergenten Licht ein deutliches zweiaxiges Kreuz positiven Charakters ergaben. — *Methylpalmitat*,  $C_{15}H_{31}COOCH_3$ , F. 30°, ebenfalls nicht freiwillig aufzurichten, doppelbrechende Büschel. Durch Druck u. Zug dunkle Krystallaggregate, die ein stark verzerrtes, einachsiges, positives Kreuz zeigten. Die Brechungsindizes beider Ester weichen stark ab von den sonst wenig differenten Zahlen der anderen Ester. — *Äthylstearinat*,  $C_{17}H_{35}COOC_2H_5$ , F. 33°, gibt eine nur wenig verzerrte, positiv einachsige Schicht mit einzelnen oft stark gekrümmten, doppel-brechenden, gerade auslöschenden Krystallaggregaten. — *Äthylpalmitat*,  $C_{15}H_{31}COOC_2H_5$ , F. 24°, richtet sich ziemlich gut freiwillig auf. — *n-Propylstearinat*,  $C_{17}H_{35}COOC_3H_7$  (aus n-Propylalkohol), F. 30—31°, läßt sich sehr gut einachsig aufrichten; tiefschwarze Grundmasse mit einigen gerade auslöschenden, doppelbrechenden Stäb-chen. Das positive Achsenkreuz ist bei Winterkälte außerordentlich klar u. kaum verzerrt. An diesem Präparat ließ sich bei längerem Aufbewahren die zweiaxige Umgestaltung der einachsigen Schicht besonders gut verfolgen. — *n-Propylpalmitat*,  $C_{15}H_{31}COOC_3H_7$ , F. 20—22°, gleicht dem Stearinat, opt. positiv einachsig. — *Iso-propylstearinat*, F. 28° (unter -5° aus Isopropylalkohol), freiwillige Aufrichtung, schwarze Grundmasse mit zahlreichen doppelbrechenden, gerade auslöschenden Stäb-chen; im konvergenten Licht positives, etwas verzerrtes einachsiges Kreuz. — *Iso-propylpalmitat*, F. 13—14°, lieferte im BOEKESchen Kühlapp. beim Erstarren eine unter +Nikols schwarze homogene Grundmasse, in der einzelne büschelartig angeordnete, doppelbrechende, gerade auslöschende Nadeln verteilt sind. Im kon-vergenten Licht ein wenig verzerrtes, einachsiges, positives Bild. — *n-Butylstearinat*,  $C_{17}H_{35}COOC_4H_9$ , F. 28° (aus Ä. oder n-Butylalkohol unter Kühlung), weiße Blätt-chen, gleicht dem n-Propylester: opt. positiv. — *n-Butylpalmitat*,  $C_{15}H_{31}COOC_4H_9$ , F. 15,5—17° (aus Ä. oder n-Butylalkohol unter starker Kühlung), ist leicht freiwillig aufrichtbar, tiefschwarze Grundmasse mit doppelbrechenden Schlieren. — *Prim. Isobutylstearinat* bildet 2 dimorphe Formen, F. 22,5 u. 28—29° (aus Ä. oder besser durch Vakuumdest. gereinigt), Kp.<sub>15</sub> ca. 223°; bei 18—20° entsteht eine mit schwach



doppelbrechenden Sphärolithen erfüllte dunkle M., ziemlich zweiachsiges positives Kreuz. — *Prim. Isobutylpalmitat* (aus A. oder Isobutylalkohol, auch durch Vakuumdest. gereinigt),  $\text{Kp.}_{15}$  207°. F. der bei 8—10° erstarrten Substanz 12°, F. der bei 4° krystallisierten Substanz bei 16°. Beim Erwärmen der letzteren auf 18° erstarrte sie wieder u. zeigte nun den F. 19—20°. Ebenso erstarrte die bei 12° geschmolzene Substanz einige Grade höher erneut u. schmolz dann bei 16°. Die Fähigkeit zur einachsigen Aufrichtung ist geringer als bei den n-Butylestern. In BOEKES App. doppelbrechende Sphärolithe neben aufgerichteter opt. positiver Grundmasse, außerdem doppelbrechende Stäbchen. — *Cetylstearinat*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\cdot\text{COOC}_{16}\text{H}_{33}$ , F. 56—57°, u. *Cetylpalmitat*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\cdot\text{COOC}_{16}\text{H}_{33}$ , F. 52,5°, ließen sich freiwillig nicht aufrichten. Unter Zwang gaben sie neben doppelbrechenden Sphärolithen u. Schlieren Krystallmassen, die zwischen +Nikols beim Drehen des Präparats dunkel blieben u. im konvergenten Licht ein stark verzerrtes, positives Kreuz erkennen ließen, nicht kr.-fl. — Die natürlichen Wachsorten verhalten sich sehr verschieden; unter Zwang sind sie zuweilen gut aufzurichten, sie sind nicht kr.-fl. — *Äthylendistearinat*,  $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\cdot\text{COO})_2(\text{CH}_2)_2$ , F. 76°, u. *Äthylendipalmitat*,  $(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2(\text{CH}_2)_2$ , F. 69—70,5°, geben doppelbrechende, radialsymmetr. Krystallmassen, im Konoskop zweiachsige Figuren; durch Ausübung eines stärkeren Druckes: aufgerichtete, positiv einachsige, doch stark zweiachsig verzerrte Krystallmassen; die Äthylenerster sind nicht kr.-fl. — Noch geringere Neigung zur einachsigen Aufrichtung haben die Fette. Untersucht wurden *Tristearin*,  $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\cdot\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_5$ , F. 55°, u. F. 72°, u. *Tripalmitin*,  $(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\cdot\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_5$ , F. 45°, u. F. 63°; freiwillig richten sie sich nicht auf, unter Zwang war nur mit Gipsrot I ein positives Achsenkreuz erkennbar. Ebenso verhalten sich die natürlichen Fette, Rindertalg, Hammeltalg, Schweinefett; sie sind nicht kr.-fl. — *Tri-caproin* zeigte starke Überkühlung der amorph gekühlten Schmelze, erstarrte in Sphärolithen, keine freiwillige Aufrichtung. — *Cyclohexylstearinat*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\cdot\text{COOC}_6\text{H}_{11}$ , F. 44°, u. *Cyclohexylpalmitat*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\cdot\text{COOC}_6\text{H}_{11}$ , F. 37°, richten sich nicht freiwillig auf. Aus unterkühlter Schmelze doppelbrechende Sphärolithen, die im konvergenten Lichte deutlich zweiachsig positiv sind; unter Druck ließ sich Aufrichtung erzwingen, so daß eine zwischen +Nikols halbdunkle Krystallschicht mit verzerrtem einachsigen positiven Kreuz entsteht. — *Phenylstearinat*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\cdot\text{COOC}_6\text{H}_5$ , F. 52°, u. *Phenylpalmitat*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\cdot\text{COOC}_6\text{H}_5$ , F. 46°, gaben weder freiwillige noch Zwangsaufrichtung, stark doppelbrechende, radialfaserige Massen mit verschommenen zweiachsigen Interferenzfiguren. — *Benzylstearinat*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\cdot\text{COOC}_7\text{H}_7$ , F. 45,5°, u. *Benzylpalmitat*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\cdot\text{COOC}_7\text{H}_7$ , F. 36°, gaben freiwillig nur zweiachsige Formen, unter Zwang dunkle Grundmassen neben doppelbrechenden (negativen) Sphärolithen u. stark verzerrte, einachsige positive Achsenkreuze. — *Diphenylmethylstearinat*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\cdot\text{COOCH}\cdot(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , F. 60°, weiße Nadeln, u. *Diphenylmethylpalmitat*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOCH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , F. 55°, erstarrten sphärolith. u. gaben wie die Phenylerster zweiachsige Interferenzfiguren u. keine Aufrichtungserscheinungen. — *Oleinsäureäthylester* u. *Linolensäureäthylester* gaben feinkrystalline, doppelbrechende, wachsartige Massen, von denen einzelne Teile aufgerichtet waren. — *Cetylalkohol*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\cdot\text{OH}$ , erstarrt zu einer mit zahlreichen, gerade auslöschenden Kryställchen erfüllten schwarzen Grundmasse; mit Gipsrot I schwach hervortretendes Achsenkreuz; nicht kr.-fl. — *Myricylalkohol*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{61}\cdot\text{OH}$ , ist kaum aufzurichten. — *Lauron*,  $(\text{C}_{11}\text{H}_{23})_2\text{CO}$ , *Myriston*,  $(\text{C}_{13}\text{H}_{27})_2\text{CO}$ , *Palmiton*,  $(\text{C}_{15}\text{H}_{31})_2\text{CO}$ , u. *Stearon*,  $(\text{C}_{17}\text{H}_{35})_2\text{CO}$ , gaben Krystallmassen von büschlig, radialfaseriger Struktur oder auch lediglich Sphärolithe; das Achsenbild kann zweiachsig, verzerrt zum einachsigen, als auch zweiachsig mit kleinem Achsenwinkel genannt werden. Bei Druck erstarrte Massen sahen ziemlich einheitlich dunkel aus mit vereinzelten doppelbrechenden Stäbchen, das Achsenbild war etwas verzerrt einachsigen positiv. — *Stearopten* aus Rosenöl u. aus Cubebenöl: freiwillige Aufrichtung, positives verzerrtes Achsenkreuz. — *Stearopten* aus Pfefferminzöl zeigte zunächst doppelbrechende, sehr schön ausgebildete Sphärolithen; bald setzte eine langsame Umwandlung in eine zweite, zentralsymmetr. Phase ein. — *Campher*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ , u. *Isoborneol*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$ , gaben bei plötzlicher Kühlung der amorphen Schmelze zunächst überkühlte amorphe Gläser, dann doppelbrechende, zweiachsige Tafeln von positivem Charakter; keine einachsige Aufrichtung. — Kr.-fl. Azophenolester u. ihnen nahestehende Substanzen gaben nur ein recht dürftiges Ergebnis. — *p-Methoxyzimtsäureäthylester*, F. 48°, neigt zur Unterkühlung der amorphen Schmelze, erstarrt bei rascher Abkühlung auf -50° zu einem rissigen, amorphen Glas, das beim Erwärmen neben stark doppelbrechenden Krystallen eine in sehr dichten kleinen Sphäro-



lithen auftretende Form bildet, die im parallelen Lichte zwischen  $\pm$ -Nikols dunkel aussieht, aber kein Aohsenkreuz erkennen ließ. Die bei Zimmertemp. entstehenden Krystalle sind opt. zweiachsig positiv, nicht einachsig aufgerichtet. Der Ester ist nicht kr.-fl. — *p*-Acetoxybenzoesäureäthylester,  $\text{CH}_3\text{COO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ , F.  $34^\circ$ , breite, doppelbrechende Lamellen, nicht einachsig aufgerichtet; nicht kr.-fl.; amorphe überkühlbare Schmelze. — *m*-Acetoxybenzoesäureäthylester, F.  $37,5^\circ$ , Büschel, Aggregatpolarisation, nicht einachsig aufgerichtet, nicht kr.-fl., amorphe, gut überkühlbare Schmelze. — Von 13 Präparaten, *Alkyl*. u. *Acylderivv.* des *p,p'*-Dioxybiphenyls, werden erwähnt der *Dibenzyläther* (opt. zweiachsig positiv, nicht einachsig aufgerichtet), u. die *p*-*Bis*-*p*-tolylsulfurylverb. (stark doppelbrechende Sphärolithe; unscharfes, verzerrtes, positiv einachsiges Kreuz). — 9 Präparate, *Arylidenamine* aus *Bis*-*p*-aminophenylbernsteinsäureester u. *Adipinsäureester*, gaben mehr oder weniger deutliche zweiachsige Formen. — Unter 32 Estern ein- u. zweibas. Säuren des *p*-Anisolazophenols u. 33 Estern des *p*-Phenetolazophenols waren die meisten im kr.-festen Zustande zweiachsig positiv u. einige wenige Ester der höheren zweibas. Säuren zuweilen stark verzerrt einachsig. — *p*-Anisol-*p*-azophenolstearinat,  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ , F.  $97^\circ$ , goldgelbe, glänzende Blättchen, monotr. kr.-fl.; der Übergang kr.-fl.  $\rightarrow$  am. fl. liegt bei ca.  $85^\circ$ . — *p*-Anisol-*p*-azophenylpalmitat,  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$  (kr.-fest  $\rightarrow$  am. fl.), gelbe Blättchen (aus Methylalkohol), monotr. kr.-fl., F.  $83^\circ$  (kr.-fl.  $\rightarrow$  am. fl.). — *p*-Phenetol-*p*-azophenylstearinat,  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ , F. I  $100^\circ$ , F. II  $93^\circ$ , gelbe glänzende Blättchen (aus A.), enantiotrop kr.-fl. in Schlieren; bei Überkühlung wird eine 2. kr.-fl. Phase monotrop in Stäbchen sichtbar. — *p*-Phenetol-*p*-azophenolpalmitat,  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ , F. I  $102^\circ$ , F. II  $91^\circ$ , gelbe, glänzende Blättchen (aus A.), enantiotrop kr.-fl. in Schlieren, an kleinen Tröpfchen außerdem monotrop kr.-fl. Diese 4 Ester werden in ihren kr.-fl. Phasen leicht freiwillig einachsig aufgerichtet, das Aehsenbild ist nicht verzerrt. Die kr.-festen Phasen sind dagegen nicht einachsig aufgerichtet, sondern zeigen eine zweiachsig positive Interferenzfigur. Ein Zwang zur Aufrichtung hatte bei den festen Krystallen keinen Erfolg. — *p*-Anisol-*p*-azophenyloleat,  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ , gelbe Krystalle (aus Methylalkohol), F. I  $64^\circ$ , F. II  $52-55^\circ$ , enantiotrop u. monotrop kr.-fl. — *p*-Phenetol-*p*-azophenyloleat,  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ , gelbe Krystalle (aus A.), F. I  $79^\circ$ , F. II  $53$  bis  $55^\circ$ , enantiotrop u. monotrop kr.-fl. Die kr.-fl. Phasen beider Oleate richten sich leicht einachsig positiv doppelbrechend auf. Die festen Phasen krystallisieren aus den kr.-fl. Formen in Sphärolithen, die im konvergenten Licht keine Aufrichtungserscheinungen zeigen. Durch Druck in dünner Schicht ist das Präparat nach dem Erstarren unter  $\pm$ -Nikols in seiner Grundmasse dunkel, im konvergenten Licht zeigen die dunklen Stellen ein deutliches, stark zweiachsig verzerrtes Aehsenkreuz opt. positiven Charakters. — *p*-Anisol-*p*-azophenyleaidinat,  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ , gelbe glänzende Blättchen (aus Methylalkohol), F.  $76^\circ$ , schwach monotrop kr.-fl. In sehr dünner Schicht, besonders leicht bei Druck, schwach doppelbrechende Lamellen u. ein stark zweiachsig verzerrtes, positives Aehsenkreuz, in dickeren Schichten Sphärolithe. Die kr.-fl. Phase tritt nur an kleinen Tropfen in Erscheinung. — *p*-Phenetol-*p*-azophenyleaidinat,  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ , goldgelbe Blättchen (aus A.), F.  $73,5^\circ$ ; es gibt 2 monotrope kr.-fl. Phasen, beim Erkalten der Schmelze unter dem Konoskop einachsig aufgerichtet. Beim Übergang der zweiten kr.-fl. Phase zur kr.-festen M. verschwindet das unverzerrte Aehsenbild, indessen bleibt an dünnen Stellen der kr.-festen Schicht ein weniger deutliches, verzerrtes, positives Aehsenkreuz sichtbar. Die kr.-feste Form vermag sich stellenweise freiwillig, leichter unter Druck, aufzurichten. — *Diamisoyläthylenbishydrochinon*,  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4\cdot\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ , stark doppelbrechende Sphärolithe, zweiachsig; nicht einachsig aufgerichtet im kr.-festen Zustand, enantiotrop kr.-fl., F. I  $240^\circ$ , F. II  $169^\circ$ . — *Diacetyläthylenbishydrochinon*, F.  $138^\circ$ , opt. positiv, keine einachsige Aufrichtung, nicht kr.-fl. Die Angabe in der „Chem. Krystallographie der Fl.“, S. 72, daß Mischungen des Dibenzozats u. Diacetats des Äthylenbishydrochinons kr.-fl. werden, beruht auf einem Irrtum. (Ztschr. physikal. Chem. 129 [1927]. 435—74. Halle, Chem. Inst.)

HILLGER.

Otto Blüh, *Die Hydratation*. Sammelreferat. (Protoplasma 3 [1927]. 81—116. Berlin-Dahlem.)

LOHMANN.

F. Wratschko, *Über „Volumanpassung“ in Lösungen*. Vf. behandelt den Einfluß des Lösungsm. auf das Vol. des gel. Stoffes. Ein in verschiedenen Konz. des



gleichen Lösungsm. gel. Stoff zeigt für die verschiedenen Konzentrationsstufen Unterschiede im spezif. Gew. So beträgt z. B. D. der trockenen Gerbsäure in 40%ig. A. in 10%ig. Lsg. = 1,3476, in 15%ig. Lsg. = 1,3589, in 20%ig. Lsg. = 1,3696. Die Differenzen der berechneten DD. geben ein Maß für die Volumkontraktion. — Handelt es sich um Lsgg. mit gleichen Lösungskonz. in verschiedenen Lösungsm., so entsteht nicht Volumkontraktion sondern Volumanpassung, worunter Vf. die Volumänderung eines Stoffes in Lsgg., die durch die chem. Natur des Lösungsm. bedingt ist, versteht. Gerbsäure in 15%ig. Lsg. hat in W. D. 1,4373, in 30%ig. A. D. 1,3717, in 60%ig. A. D. 1,3611, in 90%ig. A. D. 1,3260. Auch beim Vergleich der DD. verschiedener Stoffe in fester Form u. in wss. Lsgg. zeigt sich große Differenz, z. B. D. von festem NaCl 2,10, in 10%ig. Lsg. D. 1,7335. Auch bei Tinkturen sind Volumkontraktion u. Volumanpassung zu unterscheiden u. wurden für einige Beispiele in Tabellen zahlenmäßig festgelegt. Auf Grund der Volumunters. wurden neue Formeln für Tinkturen aufgestellt. Graph. Darst. der Volumanpassung in Lsgg. von Tinctura Chinae, Tinctura Aloes, Tinctura Gallarum, Gerbsäure u. Saccharose. (Pharmaz. Presse 32 [1927]. 355—58. 399—402.)

L. JOSEPHY.

**Herbert S. Harned**, *Die thermodynamischen Eigenschaften einiger konzentrierter Salzlösungen*. Vf. gibt eine Gegenüberstellung des thermodynam. Verh. von starken Säuren in homoanion. Salzlsgg. u. von starken Basen in homokation. Salzlsgg. Es werden die Methoden u. Ergebnisse der Best. des Ionenaktivitätsprod. u. der Dissoziation des  $H_2O$  diskutiert (vgl. HARNED u. JAMES, C. 1927. I. 228), u. es wird eine thermodynam. Definition der „individuellen Ionenaktivitäten“ gegeben; die Methoden zur Ermittlung der „individuellen Ionenaktivitätskoeffizienten“ einfacher Elektrolyte u. Gemische werden diskutiert. (Trans. Faraday Soc. 23 [1927]. 462—70. Phila. delphia, Univ. of Pennsylvania.)

LESZYNSKI.

**E. Kordes**, *Die eutektische Gefrierpunktserniedrigung in binären Gemischen*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1927. II. 8.) An Stelle der früher veröffentlichten Gleichungen (I. c.) werden einfachere Beziehungen zwischen der eutekt. Temp. u. den FF. der Komponenten in binären Systemen angegeben; desgleichen auch für die Abhängigkeit der eutekt. Konz. vom Quotienten aus den beiden FF., hieraus wird die allgemeine gültige, von der Art der Stoffe (s. Tabelle im Original) unabhängige Gleichung

$$\frac{T_b - T_e}{T_b} : \frac{T_a - T_e}{T_a} = \frac{a}{b}$$

abgeleitet, in der  $T_a$  u.  $T_b$  die FF. der reinen Komponenten,  $T_e$  die eutekt. Temp.,  $a$  u.  $b$  die im Eutektikum vorhandenen Konz. in Mol.-% bedeuten. — Die Unters. von Systemen je zweier metall. Elemente ergibt, daß diese eine noch größere relative eutekt. Gefrierpunktserniedrigung geben als die entsprechenden Systeme aus 2 nicht assoziierenden binären Elektrolyten. (In Mitt. I. sind die metall. Systeme irrtümlicherweise unter die Mol.-Verbb. eingeordnet worden.) — Die eutekt. Gefrierpunktserniedrigung wird von der jeweiligen Temp. des Beginns des Platzwechsels der Atome im Krystallgitter bestimmt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 167 [1927]. 97 bis 112. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Silicatiforsch.)

EISNER.

**A. Balandin**, *Oxydation und Katalyse nach den Arbeiten von Moureu*. Zusammenfassende Übersicht. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyslennosti.] 4 [1927]. 637—41.)

BIKERMAN.

**Harry Medforth Dawson** und **William Lowson**, *Säure- und Salzwirkungen bei katalytischen Reaktionen*. XI. *Die Hydrolyse von Äthylacetat und die katalytische Kettenlinie*. (X. vgl. C. 1927. II. 2533.) Es wird die Anfangsgeschwindigkeit der Hydrolyse von Äthylacetat bei 25° in Ggw. von Acetatpuffern 0,1-n. Essigsäure + x-n. Na-Acetat bestimmt. Mit steigendem Salzgeh. fällt die Geschwindigkeit zuerst zu einem Minimum u. nimmt dann als lineare Funktion von x zu. Die beobachteten Geschwindigkeiten entsprechen der Annahme, daß die Katalyse von der vereinigten Wrkg. der  $H^+$ ,  $CH_3 \cdot COO^-$  u.  $OH^-$ -Ionen u. der undissoziierten Säuremoll. herrührt:  $v = k_h [H^+] + k_a [A^-] + k_{OH} [OH^-] + k_m [HA] \cdot k_m = 14,5 \times 10^{-7}$ ;  $k_a = 2,0 \times 10^{-7}$ ;  $k_{OH} = 6,5$ ;  $k_h = 6,1 \times 10^{-3}$ . Der Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit u. der  $pH$  läßt sich mit großer Annäherung durch eine Kettenlinie darstellen mit dem Minimum ( $pH$ ) = 5,07,  $v = 2,48 \times 10^{-7}$ . Der Hauptunterschied mit der Aceton-J<sub>2</sub>-Rk. besteht darin, daß bei letzterer die Quotienten  $k_m/k_h$ ,  $k_a/k_h$  u.  $k_{OH}/k_h$  viel größer sind, während  $k_{OH}/k_a$  kleiner ist. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2444—51. Leeds, Univ.)

KRÜGER.



Charles Gilpin Cook, *New type questions in chemistry*. New York: Globe B'k. Co. 1927. (112 S.) 12°. Lw. 80 c.

Hugo Kauffmann, *Allgemeine und physikalische Chemie*. Tl. 1. Berlin: W. de Gruyter & Co. 1927. kl. 8°. = Sammlung Göschen. 71. 4. Aufl. (153 S.) Lw. M. 1.50.

Nevil Vincent Sidgwick, *The Electronic theory of valency*. London: Oxford Univ. Pr. 1927. (322 S.) 8°. 15 s. net.

### A<sub>1</sub>. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

A. Smits, *Umwandlung von Elementen*. (Vgl. C. 1926. I. 824. II. 158.) Nach mehreren vergeblichen Verss. mit verschiedenen Lampenkonstruktionen, Hg spektroskop. in elektr. beindrucktem Pb nachzuweisen, gelang es Vf., Hg nachzuweisen, wenn die Funkenmethode mit Pb-Elektroden bei 160 000 V u. 10—20 mAmp. in CS<sub>2</sub> als Dielektrikum angewandt wurde. In 30 g eines Gemisches von dispergiertem Pb u. Kohle wurden nach der Behandlung 0,1—0,2 mg Hg gefunden. In analogen Verss. mit Pt-Elektroden statt Pb-Elektroden wurde in 2 Fällen kein Hg, im 3. Fall, wo frisches CS<sub>2</sub> angewandt worden war, etwas Hg gefunden, aber nicht soviel wie mit Pb-Elektroden. Weitere Verss. mit Pt-Elektroden fielen wieder negativ aus. Daraus ergab sich als Reinigungsmethode für CS<sub>2</sub> die Funkenentladung mit Pt-Elektroden, die nach 1½ Stdn. völlig Hg-freies CS<sub>2</sub> lieferte. Da Verss. mit Pb-Elektroden u. derart gereinigtem CS<sub>2</sub> ebenfalls negativ ausfielen, neigt Vf. zu der Ansicht, daß auch in den ersten Verss. das Hg wenigstens teilweise, wenn nicht ganz aus dem CS<sub>2</sub> stamme. (Nature 120 [1927]. 475—76. Amsterdam, Univ.) E. JOSEPHY.

A. Sommerfeld, *Zur Elektronentheorie der Metalle*. Ausgehend von der FERMI'schen Statistik entwickelt Vf. auf Grund der PAULI'schen Darlegung, daß das Elektronengas schon bei gewöhnlicher Temp. völlig entartet ist, eine Elektronentheorie der Metalle. In dieser Theorie verschwindet die Schwierigkeit, daß, wie die klass. Theorie fordert, die Elektronen einen merklichen Beitrag zur spezif. Wärme liefern müssen, was mit der Beobachtung im Widerspruch steht. Denn da das Elektronengas entartet ist, wird seine innere Energie in erster Näherung unabhängig von der Temp., seine spezif. Wärme ist also gleich Null. In 2. Näherung ergibt sich für Zimmertemp. u. pro Mol. des Metalls, daß die spezif. Wärme nur etwa  $R/100$  ( $R$  = Gaskonstante) beträgt, was mit den Beobachtungen vereinbar ist. Die Vorstellung des Elektronengases im Metall wird auf die elektr. u. therm. Leitung angewandt. Für das WIEDEMANN-FRANZ'sche Gesetz liefert die Statistik für das entartete Gas den Zahlenfaktor  $\pi^2/3$ , der sich den Beobachtungen besser anschließt als der DRUDE'sche Faktor. Bei der Anwendung der Theorie auf Kontaktpotentiale u. die VOLTASche Spannungsreihe ergeben sich die Werte in richtiger Größenordnung, aber mit umgekehrtem Vorzeichen. Die Theorie gestattet auch eine Berechnung der Austrittsarbeit eines Elektrons ins Vakuum. Der Größenordnung nach werden nach der neuen Statistik auch die Werte für den Thomseffekt, den Peltiereffekt u. die Thermokraft richtig wiedergegeben, während sich nach der klass. Theorie größere Abweichungen von den Beobachtungen ergeben. — Die Betrachtungen sind gekennzeichnet durch die Abwesenheit jeder besonderen Hypothese über die Wechselwrg. zwischen den Elektronen u. den Metallatomresten. (Naturwiss. 15 [1927]. 825—32. München.) E. JOSEPHY.

Donald H. Loughridge, *Die Richtung der Photoelektronenemission*. Es werden die Bahnen der Photoelektronen in einer WILSON-Kammer, durch welche ein monochromat. MoK <sub>$\alpha$</sub> -Röntgenstrahl schießt, mit einer Stereoskopkamera aufgenommen. Es wird die Richtung der Photoelektronen von Wasserstoff, Luft u. Argon auf diesem Wege untersucht. Im ganzen werden dabei 445 Bahnen, von denen 231 im Argon, 123 in Luft u. 91 in Wasserstoff verlaufen, untersucht. Die Ergebnisse werden in Kurven aufgenommen u. dabei gefunden, daß bestimmte Winkel besonders starke Frequenzen haben. Alle drei Kurven zeigen bei 70°, bezogen auf den einfallenden Röntgenstrahl, ein Maximum, d. h. einen bevorzugten Winkel für die Photoelektronen. Das Maximum ist im Falle des Wasserstoffs etwas schärfer als bei den anderen Gasen. Die Ergebnisse zeigen einen Wert für den Winkel der Vorzugsrichtung, der kleiner ist als der von BOTHE u. AUGER gefundene. (Physical Rev. [2] 30 [1927]. 488—93. California Inst.) BENJAMIN.

W. J. Jackson, *Sekundäremission des Molybdäns infolge Beschießung durch stark beschleunigte Ionen der Alkalimetalle*. Fortsetzung der C. 1926. II. 2767 referierten Unters. Die Arbeit wird nun ausgedehnt auf die Ionen des Na, Rb u. Cs. Die hierfür verwandte Apparatur ist die gleiche wie in der obigen Arbeit. Die benutzten Ionen



werden mit der Eisenkatalysatormasse nach KUNSMAN hergestellt. Die Ionen treten hier alle einfach positiv geladen auf. Das Na<sup>+</sup>-Ion zeigt bei den Verss. eine Reflektion des positiven Ions bis zu 3 oder 4% unabhängig von der Beschleunigung des stoßenden Ions u. bei 1000 V eine Elektronenemission von ca. 2%. Die Verss. mit Rb-Ionen zeigen eine Reflektion der Ionen kleiner, als 2% u. innerhalb der Fehlergrenze keine Elektronenemission. Cs<sup>+</sup> gibt bei 1000 V eine Sekundäremission von ca. 9%. Durch die Verss. ist gezeigt, daß, wenn eine Oberfläche unter diesen Bedingungen zur Sekundäremission fähig ist, die Ausbeute an Sekundäremission eine Funktion der Beschleunigung der stoßenden Ionen ist. (Physical Rev. [2] 30 [1927]. 473—78. Princeton, Univ.) BENJ.

**C. Davisson** und **L. H. Germer**, *Eine Bemerkung zur thermionischen Arbeitsfunktion von Wolfram*. (Vgl. DUSHMAN u. andere, C. 1925. I. 2529.) Vff. bringen bei ihren früher (C. 1923. III. 1376) gegebenen Messungen eine Korrektur der Spannungs-konstanten für den SCHOTTKY-Effekt an u. erhalten mit einer Spannungs-konstanten 4,82 V für das Voltäquivalent der Arbeitsfunktion von W bei 2270° absol. 4,91 V wie früher. Die Leitungselektronen im Draht besitzen also keine n. therm. Energien. (Physical Rev. [2] 30 [1927]. 634—38. New York.) R. K. MÜLLER.

**Henry A. Barton**, *Die Ionisation von Chlorwasserstoff durch Elektronenstoß*. Die Prodd. der Ionisation von HCl am glühenden W-Draht mit Spannungen bis 75 V wurden massenspektroph. untersucht. Zunächst wurden gefunden H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub><sup>+</sup>, (H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup>, (HCl)<sup>+</sup> u. Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>, letzteres nur bei Drucken über ca. 0,01 mm. In der Hauptsache bilden sich (HCl)<sup>+</sup> u. H<sub>2</sub><sup>+</sup>; das Entstehen von molekularem H<sub>2</sub> wurde auch aus der Druckerhöhung bestätigt. Mit einer besonders konstruierten Form des Massenspektrographen wurde eine genauere Analyse vorgenommen, bei der sich (HCl<sup>37</sup>)<sup>+</sup> u. (HCl<sup>35</sup>)<sup>+</sup>, sowie (Cl<sup>37</sup>)<sup>+</sup> u. (Cl<sup>35</sup>)<sup>+</sup> etwa im Verhältnis 1:3 deutlich unterscheiden ließen. Im Verlaufe längerer Evakuierung gingen Cl<sup>+</sup> u. die H-Ionen ebenso wie (H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup> gegenüber den (HCl)<sup>+</sup> zurück u. waren nach völligem Verschwinden des Wasserdampfes nicht mehr nachweisbar. Von negativen Ionen wurde hauptsächlich Cl<sup>-</sup> gefunden, das schon mit Stößen unter 3 V auftrat. Der Bldg. von (HCl)<sup>+</sup> entsprach eine Spannung von 13,3 ± 1,5 V, der von H<sup>+</sup> eine solche von 16 ± 1,5 V. Es findet also beim Elektronenstoß nicht der Prozeß HCl + W = H<sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup> statt, sondern Molekülionenbildg.: HCl + W = (HCl)<sup>+</sup> + e (dann weiter e + HCl → H + Cl<sup>-</sup>, 2 H → H<sub>2</sub>, da neben den Cl<sup>-</sup> keine H<sup>+</sup> gefunden wurden); völlig in Übereinstimmung mit früheren Befunden an anderen Moll., d. h. die stoßenden Elektronen sind infolge ihrer geringen M. nicht instande, die Bewegung des Kernes merklich zu ändern, sondern nur die der getroffenen Elektronen. (Physical Rev. [2] 30 [1927]. 614—33. Princeton u. HARVARD Univ.) R. K. MÜLLER.

**H. B. Wahlin**, *Kritische Potentiale von Kupfer durch Elektronenstoß*. Vf. beschreibt eine Elektronenstoßmethode, mit der die krit. Potentiale der verschiedenen Atomzustände des Cu bestimmt wurden. Die gemessenen Werte stimmen mit den von SOMMERFELD aus spektroskop. Daten berechneten gut überein. (Nature 120 [1927]. 585. Madison [Wisc.], Univ.) E. JOSEPHY.

**Aristid Grosse**, *Die Isolierung des Protactiniums (Element 91)*. (Nature 120 [1927]. 621. — C. 1927. II. 2272.) E. JOSEPHY.

**C. Chamié**, *Über die Existenz von Atomgruppen von Radioelementen in sauren Lösungen und auf mit Emanation aktivierten Oberflächen*. (Vgl. C. 1927. II. 2148.) Man erhält auf der photograph. Platte „Sterne“, d. h. aus einem Punkt ausgehende Spuren mehrerer Strahlen, auch bei Verwendung von anderen radioaktiven Substanzen u. unter anderen Bedingungen: 1. Man bedeckt die Platte mit Glimmer u. läßt eine saure Lsg. von Po oder vom akt. Nd. des Th auf dem Glimmer eintrocknen. 2. Man gießt auf die mit Vaseline oder Glimmer geschützte Platte eine saure Lsg. von Po. 3. Man setzt ein Glimmerplättchen der Einw. der Th-Emanation aus u. bringt das aktivierte Plättchen mit einer photograph. Platte in Berührung. — Da aus einem Punkt mehrere Strahlen ausgehen, so müssen in diesem Punkt mehrere radioakt. Atome beisammen sein. Es existieren also Atomgruppen in sauren Lsgg. ebenso wie in Hg (vgl. I. c.) (Compt. rend. Acad. Sciences 185 [1927]. 770—72.) BIKERMAN.

**Karl Prziham**, *Über die Verfärbung des gepreßten Steinsalzes*. (Vgl. die früheren Arbeiten des Vf. u. von M. BELAR, C. 1924. I. 1479. II. 588. 1927. I. 1793. 1754. II. 1807.) Einseitig schwach gepreßtes Steinsalz verfärbt sich unter Becquerelstrahlung rascher gelb als ungepreßtes, die Färbung ist aber labiler. Einseitig stark gepreßtes Steinsalz (über 400 kg pro qcm) färbt sich bei der Bestrahlung grünlichgelb bis schwarz u. wird dann bei Belichtung mit Tageslicht blau. Die Reihenfolge von Druck u. Be-



strahlung ist für die Blaufärbung gleichgültig. Bei Drucken über 5000 kg pro qcm nimmt die Verfärbbarkeit insbesondere die Fähigkeit blau zu werden, wieder ab. Mäßiges Erhitzen vor der Belichtung, intensive Belichtung oder schwache Bestrahlung ergeben mehr violette Töne. Erhitzung auf etwa 200° hebt die Druckwrkg. auf. Partiiell gepreßte Krystalle lassen nach Bestrahlung u. Belichtung durch den Farbunterschied die Gebiete verschieden starker Beanspruchung deutlich erkennen, die durch Rhombendodekaedergleitflächen voneinander getrennt sind. Bestrahlte Krystalle leuchten beim plötzlichen Pressen hell auf. Gepreßte Stellen zeigen nach der Bestrahlung bedeutend verstärkte Thermolumineszenz u. Radiophotolumineszenz, nach der Bestrahlung gepreßte verringerte Radiophotolumineszenz u. eine anfangs schwächere, bei starkem Erhitzen stärkere Thermolumineszenz als ungepreßte. Die Erscheinungen lassen sich ungezwungen durch die früher gemachten Annahmen erklären, daß gestörte Stellen des Gitters für die Verfärbung in Betracht kommen u. daß die gelbe Farbe von Natriumatomen herrührt, die irgendwie stärker durch das Gitter beeinflußt sind, die blauviolette von Na-Atomen, Moll. oder Komplexe, die ganz oder nahezu vom Gittereinfluß befreit sind. Schließlich wird erörtert, welche Umstände dafür sprechen, daß das natürliche Blausalz einer die Blaufärbung erklärenden Druckwrkg. ausgesetzt war, die in einigen Fällen, wie dem violetten Halleiner Fasersalz, als sichergestellt zu betrachten ist. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. IIa. 136 [1927]. 43—56. Wien, Inst. f. Ra-Forschung.)

PHILIPP.

**Robert Frisch.** *Über die Wirkung von langsamen Kathodenstrahlen auf Steinsalz.* (Vgl. vorst. Ref.) Mit Rücksicht auf die theoret. Überlegungen von K. PRZIBRAM u. M. BELAR (C. 1924. II. 588) beabsichtigt Vf. die Unters. der Frage, ob es mit langsamen Elektronen möglich ist, Steinsalz zu verfärben, u. bei welcher durchlaufenen Spannung die untere Geschwindigkeitsgrenze liegt. Bei der zunächst angestellten Wiederholung der GOLDSTEINischen Verss. (Physikal. Ztschr. 3. 149. [1902]) mit raschen Kathodenstrahlen (10000—30000 Volt) wurde eine erhöhte Leitfähigkeit der verfärbten Steinsalzstücke festgestellt. Bei den Verss. mit langsamen Kathodenstrahlen wurden Glühkathoden verschiedenster Art verwandt, Verfärbungen jedoch nicht erhalten. Hingegen konnte Kathodofluoreszenz bis 30 Volt, Kathodothermolumineszenz bis 10 Volt verfolgt werden. Bei den Verss. mit langsamen Kathodenstrahlen erwies sich ein Metallnd. als störend, der aus zerstäubtem Kathodenmaterial bestand. Er trat immer an der Stelle des Auftreffens der Elektronen auf, auch wenn diese magnet. abgelenkt wurden. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. Abt. IIa. 136 [1927]. 57—64. Wien, Inst. f. Ra-Forschung.)

PHILIPP.

**Berta Zekert.** *Zur Verfärbung des Steinsalzes und des Kunzits durch Becquerelstrahlen.* (Vgl. vorst. Ref.) Es werden die Resultate quantitativer, experimenteller Unterss. der Verfärbung durch  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Strahlen u. der Entfärbung im Dunkeln dargelegt. Die bei verschiedenen Temp. angestellten Entfärbungsverss. am Steinsalz u. Kunzit gelten vor allem einer Best. der Abhängigkeit der Dunkelkr. von der Temp. Sie ergeben, daß die Konstante  $\delta$  der Entfärbungsgeschwindigkeit der labilsten Zentren bei beiden Mineralien das VANT' HOFFsche Gesetz der Reaktionsgeschwindigkeit  $\ln \delta = -C/T + B$  befolgt, u. daß einer Temperatursteigerung von 20 auf 30° ein Anwachsen des  $\delta$  beim Steinsalz für 440  $m\mu$  auf das 1,73-fache, für 480  $m\mu$  auf das 1,75-fache, u. beim Kunzit für 670  $m\mu$  auf das 1,66-fache entspricht. Außerdem konnte beim Steinsalz schon weit unterhalb 200° u. bei Strahlendosen, die zum Blauanschlag noch lange nicht ausreichen, eine photometr. nachweisbare irreversible Zunahme der Absorption in den längeren Wellen, beim Kunzit ein deutlich sichtbarer Farbumschlag von Grün in Rot festgestellt werden. Diese Erscheinungen werden durch eine parallel mit der Ausheizung laufende Umwandlung der Farbzentren gedeutet. Es wird auch auf die Analogie hingewiesen, die sich in dem Verh. der braunen u. blauen Zentren des Steinsalzes u. der grünen u. roten des Kunzits bemerkbar machte. Hierauf folgen die Ergebnisse von Verfärbungsverss., die am Steinsalz bei verschiedenen Temp. ausgeführt wurden. In Übereinstimmung mit den bisher gewonnenen Erfahrungen u. mit PRZIBRAMS Theorie (C. 1927. I. 1793) lassen sich die Anstiege der Verfärbungskurven nicht durch eine Zentrenart, wohl aber durch die Annahme mehrerer verschieden stabiler Zentrenarten erklären u. werden die Sättwerte, die sehr stark von der Temp. abhängen, viel früher erreicht als bei Zimmertemp. Verfärbungsverss. an einem kaliforn. Kunzit bestätigten den schon von BELAR (C. 1924. I. 1479) beobachteten zweistufigen Anstieg der Absorption, der sich nach PRZIBRAM in befriedigender Weise durch eine Übereinanderlagerung einer stabilen u. einer labilen Zentrenart, die



durch die Strahlung auch zerstört wird, erklären läßt. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. Abt. IIa. 136 [1927]. 337—55. Wien, Inst. f. Ra-Forschung.) PHILIPP.

P. H. van Cittert und H. C. Burger, *Wahre und scheinbare Breite von Spektrallinien*. (Physica 7. 149—56. — C. 1927. II. 1435.) K. WOLF.

R. W. Wood und A. L. Loomis, *Spektren von Hochfrequenzentladungen in Hochvakuumröhren*. Sorgfältig gereinigte, mit der Holweckpumpe evakuierte Röhren mit Elektroden aus Sn-Folie wurden mit Wechselstrom mit 3 m Wellenlänge angeregt. Das blaue Wasserstoffspektrum trat auf, das aber, wenn die Pumpe eingeschaltet blieb, bald verschwand u. durch die olivgrüne, für den Sauerstoff charakterist. Entladung ersetzt wurde, während die Röhrenwände rubinrot phosphoreszierten. Außer den Linien des Sauerstoffs enthielt das Spektrum noch C-Linien, die bei längerer Pumparbeit allein zurück blieben. Die Phosphoreszenz scheint mit dem Vorhandensein positiver Sauerstoffionen verknüpft zu sein, aber der Mechanismus ihrer Entstehung ist noch nicht aufgeklärt. (Nature 120 [1927]. 510. New York.) E. JOSEPHY.

R. A. Millikan und I. S. Bowen, *Spektrale Beziehungen von Linien aus Atomen der ersten Reihe des periodischen Systems*. Die früher (vgl. z. B. C. 1927. II. 1542) aufgestellten Spektrenregeln werden zusammengefaßt u. ihre Anwendungen an 1- bis 7-Elektronensystemen im einzelnen gezeigt. Es werden neue Berechnungen der Ionisierungspotentiale der Elemente der ersten Reihe mitgeteilt:

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
I.	5,371	9,50	8,34	11,3	14,494	13,565	16,9	21,482
II.		18,141	24,2	24,289	29,56	34,999	32,3	
III.			37,786	45,5	47,2	54,8		
IV.				64,23		77,0		

(Philos. Magazine [7] 4 [1927]. 561—80. Pasadena, Calif. Inst. of Techn.) R. K. MÜ.

I. S. Bowen, *Der Ursprung des Nebelspektrums*. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß die Nebellinien von stark ionisiertem Sauerstoff u. Stickstoff O<sub>II</sub>, O<sub>III</sub>, N<sub>II</sub> u. N<sub>III</sub> herrühren. (Nature 120 [1927]. 473. California Inst. of Technol.) E. JOSEPHY.

P. K. Kichlu, *Das Spektrum des ionisierten Kryptons*. Vf. hat die Linien des ionisierten Kr in 3 Gruppen klassifiziert. (Nature 120 [1927]. 549. Patna [Ind.], Science Coll.) E. JOSEPHY.

Y. Sugiura, *Anwendung der Schroedingerschen Wellenfunktionen auf die Berechnung der Übergangsmöglichkeiten für die Prinzipalserie des Natriums*. Im Anschluß an Näherungsrechnungen von KRAMERS (Ztschr. Physik 39 [1926]. 828) versucht Vf. unter Anwendung der Theorie der Wellenfunktionen von SCHROEDINGER die Übergangsmöglichkeiten für die Prinzipalserie des opt. Na-Spektrums zu berechnen. Dazu werden zuerst das Zentralfeld u. die Eigenfunktionen der 3<sub>1</sub>-, 3<sub>2</sub>- u. 4<sub>3</sub>-Zustände des Na-Atoms berechnet u. daraus die Übergangsmöglichkeiten u. die Zahl der Streuelektroden. Vom ersten bis zu den höheren Gliedern der Prinzipalserie fällt die Zahl der Streuelektroden rasch ab, ihre Summe ist nahe gleich 1 übereinstimmend mit experimentellen Befunden von MINKOWSKI (C. 1926. II. 1243). (Philos. Magazine [7] 4 [1927]. 495—504. Kopenhagen, Inst. f. teor. Fisik.) R. K. MÜLLER.

Lord Rayleigh, *Serien von Emissions- und Absorptionsbanden im Quecksilberspektrum*. (Vgl. C. 1927. II. 1236.) Im weniger brechbaren Gebiet (3000—2600 Å) werden 42 Emissionsbanden (anfänglicher Abstand 250 cm<sup>-1</sup>, extrapoliertes Konvergenzpunkt nahe der Resonanzlinie 2537 Å) u. 48 Absorptionsbanden (anfänglicher Abstand 148 cm<sup>-1</sup>, Konvergenzpunkt ca. 2645 Å) beobachtet; die Emissions- u. Absorptionsbanden sind diffus u. symmetr. Beide Bandensysteme fallen für ca. 7 Banden um 2715 Å zusammen, an der langwelligen Seite sind jedoch die Absorptionsbanden dichter als die Emissionsbanden, an der kurzwelligen Seite ist das Umgekehrte der Fall. Im stärker brechbaren Gebiet (2350—2290 Å) wurde beobachtet: I. eine Serie von symmetr. Emissionsbanden, ohne Köpfe, die nur für eine kurze Entfernung von 2345 Å aufgelöst wurden u. die in ein scheinbar kontinuierliches, genau bei der verbotenen Linie 2270 Å endendes Spektrum übergehen; Abstand ca. 70 cm<sup>-1</sup>; II. eine Serie von 4 Banden in der Absorption (2341—46, 2337, 2333 u. 2330 Å), die nahezu das Gegenstück zu den ersten 4 Emissionsbanden (I), (2345, 2338, 2334 u. 2330 Å) bilden; III. eine Serie von 48 feineren, z. T. den Banden (II) überlagerten Absorptionsbanden vom n. Typus, bis 2297 Å gemessen; der Abstand ist für die ersten 20 beobachteten Intervalle nahezu konstant (ca. 18 cm<sup>-1</sup>) u. nimmt dann ab; Konvergenzpunkt ca. 2264 Å; dieser Punkt entspricht einer Dissoziation in ein neutrales u. ein zum 1<sup>3</sup>P<sub>2</sub>-Zustand angeregtes Atom. Die Emissionsbanden



des stärker brechbaren Systems scheinen mit der verbotenen Linie  $1^4S_0-^3P_2$ , 2270 Å in Beziehung zu stehen. (Proceed. Roy. Soc., London, Serie A. 116 [1927]. 702 bis 719.) KRÜGER.

**I. B. Green und R. A. Loring**, *Die Spektren von Zinn und ihre Zeemaneffekte*. (Vgl. C. 1927. II. 1543. 1785.) Die Spektren von Sn I (neutral), Sn II u. Sn III werden nach ihren Zeemaneffekten klassifiziert. Das Sn I-Spektrum hat 5 tiefere Niveaus:  $^3P_{012}$ ,  $^1D_2'$  u.  $^1S_0'$ , entsprechend der Konfiguration  $5_25_2$ , ferner 4 Niveaus aus  $5_26_1$  mit  $^3P_{012}$  u.  $^1P_1'$  u. 12 Terms aus  $5_25_3$ , von denen  $^3D_1$  u.  $^3F_2$  sicher,  $^3D_2$  u.  $^3F_2'$  wahrscheinlich u. die anderen unsicher sind. Die Summe der  $g$ -Werte ist konstant. Die Ionisierungsspannung wird für Sn I zu  $7,37 \pm 0,5$  V berechnet, die Resonanzspannung zu 4,30 V. Das Sn II-Spektrum ist ein Dublettspektrum mit einer Prinzipal-Dublettdifferenz  $4253 \text{ cm}^{-1}$ . Es werden alle Serien von der scharfen bis zur Fundamentalserie gegeben u. abnorme Linien aus der Konfiguration  $5_15_2$ . Das Sn II-Spektrum wird mit dem In I-Spektrum verglichen. Das Ionisierungspotential für Sn II wird auf 14,5 V, das Resonanzpotential auf 6,5 V geschätzt. Das Sn III-Spektrum besteht aus Triplets u. Singulets wie bei Cd I. Es werden mehrere Serien gegeben u. eine charakterist.  $PP'$ -Kombination im äußersten Ultraviolett. Die Ionisierungsspannung für Sn III ergibt sich zu 30 V, die Resonanzspannung zu 6,81 V. Es werden aus den Ergebnissen Schlüsse gezogen für die Klassifizierung von Ge II- u. In II-Spektren. (Physical Rev. [2] 30 [1927]. 574—91. JEFFERSON Physic. Lab. HARVARD-UNIV.) R. K. MÜLLER.

**Jacob Papish und F. E. Agel**, *Mischgelb*. Eine Komposition aus einer 2 cm dicken Zelle mit  $\text{NdCl}_3$ -Lsg. (4 g  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  auf 100 ccm) u. einer 3 cm dicken Zelle mit gesätt.  $\text{KCrO}_7$ -Lsg. erscheint in der Durchsicht ausgesprochen gelb u. absorbiert das spektrale Gelb. Gemische von alkal. Lackmuslg. u.  $\text{KCrO}_7$ -Lsg., die hinreichend konz. sind, um das spektrale Gelb zu absorbieren, sind deutlich rot, u. wenn sie so lange verd. werden, bis sie in der Durchsicht gelb erscheinen, lassen sie das spektrale Gelb durch. (Journ. physical Chem. 31 [1927]. 1746—47. CORNELL UNIV.) KRÜGER.

**P. Vaillant**, *Absorption von Erythrosinlösungen in der Nähe und in einigem Abstand vom Absorptionsmaximum*. (Journ. Physique Radium [6] 8. 391—96. — C. 1927. II. 546. 2534.) BIKERMAN.

**Edmond Vellinger**, *Über das Drehungsvermögen von Weinsäure*. Die Kritik von LONGCHAMBOU (C. 1927. I. 1148) an den Ergebnissen des VI. wird widerlegt mit dem Hinweis, daß man zur Feststellung der Grenze des Rotationsvermögens der Weinsäure Konz. wählen muß mit einem  $\text{pH}$  5—6 u. daß auch besonders lange Polarisationsrohre die Messung des Rotationsvermögens sehr verdünnter Lsgg. nicht möglich machen. (Compt. rend. Acad. Sciences 184 [1927]. 1010—12.) HAMBURGER.

**Alexander Smakula**, *Einige Absorptionsspektren von Alkalihalogenidphosphoren mit Silber und Kupfer als wirksamen Metallen*. (Vgl. HILSCH, C. 1927. II. 2648.) In Chlorid u. Bromiden des Na u. K wurden nach Zusatz von Ag- u. Cu-Ionen folgende, zur Phosphoreszenzerrregung führende selektiven Absorptionsbanden gemessen:  $\text{NaCl} + \text{Ag}$   $\lambda = 210 \text{ m}\mu$ ,  $\text{NaBr} + \text{Ag}$   $\lambda = 219 \text{ m}\mu$ ,  $\text{NaCl} + \text{Cu}$   $\lambda = 255 \text{ m}\mu$ ,  $\text{NaBr} + \text{Cu}$   $\lambda = 259 \text{ m}\mu$ ,  $\text{KCl} + \text{Cu}$   $\lambda = 265 \text{ m}\mu$ ,  $\text{KBr} + \text{Cu}$   $\lambda = 265 \text{ m}\mu$ . Die mit Ag-Ionen herstellbaren Absorptionsbanden heben sich in KCl nur noch schlecht, in KBr prakt. nicht mehr erkennbar von einer kontinuierlich zu kurzen Wellen ansteigenden Absorption ab. Außerdem wurden noch die Absorptionsspektren folgender Kristalle gemessen: reines NaBr; reines KJ; 99% KCl + 1% KJ; NaCl mit dem fremden Anion  $\text{NO}_3$ ; 85% NaCl + 15% AgCl; Mischkristalle aus AgBr u. KBr. Die Messungen ergeben, daß reines kristallin. AgCl bzw. AgBr erst unterhalb 250 bzw. 260  $\text{m}\mu$  zu absorbieren beginnt. Das  $\text{NO}_3$ -Anion erzeugt 2 charakterist. Absorptionsbanden, die nicht zur Phosphoreszenz führen. (Ztschr. Physik 45 [1927]. 1—12. Göttingen, Univ.) E. JOS.

**N. Gudris und L. Kulikowa**, *Der Photoeffekt an belichteten Salzen*. Der Photoeffekt an mit dem Lichte verschiedener Metallfunken bestrahlten Halogensalzen wird mittels der MILLIKANSchen Schwebekondensatormethode untersucht. Vorbelichtung mit ultraviolettem Licht verschiebt die Grenzen der beim Photoeffekt wirksamen Wellenlängen nach Rot hin, sichtbares Licht in entgegengesetzter Richtung; es ist dabei gleichgültig, ob der Photoeffekt sofort nach der Vorbelichtung oder nach längerer Aufbewahrung des Salzes im Dunkeln bestimmt wird. Für durch Röntgenstrahlen,  $\gamma$ -Strahlen, Elektrolyse oder natürlich gefärbtes  $\text{NaCl}$  wurden nahe die gleichen Photoeffektgrenzen gefunden; nur sehr lange u. intensive Röntgenbestrahlung



verschiebt dieselben bis ins sichtbare Gebiet. (Ztschr. Physik 45 [1927]. 801—07. Leningrad, Physik.-Techn. Röntgeninstitut.)

MARSSON.

**R. J. Pierson**, *Photoelektrische Leitung in Selen*. Vf. benutzt eine Se-Zelle mit 0,001 cm Schichtdicke (Durchdringungsschicht des Lichts 0,0014 cm), die bei Bestrahlung mit 100 Fuß-Kerzen bei 100 V einen photoelektr. Strom von 10 mAmp gibt. Es wird festgestellt, daß der Photostrom proportional der Quadratwurzel der Lichtintensität ist, was auch theoret. abgeleitet wird. Vf. erklärt die lichtelektr. Leitfähigkeit des Se durch Freisetzen von Elektronen, er hält die allotrope Umwandlung einer isolierenden in eine leitende Form des Se für unwahrscheinlich. Während bei Abkühlung auf  $-180^{\circ}$  der Dunkelstrom innerhalb 15 Sek. auf 35,5%, nach 10 Min. auf 0,000 046% seines Wertes bei Zimmertemp. sank, ging der Lichtstrom binnen 8 Min. auf 179% seines Wertes hinauf, um dann zu sinken u. nach 2 Stdn. einen konstanten Wert von 82% des früheren zu erreichen. Durch Verwendung einer dünnen Schicht läßt sich der Dunkelstrom stark herabsetzen gegenüber dem Lichtstrom. (Physical Rev. [2] 30 [1927]. 664—72. WESTINGHOUSE Co., East Pittsburgh Pa.)

R. K. MÜLLER.

**T. J. Parmley**, *Photoelektrische Schwelle von Wismut-Einkristallen*. Von Bi-Ein- u. Mehrkristallen wurden im Vakuum jeweils frische Oberflächen geschnitten u. mit Hg-Linien von 2400—2894 Å die photoelektr. Ermüdungserscheinungen geprüft. Der Schwellenwert lag zuerst zwischen 2894 u. 2804 Å, nach Erreichen konstanter Werte bei  $2560 \pm 10$  Å für den Einkristall,  $2567 \pm 10$  Å für den Mehrkristall, untersucht bei  $10^{-6}$  mm Druck, dagegen bei  $2835 \pm 10$ , bzw.  $2830 \pm 10$  Å unter  $10^{-7}$  mm mit wieder frischen Oberflächen. Die Kurven werden mit denen anderer Autoren verglichen. Die Frage, woher die Schwellenverschiebung bei geringerem Vakuum kommt, wird nach entsprechenden Verss. dahin beantwortet, daß O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> nicht die Ursache sein können, eher Verunreinigung durch Dämpfe aus den verwendeten Kittmaterialien. (Physical Rev. [2] 30 [1927]. 656—63. CORNELL-Univ.) R. K. MÜ.

**Ernest G. Linder**, *Photoelektrischer Effekt und Oberflächenstruktur bei Zink-Einkristallen*. Die durch Evakuieren nahe am F. vorbereitete Oberfläche eines aus dem Schmelzfluß hergestellten Zn-Einkristalls wird auf ihre photoelektr. Eigg. in Abhängigkeit von der Raumgitterorientierung untersucht. Die Emission erreicht ihr Maximum, wenn der Winkel zwischen der Senkrechten auf die beleuchtete Fläche u. der hexagonalen Achse Null ist. Ob der Effekt auf verschieden starke Casadsorption an den verschiedenen Stellen der Oberfläche zurückzuführen ist, bleibt dahingestellt. Mit polarisiertem Licht wird dasselbe Ergebnis gefunden. (Physical Rev. [2] 30 [1927]. 649—55. Univ. of Iowa.)

R. K. MÜLLER.

**James Taylor**, *Photoelektrische Emissionsfähigkeit und Funkenpotentiale*. (Vgl. C. 1927. II. 1233.) Vf. bestätigt seine photoelektr. Theorie des Funkenpotentials (vgl. C. 1927. I. 2507) durch neue Verss. Gemessen wurde das Funkenpotential u. der photoelektr. Effekt in einer mit He gefüllten Röhre mit scheibenförmigen, einander parallelen Elektroden, wenn die Kathode mit Glühelektronen bestrahlt wurde. Bemerkenswert ist dabei die Änderung des Funkenpotentials mit fortschreitender Reinigung des He, was nach der Theorie des Vf. erklärt wird. (Nature 120 [1927]. 477—78.)

E. JOSEPHY.

**Gerhard Hoffmann**, Das Verhalten von Stoffen verschiedener Ordnungszahl gegenüber der Hess'schen Ultra- $\gamma$ -Strahlung und die Eigenaktivität der Elemente. 1. Aufl. Halle <Saale>: M. Niemeyer 1927. (VII, 28 S.) 4<sup>e</sup>. = Schriften d. Königsberger Gelehrten Gesellschaft. Naturwissenschaftl. Kl. Jahr 4, H. 1. M. 4.—.

**Johannes Stark**, Die Axialität der Lichtemission und Atomstruktur. Berlin: Polytechn. Buchhandlg. A. Seydel 1927. (XII, 124.) 8<sup>o</sup>. M. 6.—.

## A<sub>2</sub>. Elektrochemie. Thermochemie.

**S. Ratner**, *Der elektrische Bogen im Hochvakuum*. Unter geeigneten Bedingungen kann im Hochvakuum von 0,001 mm ein viele Amp. starker elektr. Bogen erzeugt werden. Die Elektroden waren aus Cu, Messing, Fe oder Al. (Nature 120 [1927]. 548. New York, Columbia Univ.)

E. JOSEPHY.

**Arthur John Allmand** und **Herbert Charles Cocks**, *Die Elektrolyse von Kaliumchloridlösungen durch Wechselströme*. Es wird der Einfluß der Frequenz  $n$ , der Stromdichte  $d$  u. der Konz. auf die Wechselstromelektrolyse von KCl-Lsgg. bei Zimmertemp. unter Verwendung blanker Pt-Elektroden untersucht. Bei 3-n. KCl u.  $n = 6$  ist die



Elektrolyse schon bei  $d = 0,3$  Amp./qcm erheblich. Niedrige Stromdichten u. hohe Frequenzen begünstigen Platinierung der Elektroden. Bei mittleren Stromdichten u. nicht zu hohen Frequenzen entsteht auf der Elektrode oft ein gelber Nd.; außer bei den geringsten Stromdichten wird der Elektrolyt mit fortschreitender Elektrolyse braun u. schließlich trübe. Perchlorat wurde nur in einem Fall lokaler Überhitzung gefunden. Die Stromausbeute an  $H_2$ ,  $O_2$  u. Hypochlorit nimmt mit der Stromdichte zunächst rasch zu, wobei die bei niederen Frequenzen (5—6 bzw. 21—22) gefundenen Kurven plötzliche Richtungsänderungen aufweisen, ohne daß dabei Änderungen in der Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden sichtbar sind; bei sehr hohen Stromdichten biegen die Kurven um u. werden gegen die  $d$ -Achse konkav. Die anod. Stromausbeute (Hypochlorit +  $O_2$ ) ist immer etwas geringer als die kathod. Die Kurven für 1-n. KCl verlaufen kontinuierlich, bei niedrigen Stromdichten unterhalb, bei höheren oberhalb der Kurven für 3-n. KCl. Zusatz von NaOH erniedrigt die Ausbeute an Hypochlorit u. steigert die Ausbeute an  $H_2$  u.  $O_2$ . Zusatz von  $K_2CrO_4$  hat geringen Einfluß; die Stromausbeute scheint bei kleinen Stromdichten etwas zu fallen, bei hohen Stromdichten etwas zuzunehmen; das Pt scheint weniger angegriffen zu werden. Rühren erhöht die Stromausbeute an HOCl. Die Grenze der erreichten Hypochloritkonz. betrug ca. 0,32-n.; gleichzeitig entsteht etwas Chlorat (ca. 0,095-n.). Bei Verwendung von Graphitelektroden u. 3-n. KCl war die Elektrolyse bei  $n = 6$  sehr gering, bei  $n = 18$  nicht merklich ( $d = 1$ ). Unter sonst gleichen Bedingungen nimmt die Zellenspannung während der Elektrolyse ungerührter 3-n. KCl-Lsg. in der Reihenfolge: blankes Pt > platinisiertes Pt > Graphit ab; bei blankem Pt fällt die Spannung im allgemeinen während der Elektrolyse um einige Hundertstel bis Zehntel Volt, besonders zu Anfang u. wenn die Elektrolyse beträchtlich ist, offenbar in Zusammenhang mit der Korrosion oder Platinierung der Elektroden. Bei platinisiertem Pt u. Graphit, wo nur geringe oder gar keine Elektrolyse stattfand, war der Spannungsabfall entsprechend geringer. Bei konstanter Frequenz sind die Spannungs-Stromdichtekurven annähernd linear. Bei gleicher Stromdichte wird eine durch  $Cl_2$  depolarisierte Graphitkathode leichter polarisiert als eine entsprechende blanken Pt-Kathode. Vf. bestimmen ferner das mittlere Elektrodenpotential einer platinisierten bzw. blanken Pt-Elektrode bei der Wechsellstromelektrolyse von 1-n.  $H_2SO_4$  bzw. 3-n. KCl. Im ersten Fall steigt das mittlere Potential wegen Zunahme des  $O_2$ -Geh. der Elektrode von  $\pi_H = +0,97$  V während der Elektrolyse auf positivere Werte. Das mittlere Potential der blanken Pt-Elektrode in 3-n. KCl ist dagegen weniger positiv als das stat. Luftpotential, nimmt aber mit steigender Stromdichte zu. Wahrscheinlich entspricht auch hier das mittlere Elektrodenpotential der mittleren  $O_2$ -Beladung in der Elektrode während der vollständigen Periode; nach Unterbrechung des Stromes steigt das Potential schnell in einem durch die Konz. des gel. Hypochlorits bedingten Grade; die langsame Zers. des Hypochlorits ist von einem schließlichen langsamen Fall des Potentials auf den Luftwert begleitet. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2626—39. London, Univ.) KRÜGER.

**Vasilescu Karpen**, *Über Ketten mit gleichen unangreifbaren Elektroden.* (Vgl. C. 1924. II. 1895.) Die Kette Luft | Pt | NaOH in W. | Pt (vollständig untertaucht) besitzt eine beim Stromschluß rasch auf Null sinkende EK. Vf. teilt weitere Beobachtungen an solchen Ketten mit, die bestätigen sollen, daß ihre Existenz mit dem 2. Hauptsatz unvereinbar sei. (Compt. rend. Acad. Sciences 185 [1927]. 766 bis 768.) BIKERMAN.

**Serg. Wosnessenski und K. Astachow**, *Über die thermodynamischen Potentialunterschiede an der Grenze zweier flüssigen Phasen.* V. (IV. vgl. C. 1926. II. 542; vgl. auch C. 1927. II. 1672.) Die in der 4. Mitt. angegebenen beträchtlichen EKK. von Ketten mit nur einem Potentialunterschied an der Grenze zweier nicht mischbarer Fl. wurden durch weitere Verss. nicht bestätigt; die EK. solcher Ketten ist stets Null. — Es wurde die Verteilung von Eg. u.  $HgCl_2$  zwischen W. u. Amylalkohol u. die EK. von Ketten Normalelektrode | n. KCl in W. | x KCl in  $C_5H_{12}O$  | HCl in  $C_5H_{12}O$  gesätt. | RX in  $C_5H_{12}O$  | RX in W. | KCl in W. gesätt. | Normalelektrode\* gemessen, worin RX Eg.,  $CdCl_2$ ,  $HgCl_2$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $NaCl$ ,  $NaBr$ ,  $NaJ$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $KCl$ ,  $KBr$ ,  $KJ$ ,  $K_2SO_4$ ,  $NH_4Cl$ ,  $NH_4Br$ ,  $NH_4J$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $NaNO_3$ ,  $Na_2HPO_4$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $NaOH$ ,  $KNO_3$ ,  $K_2HPO_4$ ,  $K_2CO_3$ ,  $KOH$ ,  $NH_4NO_3$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$ ,  $(NH_4)_2CO_3$ ,  $NH_4OH$ , Acetate von Na, K oder  $NH_4$  bedeutet. Von der Konz. des Elektrolyten RX hängt die EK. nicht ab, solange der Verteilungskoeffizient von RX zwischen W. u.  $C_5H_{11}OH$  konstant bleibt. Bei Säuren bleibt die EK. auch bei so hohen Konz. konstant, bei welchen der Verteilungskoeffizient stark konzentrationsabhängig wird. Die mit \* gekenn-



zeichnete Elektrode wird immer negativer, wenn man von Na' zu K', NH<sub>4</sub>' u. H' (als R) oder von J' zu Br', NO<sub>3</sub>', OH', CH<sub>3</sub>-COO', Cl', 1/2 CO<sub>3</sub>'', 1/2 HPO<sub>4</sub>'', 1/2 SO<sub>4</sub>'' (als X) übergeht; manche Salze machen aber von dieser Regel Ausnahme. Die beiden (Kationen- u. Anionen-)Reihen stehen wohl in Zusammenhang mit den Hydratationsreihen. (Ztschr. physikal. Chem. 123 [1927]. 362—68. Moskau, Techn. Hochsch.) BIKERMAN.

**René Audubert**, *Gleichrichterwirkung einer Siliciumanode und ihr Mechanismus*. Eine Elektrode von Si oder einer Si-Legierung läßt den Strom nur als Kathode durch, ist aber als Anode für den Strom undurchlässig. Der Energieverlust im Si-Gleichrichter ist sehr gering: der gleichgerichtete Strom hat fast 50% der Intensität des Wechselstromes. — Zur Erklärung der Wrkg. wird angenommen, daß die Si-Anode sich mit einer nicht leitenden SiO<sub>2</sub>-Schicht bedeckt, die durch kathod. Polarisierung wieder reduziert wird. Diese Theorie verlangt eine logarithm. Abhängigkeit des Potentials der Elektrode von der Stromstärke, die durch Stromspannungskurven bei verschiedenen Temp. bestätigt wurde. (Compt. rend. Acad. Sciences 185 [1927]. 768 bis 770.) BIKERMAN.

**W. F. K. Wynne-Jones**, *Die Korrektur der Leitfähigkeitsdaten bezüglich der Leitfähigkeit des Lösungsmittels*. Der Einfluß von Verunreinigungen des Lösungsm. auf das Vorzeichen der Lösungsmittelkorrektur auf Grund chem. Wechselwrkg. wird für verschiedene Typen von Elektrolyten u. Verunreinigungen in einer Tabelle zusammengestellt. Auch wenn Art, Menge u. Eigg. der Verunreinigung unbekannt ist, läßt sich noch eine empir. Korrektur anbringen, wenn man annehmen darf, daß die KOHLRAUSCHSche Quadratwurzelregel, das Verdünnungsgesetz o. dgl. befolgt wird. Diskussion der Daten von KRAUSS u. PARKER (C. 1923. I. 1209), RAIKES, YORKE u. EWART (C. 1926. I. 3125) u. a. ergibt, daß in sorgfältig gereinigtem W. ( $\kappa < 0,8 \cdot 10^{-6} \text{ } 1/\Omega$  bei 18°) die Hauptverunreinigung CO<sub>2</sub> ist u. die Korrektur entsprechend angebracht werden kann; bei stark sauren oder alkal. Lsgg. hat die Natur der Zelle jedoch einen größeren Einfluß als die Leitfähigkeit des W., u. es ist schwer, eine Korrektur anzuwenden. Vf. hat Verss. an Lsgg. von Na-Methylat, Na-Methylcarbonat u. NH<sub>3</sub> in sorgfältig gereinigtem Methylalkohol bei 25° angestellt. Die Form der A-c<sup>1/2</sup>-Kurve von Na-Methylat weist auf die Ggw. einer Verunreinigung hin, die sowohl die Leitfähigkeit des Methylalkohols als auch diejenige des Na-Methylats beeinflusst. Unter der Annahme, daß die Quadratwurzelregel gilt u. daß die Wrkg. der Verunreinigung der Konz. c des gel. Stoffes umgekehrt proportional ist, gelangt Vf. zu der Gleichung:  $A_{\text{beob}} = 98,3 - 223 c^{1/2} - k/c$ , wobei k mit der Leitfähigkeit des Lösungsm. wechselt, u. entnimmt die „wahren“ Werte der Äquivalentleitfähigkeit aus der für k = 0 konstruierten A-c<sup>1/2</sup>-Kurve. Die Annäherung der A-c<sup>1/2</sup>-Kurve für Na-Methylat an die Kurve für Na-Methylcarbonat spricht dafür, daß die Verunreinigung CO<sub>2</sub> ist. Unter der Annahme, daß sich aus CO<sub>2</sub> u. Na-Methylat Na-Methylcarbonat gebildet hat, ergibt sich die im Methylalkohol ursprünglich vorhandene CO<sub>2</sub>-Konz. zu  $0,3 \cdot 10^{-1} \cdot n$ . Die Daten für die Leitfähigkeit von NH<sub>3</sub> lassen sich durch keine feste Korrektur mit dem Verdünnungsgesetz in Übereinstimmung bringen. Setzt man die wahre Dissoziationskonstante des NH<sub>3</sub> in Methylalkohol  $= 1,0 \times 10^{-6}$  u. schreibt die Zunahme mit der Verdünnung der Bldg. von NH<sub>4</sub>-Methylcarbonat zu, so läßt sich, da die Beweglichkeiten der Methylat- u. Methylcarbonationen nicht sehr verschieden sind, die Konz. aller in der Lsg. vorhandenen Ionen annähernd berechnen. Außer in der verdünntesten Lsg. ist die Konz. des Methylcarbonations konstant u. entspricht einer ursprünglichen CO<sub>2</sub>-Konz. von  $0,6 \times 10^{-1}$ . Nimmt man an, daß die etwas geringere Konz. des Methylcarbonations in der verdünntesten Lsg. auf unvollständiger Unterdrückung der Alkohololyse des Salzes beruht, so folgt für die Alkoholysenkonstante des NH<sub>4</sub>-Methylcarbonats 0,5 u. für die Dissoziationskonstante des CO<sub>2</sub>  $2 \times 10^{-11}$ ; die Dissoziationskonstante des Methylalkohols beträgt nach Vf.  $2,0 \times 10^{-17}$ . Ein weiterer Beweis, daß die Verunreinigung des Methylalkohols mit CO<sub>2</sub> ident. ist, liegt darin, daß für die Messungen an NH<sub>3</sub>- u. Na-Methylat lsgg. der Quotient aus der Leitfähigkeit des Methylalkohols u. der Quadratwurzel aus der CO<sub>2</sub>-Konz. konstant ist. Die unter der Annahme der Ggw. von CO<sub>2</sub> berechnete spezif. Leitfähigkeit des Methylalkohols ist jedoch merklich kleiner als die beobachtete. Die Abweichung läßt sich durch den W.-Geh. des Methylalkohols erklären. Sicht man W. als schwache Base an, die sich mit H<sup>+</sup>-Ionen verbindet, so muß bei relativ hoher W.-Konz. die Beziehung  $K_b'' = [H_2O]/[H^+]$  bestehen; die Kurve der Äquivalentleitfähigkeit von HCl hat daher bei hohen Verdünnungen kein Maximum (GOLDSCHMIDT u. DAHL, C. 1924. II. 4), wie es bei Ggw. einer bas. Verb. in Spuren der Fall sein müßte. Da die Beweglichkeit des



(OH<sub>3</sub><sup>-</sup>)-Ions wahrscheinlich annähernd dieselbe ist, wie diejenige anderer Kationen, so ergibt sich die Konz. des Salzes zu  $0,016 \times 10^{-1}$  Äquivalente/l, seine Alkoholysekonstante zu  $5 \times 10^3$  u. die bas. Dissoziationskonstante des W. zu  $2 \times 10^{-12}$ . — Bei A. liegen die Verhältnisse wahrscheinlich ähnlich wie bei Methylalkohol. — Es ist nicht wünschenswert, ein mit der Atmosphäre im Gleichgewicht befindliches Lösungsm. zu verwenden, sondern weitgehendste Reinigung u. damit Eliminierung von Korrekturen ist zu erstreben. (Journ. physical Chem. 31 [1927]. 1647—62. Oxford, Balliol u. Trinity Coll.) KRÜGER.

**Adolf Smekal**, *Gittertheorie und elektrolytische Krystalleitfähigkeit*. Die BRAUNBEKsche Theorie der Krystalleitfähigkeit, nach der die Abweichungen vom Idealgitterbau keinen merklichen Einfluß auf die Elektrizitätsleitung haben sollen, wird diskutiert u. als zu unhaltbaren Folgerungen (Abhängigkeit der Leitfähigkeit entweder vom Elektrodenabstand oder vom Krystallvolumen, Unabhängigkeit von der angelegten Feldstärke) führend verworfen. (Ztschr. Physik 45 [1927]. 869—77. Wien.) MARSSON.

**A. J. Allmand** und **L. J. Burrage**, *Eine elektrometrische Untersuchung des Systems Kaliumchlorid—Bleichlorid—Wasser bei 25° C.* Vff. geben auf Grund einer Unters. der Zelle: amalgamiertes Pb/Lsg., festes AgCl/Ag eine thermodynam. Behandlung des Systems: KCl-PbCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (vgl. BURRAGE, C. 1926. II. 1727). Die Aktivität des PbCl<sub>2</sub> in Lsgg. von konstantem PbCl<sub>2</sub>-Geh. steigt für alle PbCl<sub>2</sub>-Konz. zunächst bei Zugabe von KCl u. fällt dann wieder nach Durchlaufen eines Maximums bei einer Konz. von etwa 35,45 g KCl auf 1000 g H<sub>2</sub>O. Die Wrkg. der Zugabe von PbCl<sub>2</sub> auf die Aktivität von KCl ist von der KCl-Konz. abhängig, der Verlauf der Kurven kann als linear angesehen werden; bei niedrigen Konz. wird ein Abfallen beobachtet, bei Konz. von etwa 68 g KCl auf 1000 g H<sub>2</sub>O ist PbCl<sub>2</sub>-Zusatz ohne Einfluß, bei höheren Konz. bewirkt der Zusatz ein Ansteigen der Aktivitäten, das um so geringfügiger wird, je mehr der Zustand der Sättigung erreicht ist. (Trans. Faraday Soc. 23 [1927]. 470—77.) LESZYNSKI.

**A. J. Allmand**, *Mitteilung über das Auftreten von Knicken der Konzentration-Dampfdruck-Kurven wäßriger Lösungen einiger Elektrolyte*. Vf. gibt eine Berechnung der Knicke von  $p/m$ -Kurven u. der Minima von  $[(p_0 - p)/m]/m$ -Kurven. Die Ergebnisse werden den experimentellen Kurven des KCl, NaCl u. LiCl gegenübergestellt. (Trans. Faraday Soc. 23 [1927]. 477—80. London, Univ., Kings Coll.) LESZYNSKI.

**J. N. Brönsted**, *Die Aktivität von Elektrolyten*. Vf. gibt eine Entw. der elektrostat. Theorie der Aktivitätskoeffizienten. (Trans. Faraday Soc. 23 [1927]. 416—32. Kopenhagen.) LESZYNSKI.

**Merle Randall**, *Die Bedeutung des Aktivitätskoeffizienten*. (Vgl. C. 1927. I. 30.) Die Thermodynamik kann keine Kenntnis von dem molekularen Mechanismus eines Prozesses liefern. Die Einführung des Aktivitätskoeffizienten, der lediglich eine größenmäßige Angabe für die Abweichungen vom Gesetz der idealen Lsg. darstellt, liefert ein Mittel, die zusammengehörenden Eigg. von Lsgg. miteinander in Beziehung zu setzen u. so die für den molekularen Mechanismus vorgeschlagenen Theorien zu prüfen. (Trans. Faraday Soc. 23 [1927]. 498—502. Berkeley, Univ. of California.) LESZYNSKI.

**Merle Randall**, *Methoden zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. gibt eine Übersicht über die verschiedenen Methoden, aus dem Aktivitätskoeffizienten des Lösungsm. den des gel. Stoffes zu ermitteln. Aus den Ergebnissen der verschiedenen Methoden können graph. Mittelwerte gewonnen werden (vgl. C. 1927. I. 30). Der Aktivitätskoeffizient starker Elektrolyte (vgl. C. 1927. II. 1130) kann durch Interpolation erhalten werden. (Trans. Faraday Soc. 23 [1927]. 502—07. Berkeley, Univ. of California.) LESZYNSKI.

**P. Debye**, *Leitfähigkeit starker Elektrolyte in verdünnten Lösungen*. (Vgl. DEBYE u. HÜCKEL, C. 1924. I. 623.) Vf. gibt eine Entw. der elektrostat. Theorie der elektrolyt. Leitfähigkeit. (Trans. Faraday Soc. 23 [1927]. 334—40.) LESZYNSKI.

**Niels Bjerrum**, *Einige Anomalien in der Theorie der Lösung starker Elektrolyte und ihre Erklärung*. Bei der Behandlung der Verdünnungswärmen, der Verteilungskoeffizienten u. des Soret-Effekts haben sich Abweichungen von der DEBYE-HÜCKELschen Theorie ergeben, die vom Vf. auf die Änderung der DE. des Lösungsm. in der unmittelbaren Nachbarschaft der Ionen zurückgeführt werden. (Trans. Faraday Soc. 23 [1927]. 445—54.) LESZYNSKI.

**H. Hartley** und **R. P. Bell**, *Mitteilungen zur Debye-Hückelschen Theorie*. Vff. geben eine Zusammenstellung der vorliegenden Daten für die Leitfähigkeit von KJ,



*NaJ* u. *Tetraäthylammoniumjodid* in *W.*, *Acetonitril*, *Methylalkohol*, *A.*, *Benzonitril*, *Propylalkohol*, *NH<sub>3</sub>*, *Aceton*, *Isobutylalkohol*, *Methyläthylketon*, *Isoamylalkohol*, *Acetophenon*, *SO<sub>2</sub>* u. *Pyridin*. Die für die Prüfung der DEBYE-HÜCKEL'schen Theorie wesentlichen Größen werden berechnet, insbesondere werden die mittleren Ionenradien 1. nach dem STOKES'schen Gesetz, 2. nach der DEBYE'schen Gleichung berechnet. Die nach STOKES berechneten Werte zeigen selten eine Abweichung um mehr als den Faktor 2, die Differenzen der DEBYE'schen Werte sind wesentlich höher. Die rohe Übereinstimmung der Werte für Lösungsm. mit einer DE. über 20 ist aber ein Beweis für die Richtigkeit der Grundgedanken der DEBYE-HÜCKEL'schen Theorie. Die Abweichungen scheinen auf eine unvollständige Dissoziation in nicht-wss. Lösungsm. hinzuweisen. (Trans. Faraday Soc. 23 [1927]. 396—400.) LE.

W. B. Pietsenpol und H. A. Miley, *Flüssige Drähte und ihre Oberflächenhäutchen*. Drähte aus niedrigschm. Metallen (Pb, Sn, Zn, Bi) wurden elektr. über den F. geglüht u. Widerstandsänderungen u. Aussehen beobachtet, wobei Länge u. Stärke der Drähte variiert wurden. Beim Erhitzen in Luft zeigt ein mehr oder weniger scharfer Widerstandsanstieg den F. an. Die geschm. u. von Oxydhäutchen zusammengehaltenen freihängenden Drähte werden in der Mitte verdickt. In reiner N<sub>2</sub>-Atmosphäre tritt beim F. Bruch ein, wenn aller Wasserdampf entfernt ist; wenn nicht, werden die Metalle außer Pb durch den Wasserdampf genügend oxydiert, um den Zusammenhang zu behalten. Die Oxydhaut scheint sich beim Schmelzen auszudehnen (nicht: immer rasch neu zu bilden) u. unter Spannung zu stehen; Vf. gibt Messungen der Bruchlänge von Pb-Drähten (Länge, bei der ein senkrecht hängender Draht abreißt), die auf eine beträchtliche Stärke der Oxydhaut schließen lassen. Der Oberflächenspannung fl. Metall-Oxyd mißt Vf. keine Bedeutung zu. Erhitzungsverss. in H<sub>2</sub>S- u. Cl<sub>2</sub>-Atmosphäre, oder mit Br<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>-Atmosphäre zeigen, daß zur Vermeidung des Bruchs beim F. des Metalls die Ausbildg. einer tragfähigen Oberflächenhaut notwendig ist; wenn diese vor dem Metall schm., tritt bei deren F. Bruch ein, schm. sie höher als das Metall, dann erfolgt der Bruch auch erst an ihrem F. Eine auf diese Bigg. gegründete Methode läßt sich gut zur Best. des Temp.-Koeffizienten des Widerstandes von niedrigschm. Metallen in fl. u. festem Zustand verwenden. (Physical Rev. [2] 30 [1927]. 697 bis 704. HALE Physic. Lab. Univ. of Colorado.) R. K. MÜLLER.

F. W. Warburton, *Halleffekt und Widerstand bei zerstäubten Tellurhäutchen*. Es sollte untersucht werden, ob der HALL-Effekt in zerstäubten dünnen Schichten von Widerstandsänderungen durch die Temp. unabhängig ist oder nicht. Dazu wurden an Te-Häutchen, die auf Glasplatten aufgespritzt waren, die EK. des HALL-Effekts u. der Widerstand zwischen Zimmertemp. u. 100° bestimmt. Während die lineare Beziehung der EK. zum Primärtemp. u. dem magnet. Feld bestätigt wurde, konnte eine Abhängigkeit von der Filmstärke (10<sup>-5</sup>—10<sup>-6</sup> cm) nicht geprüft werden wegen der schwieriger Reproduzierbarkeit der Herst. Beim Erhitzen im Vakuum ist die EK. dem Widerstand direkt proportional abgesehen von sich überlagernden Alterungserscheinungen, wie sie MACKEOWN (C. 1924. I. 1637) auch bei Au fand, unabhängig vom positiven oder negativen Temp.-Koeffizienten des Widerstandes. Beim Erhitzen in Luft oder H<sub>2</sub> traten an nicht vollkommen gealterten Filmen sprunghafte Abweichungen auf, die durch Evakuieren u. Abkühlen wieder verschwand. (Physical Rev. [2] 30 [1927]. 673—80. CORNELL-UNIV.) R. K. MÜLLER.

E. P. T. Tyndall, *Magnetische Eigenschaften dünner Häutchen von Elektrolyteisen*. An elektr. auf Messing niedergeschlagenen Fe-Häutchen von 26,5—102 m $\mu$  Schichtdicke wurden magnetometr. Magnetisierungskurven u. Hysteresisschleifen aufgenommen. Die magnet. Härte wächst mit abnehmender Schichtdicke. Die maximale Magnetisierungsenergie variiert (in einem Feld von 150 Gauss) zwischen 800 u. 1500 (dies bei 50 m $\mu$ -Schicht). Die Koerzitivkraft aus  $H_{max.} = 150$  Gauss hängt von der Schichtdicke  $\Theta$  (30—90 m $\mu$ ) ab nach der Formel  $H_c = 5 \cdot 10^6 / (89 \Theta + 2260)$ . Die Magnetisierungsintensität kommt der an reinem Fe erwarteten sehr nahe, vorausgesetzt, daß die Films homogen sind. Im demagnetisierten Zustand scheinen die Häutchen einer Spannung zu unterliegen. Es wird auf die Bestätigung der Theorie von McKEEHAN hingewiesen. Etwa okkludierter (oder fester gebundener) H<sub>2</sub> hat keinen störenden Einfluß gezeigt. (Physical Rev. [2] 30 [1927]. 681—91. Univ. of Iowa.) R. K. MÜLLER.

G. I. Finch und L. G. Cowen, *Verbrennung von Gasen bei elektrischen Entladungen*. II. *Die Zündung von Knallgas durch Gleichstromentladungen*. (I. vgl. C. 1926. II. 2668.) Es wird die Zündung von Knallgas in horizontalen Glasrohren von 7,5 cm



Durchmesser durch Gleichstromentladungen zwischen wassergekühlten, hülsenförmigen Pt-Elektroden bei Drucken bis 180 mm Hg in Ggw. von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  untersucht. Die Zündung tritt sofort ein, wenn die Zündungsstromstärke erreicht ist; besonders bei niedrigen Drucken ist jedoch die Zündungsstromstärke bei schneller Steigerung der Stromstärke geringer als bei langsamer Steigerung. Dies hängt mit der Wasserdampfkonz. in der Zündungszone der Entladung zusammen. In einem erheblichen Bereich wird die Beziehung zwischen der Zündungsstromstärke  $i$  u. dem Druck  $p$  durch eine gleichseitige Hyperbel dargestellt; außerhalb dieses Bereichs sind die Zündungsstromstärken größer, als den Hyperbeln entsprechen würde. Verkleinerung der Entfernung der Elektroden bewirkt eine Zunahme der Zündungsstromstärke. In Abwesenheit von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  liegt die  $p$ - $i$ -Kurve bei hohen  $p$  im Gebiet leichterer Zündung, bei niederen  $i$  im Gebiet schwererer Zündung als die entsprechende Kurve in Ggw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flamme ist längs des Weges der elektr. Entladung viel (mindestens 10-mal) größer als an anderen Stellen des Explosionsgefäßes. — Vff. schließen, daß die Zündung im wesentlichen durch die Ionenkonz. bestimmt wird u. daß auch die Fortpflanzung der Flamme im wesentlichen ein elektr. Phänomen ist. Die Abweichungen der  $p$ - $i$ -Kurven von der Gestalt einer gleichseitigen Hyperbel an den Kurvenenden hängen mit der Größe der W.-Beladung des Knallgases in der Zündungszone zusammen. Unter gegebenen Bedingungen existiert ein bestimmter Bereich der Wasserdampfkonz., der für die Zündung besonders günstig ist; diese Wasserdampfkonz. trägt wesentlich zur Erzeugung der für die Zündung erforderlichen Ionenkonz. bei; die Rolle des W. bei der Zündung ist daher im wesentlichen elektr. Natur. (Proceed. Roy. Soc., London, Serie A. 116 [1927]. 529—39.)

KRÜGER.

Donald T. A. Townend, *Gasverbrennung bei hohen Drucken*. VIII. Die Explosion von Methan mit Sauerstoff bis zu seinem eigenen Volumen und Anfangsdrucken bis zu 150 Atmosphären. (VI. vgl. BONE, NEWITT u. TOWNEND, C. 1926. II. 8.) Es wird die Explosion von  $\text{CH}_4$ - $\text{O}_2$ -Gemischen der Zus.  $5\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$  bis  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$  u. von Gemischen  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + 3,76\text{R}$  ( $\text{R} = \text{N}_2, \text{Ar}$  bzw.  $\text{He}$ ) bei Anfangsdrucken von 6 bis (in einigen Fällen) 150 at untersucht. Bei Gemischen mit mehr als 60%  $\text{CH}_4$  bewirkt eine Steigerung des Druckes nicht nur eine Erhöhung der Heftigkeit der Explosion, sondern auch eine Abnahme der C-Abscheidung, wahrscheinlich infolge Zurückdrängung der therm. Dissoziation des  $\text{CH}_4$ . Das  $5\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ -Gemisch konnte bei 6 at Anfangsdruck überhaupt nicht gezündet werden, bei 10 at war die Explosion außerordentlich langsam; bei Drucken bis 100 at wurde reichlich, bei 150 at fast kein C abgeschieden; der Bruchteil des ursprünglich vorhandenen  $\text{O}_2$ , der als Wasserdampf erscheint, hat bei 100 at ein Minimum (36%). Das  $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$ -Gemisch verhält sich bis auf die viel leichtere Zündbarkeit ähnlich; in beiden Fällen ist die Abkühlungsgeschwindigkeit sehr gering, was wahrscheinlich hauptsächlich auf der schlechten Wärmeleitung des auf den Wänden der Bombe abgeschiedenen C, z. T. auch auf dem Eintritt exothermer Rkk. während der Abkühlungsperiode beruht. Bei  $3\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ -Gemischen ist nicht nur die Zeit bis zur Erreichung des Maximaldruckes viel geringer, sondern auch die Abkühlungsgeschwindigkeit erheblich größer; bei 25 at wird nur noch sehr wenig, bei 100 at kein C mehr abgeschieden; der als Wasserdampf erscheinende Bruchteil des  $\text{O}_2$  ist geringer als bei entsprechenden Verss. mit irgendeiner anderen Mischung zwischen  $5\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$  u.  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$  (Minimum bei 10 at). Bei  $4\text{CH}_4 + 3\text{O}_2$ -Gemischen wurde nie C-Abscheidung beobachtet. Aus der Zus. der k. gasförmigen Prodd. ergeben sich für die Konstante  $K$  des Wassergasgleichgewichts, je nach dem Anfangsdruck der Explosion u. der dadurch bedingten Abkühlungsgeschwindigkeit Werte zwischen 3,8 u. 1,7. Auch bei verhältnismäßig niedrigen Temp. kann, vielleicht durch hohe Drucke ( $> 100$  at) u. die sehr langsame Abkühlung begünstigt,  $\text{CH}_4$ -Bldg. nach folgenden Rkk. stattfinden:  $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ ;  $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Wurde bei der Explosion der Gemische  $5\text{CH}_4 + 2\text{CO}_2$  u.  $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$  bei 125 at Anfangsdruck der Bombeninhalte mit Chlf. ausgewaschen, so zeigten die Chlf.-Auszüge starke Aldehydrk. u. hinterließen beim Eindampfen hochviscose Fl. (ca. 1% des Gewichts des ursprünglichen Gasgemisches). — Das Gemisch  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + 3,76\text{N}_2$  explodierte bei 6 at nicht, bei 10 at sehr langsam; C-Abscheidung bei 50 u. 100 at sehr gering; bei höherem Druck nicht vorhanden. Die für die Konstante  $K$  berechneten Werte nehmen wieder mit steigendem Anfangsdruck ab; eine Aktivierung des  $\text{N}_2$  findet nicht statt.  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + 3,76\text{Ar}$ : keine C-Abscheidung;  $K$ -Werte höher als bei



den N<sub>2</sub>-haltigen Gemischen. CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> + 3,76 He: Geschwindigkeit der Druckentw. u. der Abkühlung wegen der höheren Beweglichkeit des He-Mol. größer als bei Ar, das Verhältnis  $P_m/P_i$  ( $P_m$  bzw.  $P_i$  für die Abweichungen vom BOYLESchen Gesetz korrigierter Maximal- bzw. Anfangsdruck) kleiner als bei Ar. — Die Ergebnisse bestätigen die von BONE (Philos. Trans. Roy. Soc. London Serie A. 215. 275 [1915]) für die Verbrennung von KW-stoffen aufgestellte Hydroxylierungstheorie. (Proceed. Roy. Soc., London, Serie A. 116 [1927]. 637—63.) KRÜGER.

**A. Egerton und S. F. Gates**, *Weitere Versuche über Explosionen in Gasgemischen von Acetylen, Wasserstoff und Pentan.* (Vgl. C. 1927. I. 2280.) Fortsetzung der Verss. über den Einfluß des Druckes (Anfangsdruck bis 6 at) auf die Detonationsgeschwindigkeit von Gemischen von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, Pentan bzw. H<sub>2</sub> mit O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub> + Ar unter Verwendung einer verbesserten Methodik bestätigen die früheren Ergebnisse an den C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>- u. Pentan gemischen. Bei der Explosion von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + x O<sub>2</sub> + y N<sub>2</sub> in langen, engen Rohren (1,5 cm Durchmesser) variabler Länge wurden keine Anzeichen für eine durch die Kompressionswelle der gezündeten Ladung hervorgerufene „Selbstzündung“ eines anderen Teils der Ladung erhalten; die Rohrlänge beeinflusste die Lage des Explosionherdes nicht merklich, sofern die Detonation nicht nahe am Rohrende erfolgte; eine Ausnahme bildete nur die schwächste Mischung 1 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + 2,5 O<sub>2</sub> + 6 N<sub>2</sub>, bei der die Detonation um so später eintrat, je kürzer das Rohr war. Der Effekt hängt vielleicht mit der Oxydation des N<sub>2</sub> zusammen. Bei Verss. mit einem kurzen, weiten Rohr (19 cm lang, 10,7 cm Durchmesser, Zündung im Mittelpunkt einer der beiden Endplatten) brannten Gemische von Pentan bzw. Hexan mit x O<sub>2</sub> + y N<sub>2</sub> ruhig, das Gemisch C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + 2,5 O<sub>2</sub> + 10 N<sub>2</sub> jedoch unter Klopfen, wobei die Verbrennung vibrator. Charakter hatte u. von „Selbstzündung“ begleitet zu sein scheint. Antiklopfmittel können wahrscheinlich die primären Stadien der Verbrennung u. somit die Verbrennungsgeschwindigkeit langsam brennender Gemische beeinflussen. Verss. an dem Gemisch 1 C<sub>3</sub>H<sub>12</sub> + 8 O<sub>2</sub> + 32 N<sub>2</sub> bei höheren Drucken ergab eine Verlangsamung der Flamme in Ggw. von Bleitetraäthyl; bei langsam brennenden Pentan-Luftgemischen unter gewöhnlichem Druck hatte Bleitetraäthyl eine verzögernde, bei langsam brennenden C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Luftgemischen unter gewöhnlichem Druck in einigen Fällen eine beschleunigende Wrkg. — Vff. nehmen an, daß „Klopfen“ mit einer vibrator. Art der Verbrennung verbunden ist, womit nicht notwendig „Selbstzündung“ verknüpft zu sein braucht, u. nicht auf der Ausbildung einer Detonationswelle beruht. (Proceed. Roy. Soc., London, Serie A. 116 [1927]. 516—29.) KRÜGER.

**A. Berthoud, E. Briner und A. Schidlof**, *Über das ebullioskopische Paradoxon.* Leitet man den (nicht überhitzten) Dampf des reinen Lösungsm. in eine Lsg. ein, so steigt die Temp. der Lsg. allmählich auf ihren Kp., also höher, als die Temp. des Heißdampfes. Dieser Übergang der Wärme von einem tieferen zu einem höheren Niveau ist nur möglich, wenn gleichzeitig die Arbeit geleistet wird. Diese Arbeit leisten die osmot. Kräfte: ein Teil des Dampfes wird in der Lsg. (deren Dampfspannung geringer ist) kondensiert, die Lsg. dadurch verdünnt; die Arbeit wird von den osmot. Kräften geleistet, indem sie eine gleichmäßige Verteilung des Gelösten im vergrößerten Vol. der Lsg. bewirken. Setzt man diese osmot. Arbeit gleich der, die den Wärmeübergang auf ein höheres Niveau nach der Thermodynamik ermöglicht, so findet man die VAN'T HOFFsche Formel für die Konzentrationsabhängigkeit des Kp. (Journ. Chim. physique 24 [1927]. 587—92. Genf u. Neuchâtel.) BIKERMAN.

**Franz Simon**, *Untersuchungen über die spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen.* **Martin Ruhemann**, *Ein neuer Apparat zur schnellen Bestimmung von spezifischen Wärmen fester Körper bei tiefen Temperaturen.* (Vgl. auch nachst. Ref.) Bei dem großen, noch zu untersuchenden Material ist ein App. für schnelle Serienmessung erwünscht; für Metalle genügen wenige Messungen bei tiefen Temp. u. kleinen Temp.-Intervallen. Der neue App. mißt die durch Einbringen eines nur wenig wärmeren Metallstückes in kondensiertes Gas bewirkte Druckerhöhung, die durch zwischen geschaltete Eichungen mit einem Metall von bekannter spezif. Wärme auf spezif. Wärme umgerechnet wird. Über dem eigentlichen Calorimeter befindet sich ein durch etwas höheren Druck ein wenig höher temperiertes Magazin mit 24 Kugeln, abwechselnd von bekannter u. von unbekannter spezif. Wärme; die Kugeln läßt man nacheinander in das Calorimeter fallen. Die Druckänderungen werden durch ein neuartiges Differentialmanometer auf 0,01 mm genau bestimmt; eine in eine Spitze auslaufende Mikrometer-



schraube, die außerhalb des Manometers gedreht wird, wird bis zur Berührung mit der Hg-Fläche verstellt (Kontakt wird elektr. gemessen); die Verschiebung im weiteren Manometerschenkel wird aus den Querschnitten berechnet. Meßbereich 5 mm; Gangbeobachtung vor u. nach dem Einbringen der warmen Substanz in ca.  $\frac{1}{4}$ ' Abstand; lineare Interpolation, da schneller Ausgleich; Unsicherheit der benutzten Formeln  $< 0,2\%$ ; benutzte Gase zunächst Sauerstoff u. Stickstoff; Eichung mit Cu. — Untersucht werden meist Metalle, deren spez. Wärmen durch eine DEBYE-Funktion darstellbar sind: *Tantal* zwischen den mittleren abs. Temp. 71,74 u. 77,55°. *Chrom* (unrein) zwischen 71,29 u. 78,52° abs. *Kobalt* Atomwärme ( $C_p$  u.  $C_v$ ) bei 71,26 u. 71,45° abs. = 1,94. *Nickel* zwischen 71,76 u. 82,44° abs. *Beryllium* bei 71,41 u. 79,50° abs. *Antimon* zwischen 71,30 u. 81,58° abs. *Cer* (unrein) zwischen 71,21 u. 71,59° abs. Für Ta u. Ni stimmen die Werte gut mit denen neuer Forscher überein. Beim Be befindet man sich im Bereich der Gültigkeit der DEBYE-Funktion:  $C_v$  (u.  $C_p$ ) =  $4,220 \cdot 10^{-7} \cdot T^3$ ; bei dem kompliziert kristallisierenden Sb ergibt sich keine eindeutige charakterist. Temp.  $\Theta$ . Für Ta ist  $\Theta = 243,5$ , für Cr  $486 \pm 8$ , für Co 383, für Ni 368, für Be 1035. Die mit diesen Werten festgelegten DEBYE-Kurven weichen von den beobachteten um 0,3—0,7% ab. (Ztschr. physikal. Chem. 129 [1927]. 321—38. Berlin, phys.-chem. Inst.) W. A. ROTH.

**Franz Simon und Cl. von Simson**, *Untersuchungen über die spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen*. **Martin Ruhemann**, *Die spezifischen Wärmen der Ammoniumhalogenide zwischen -70° und Zimmertemperatur*. (Vgl. vorst. Ref.) F. SIMON hatte (C. 1923. I. 880) für  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zwischen 220 u. 243° abs. eine starke Anomalie der spezif. Wärme gefunden, die er durch eine innere Umlagerung des  $\text{NH}_4$ -Radikals erklärte. Mit einem vereinfachten NERNSTschen Vakuumcalorimeter werden die vier Ammoniumhalogenide untersucht. Heizung des mit  $\text{H}_2$  gefüllten Calorimeters mit Konstantandraht, Temp.-Messung mit einem Pt-Widerstandsthermometer auf 0,004° genau; Calorimeter mit dem mit  $\text{A.}-\text{CO}_2$  gefüllten Außengefaß starr verbunden. Wärmekapazität des Calorimeters 6,4—7,4 je nach Temp., 0,3—0,5 Mole Salz werden untersucht. Der Sprung in den Molwärmen ist bei  $\text{NH}_4\text{Cl}$  am größten (ca. 18—177), bei  $\text{NH}_4\text{Br}$  kleiner (ca. 19—68), bei  $\text{NH}_4\text{J}$  noch geringer (ca. 26—52), bei  $\text{NH}_4\text{F}$  sehr klein (ca. 14—19). Die Maxima liegen für  $\text{NH}_4\text{F}$  bei ca. -30,7°, für  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bei -30,4°, für  $\text{NH}_4\text{Br}$  bei -38,0°, für  $\text{NH}_4\text{J}$  bei -42,5°. Da  $\text{NH}_4\text{F}$  im Gegensatz zu den anderen Salzen hexagonal kristallisiert, paßt es nicht ganz in die Reihe. Die angegebenen maximalen Molwärmen sind Minimalwerte. Für  $\text{NH}_4\text{J}$  fällt der schon länger bekannte Umwandlungspunkt in den Meßbereich der Vff. (ca. -12,5° statt -17,6°; BRIDGMAN). (Ztschr. physikal. Chem. 129 [1927]. 339—48. Berlin, Phys.-chem. Inst.) W. A. ROTH.

**S. G. Lipsett, F. M. G. Johnson und O. Maass**, *Oberflächenenergie und Lösungswärme von festem Natriumchlorid*. (Canadian Chem. Metallurg. 11 [1927]. 283—87. — C. 1927. II. 1934.) MARSSON.

**Nicolas de Kolosowsky**, *Beweis von Theoremen betreffend die Entropie der idealen Gase beim absoluten Nullpunkt*. Vf. will den Satz vom unendlichen Ansteigen der Entropie der idealen Gase bei der Annäherung an 0° abs. dadurch widerlegen, daß er annimmt, die idealen Gase kondensieren sich bereits oberhalb des Nullpunktes. (Journ. Chim. physique 24 [1927]. 621—22. St. Petersburg, Univ.) BIKERMAN.

**Bryan Topley und Robert Whytlaw-Gray**, *Versuche über die Verdampfungsgeschwindigkeit an kleinen Kugeloberflächen als Bestimmungsmethode für Diffusionskoeffizienten*. — *Der Diffusionskoeffizient des Jods*. Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben zur Messung der Verdampfungsgeschwindigkeit von frei (an einer Federwage) aufgehängten Kugeln aus flüchtigem Material. Nach dieser u. einer zweiten Methode wird der Diffusionskoeffizient von *Joddampf* in Luft zwischen 14 u. 30° bestimmt u. die möglichen Fehlerquellen der Bestst. ausführlich diskutiert. (Philos. Magazine [7] 4 [1927]. 873—88. Leeds, Univ.) MARSSON.

**J. H. Perry**, *Der Dampfdruck von Methylenchlorid*. Der Dampfdruck von *Methylenchlorid* wird zwischen 186,1 u. 311,5° abs. bestimmt. Wird  $\log P$  gegen  $1/T$  aufgetragen, so liegen die Punkte bis auf den höchsten Wert von  $1/T$  auf einer Geraden. Normaler Kp. 40,67°; latente Verdampfungswärme beim n. Kp. nach der modifizierten CLAPEYRONschen Gleichung 7020 cal. pro Gramm. Nach der Formel von PRUD'HOMME (C. 1921. III. 1182) ergibt sich die krit. Temp. zu 215,7°. Methylenchlorid hat sowohl im fl. wie im gasförmigen Zustand die Formel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . (Journ. physical Chem. 31 [1927]. 1737—41. Wilmington, Delaware.) KRÜGER.



A<sub>2</sub>. Kolloidchemie. Capillarchemie.

**Stuart W. Pennycuik**, *Die Konstitution von kolloidem Platin*. Durch Zerstäubung von Pt in Leitfähigkeitswasser ( $k = 0,4 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}\Omega$ ) ließen sich von Verunreinigungen weitgehend freie Pt-Sole mit spezif. elektr. Leitfähigkeiten bis  $66,1 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}\Omega$  (bei längerem Kochen des Pt-Sols in einer Pt-Schale) bei 25° erhalten. Nicht erhitzte, bei 0° aufbewahrte Sole mit ziemlich geringer Leitfähigkeit zeigen beim Erwärmen auf 25° tagelang ein langsames Steigen der Leitfähigkeit bis auf ca.  $14 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}\Omega$ , die erhitzten Sole mit hoher Leitfähigkeit beim Abkühlen auf 25° einen langsamen Abfall. Elektrometr. Titration der Sole mit NaOH, KOH,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  u.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  gibt Kurven mit einem Minimum. Bei NaOH u. KOH stimmt die aus dem Minimum der Leitfähigkeitskurve u. die aus der spezif. Leitfähigkeit, unter der Annahme, daß diese allein von H<sup>+</sup>-Ionen herrührt, berechnete H<sup>+</sup> gut überein; die Leitfähigkeit im Minimum ist jedoch größer als die theoret. Bei der Titration mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  u.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  liegt dagegen das Minimum bei erheblicher anderer p<sub>H</sub>. Die Pt-Sole ähneln in ihrem Verh. den starken Säuren mehr als den schwachen, lassen sich aber mit keinen von beiden streng vergleichen. Alle bei der Titration gemessenen Leitfähigkeiten unterliegen langsamen zeitlichen Änderungen. Vf. nimmt an, daß bei der Zerstäubung komplexe Anionen  $[\text{Pt}_x(\text{PtO}_y)_z]^-$  u. die äquivalente Menge H<sup>+</sup>-Ionen entstehen. Eine gewisse Menge der H<sup>+</sup>-Ionen ist relativ „frei“ u. trägt den größten Teil der Leitfähigkeit bei; außerdem hält jedes Pt-Anion H<sup>+</sup>-Ionen in der Oberflächenschicht. Temp.-Änderung verschiebt das Gleichgewicht zwischen den „diffusen“ u. den in der Oberfläche befindlichen H<sup>+</sup>-Ionen, wobei sich die Umgruppierungen nicht momentan vollziehen; Kochen hat wahrscheinlich eine Abspaltung weiterer „freier“ H<sup>+</sup>-Ionen zur Folge. Bei der Titration geht ein Teil der Kationen an die Oberfläche, die „Salze“ der Pt-Sole sind also nicht vollständig dissoziiert; die Konstante des Kationengleichgewichts u. die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung ist für die einzelnen Metalle verschieden. Elektrometr. Best. der p<sub>H</sub> des reinen Sols mit der Chinhydronelektrode weist darauf hin, daß die wahre Säurekonz. geringer ist als die aus den Leitfähigkeitskurven abgeleitete. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2600—13. Adelaide, Univ.) KRÜGER.

**Max Frankel**, *Über Assoziationsgrad und Reaktivität von Gelatinelösungen. Beiträge zur Kenntnis organischer Naturstoffe von kolloidem Charakter*. II. (I. vgl. C. 1927. II. 1007.) Bei der früher beschriebenen als Desassoziolation bezeichneten Zustandsänderung, welche die Gelatine beim Erwärmen erleidet, erfolgt keine Zunahme des Amino-N. Die Verhältnisse entsprechen am besten der Annahme von Aggregaten u. Assoziaten im Sinne von BERGMANN. Die Dispersionserscheinungen zeigen sich auch an einer aschearmen, sehr reinen Gelatine. Unbehandelte wie therm. desassoziierte Gelatine-Lsgg. liefern unter der Einw. von Pepsinwrkg. die gleichen Endprodd. Dagegen ist der zeitliche Verlauf der Rk. bei den Substraten verschiedenen Assoziationsgrades sowohl untereinander, als auch den zugehörigen Kontrollproben gegenüber verschieden. Allgemein bewirkt die Erhöhung des Dispersitätsgrades eine Vergrößerung der Rk.-Fähigkeit. Die Vergrößerung der Rk.-Geschwindigkeit zeigt sich zuerst in den späteren Phasen der Peptolyse, bei längerer Desassoziolation erstreckt sich die Wrkg. jedoch auch auf die anfänglichen Rk.-Phasen. Nach 4-wöchentlicher Desassoziolation war das Rk.-Vermögen der Gelatine-Lsgg. so weit vermehrt, daß sich auf bloße Zugabe des Fermentes in ganz kurzer Zeit eine beträchtliche Erhöhung des Amino-N u. eine vollständige Änderung des äußeren Habitus einstellte, Merkmale, die bei der Kontrollprobe erst nach Zeiträumen von 7 bzw. 24 Stdn. auftraten. Desassozierte u. Kontroll-Lsgg. zeigten gleiches p<sub>H</sub>. (Ztschr. physiol. Chem. 170. 247 bis 263. Jerusalem, Hebräische Univ.) GUGGENHEIM.

**Boutaric und G. Perreau**, *Refraktometrische Messungen an kolloidalen Lösungen*. Mittels des Interferentialrefraktometers wurden bei den Solen vom  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  u. den Suspensionen von Gummigutt die Unterschiede im Brechungsindex der kolloidalen Lsg. u. der intermicellären Fl., die in den untersuchten Fällen nahezu reines W. war, gemessen, indem in die eine Cuvette die kolloidale Lsg., in die andere die mittels Ultrafiltration durch Kollodium erhaltene intermicelläre Fl. gebracht wurde. Die Zunahme des Brechungsindex durch die Micellen ist annähernd der Konz. der kolloidalen Lsg. proportional. Beim Zusatz einer zum langsamen Ausflocken der kolloidalen Lsg. hinreichenden Menge eines Elektrolyten ist während der der Ausflockung vorhergehenden Evolution keine nennenswerte Veränderung des Brechungsindex wahrnehmbar; eine



plötzliche Abnahme tritt nach der Sedimentation ein. (Compt. rend. Acad. Sciences 185 [1927]. 892—93.) BÖTTGER.

**Rowland Marcus Woodman**, *Über die Ursachen der Löslichkeit: Oberflächenkräfte in einem System aus einem Paar teilweise mischbarer Flüssigkeiten.* (Vgl. C. 1926. II. 2381.) Es wird die Oberflächenspannung der einzelnen Schichten gegen Luft u. die Grenzflächenspannung zwischen den Schichten für verschiedene Gleichgewichtsmische im System *W.-Essigsäure-Toluol* bis an den krit. Punkt gemessen. Die Ergebnisse bestätigen die ANTONOW-REYNOLDSche Regel. Kurz vor dem krit. Punkt sinkt die Oberflächenspannung der wss. Phase unter diejenige der Toluolphase. Gleichheit der Oberflächenspannung der Phasen u. Verschwinden der Grenzflächenspannung genügen also allein nicht, um vollständige Mischbarkeit herbeizuführen; andere Eig. müssen gleichzeitig zusammenfallen, u. außerdem muß die Geschwindigkeit der Veränderung der Oberflächenspannungen bzw. der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von der Konz. 0 sein. (Journ. physical Chem. 31 [1927]. 1742—45. Cambridge, Univ.) KRÜGER.

**Irving Langmuir und David B. Langmuir**, *Der Einfluß monomolekularer Filme auf die Verdampfung von Ätherlösungen.* Es wird die „reduzierte Verdampfungsgeschwindigkeit“  $K_S = 0,055 Sz$  ( $z =$  Gewicht der Lsg. pro Flächeneinheit der verdampfenden Oberfläche,  $S = d \ln q/dt$ ,  $q = \text{Ä.-Geh.}$  nach einem bestimmten Zeitintervall) von Ä. aus gesätt. wss. Lsg. in Ggw. monomolekularer Filme von *Ölsäure*, *Cetylpalmitat*, *Stearinsäure*, *Cetylalkohol*, *Myricylalkohol* bei verschiedener Geschwindigkeit  $v$  eines über die Oberfläche streichenden Luftstroms bestimmt. Alle Filme setzen  $K_S$  annähernd gleich stark herab, ohne Wind im Verhältnis von ca. 7:1, bei einer Windgeschwindigkeit von 152 cm/sec im Verhältnis von ca. 17:1. Der gesamte „Verdampfungswiderstand“  $R_S = 1/K_S$  besteht aus 3 Teilen  $R_A + R_F + R_w$  ( $R_A =$  Widerstand gegen die Diffusion durch eine Schicht verhältnismäßig ruhiger Luft über der Lsg.,  $R_F =$  Widerstand gegen den Durchgang des Ä. durch den monomolekularen Oberflächenfilm,  $R_w =$  Widerstand gegen die Diffusion durch eine Schicht von ruhigem W. unter dem Film). In Abwesenheit eines Films hat fast der ganze Widerstand seinen Sitz in der Luftschicht ( $R_S = R_A$ );  $R_A$  liegt zwischen 5000 (kein Wind) u. 1900 ( $v = 1,5$  m/sec)  $\text{cm}^2 \text{ sec/g}$ .  $R_A$  wird durch die Ggw. eines Oberflächenfilms nicht merklich beeinflusst, so daß  $R_F + R_w$  in Ggw. des Films als Differenz der bei gleichem  $v$  mit bzw. ohne Film gefundenen  $R_S$ -Werte erhalten werden kann.  $R_F + R_w$  ist von  $v$  unabhängig u. für alle monomolekularen Filme außer Cetylalkohol gleich; diese Summe besteht also wahrscheinlich fast ganz aus  $R_w$ , wobei  $R_w$  für alle Filme, die Oberflächenströmungen u. damit verbundene Konvektionsströme in der darunterliegenden Fl. verhindern können, dasselbe  $=$  ca. 30 000  $\text{cm}^2 \text{ sec g}^{-1}$  ist, u. die Dicke des darunterliegenden W.-Films 0,02 cm beträgt. Zusatz verhältnismäßig großer Mengen einer gesätt. wss. *Caprylsäure*lsg., sowie *Buttersäure* in Konz.  $< 0,37\%$  beeinflussen  $K_S$  nicht merklich, in höheren Konz. reduziert Buttersäure  $K_S$  annähernd ebenso stark wie Ölsäure. Ölsäure, Myricylalkohol, Stearinsäure u. Cetylpalmitat ändern die Verdampfungsgeschwindigkeit von W. nicht merklich, Filme von Cetylalkohol, die auch bei 4° noch fl. sind, vermindern sie dagegen erheblich, wobei  $R_F =$  ca. 65 000. Auch fl. Ölsäure- bzw. Palmitinsäurefilme auf W., das mit etwas Tannin oder HCl angesäuert ist, sind ohne Einfluß auf die Verdampfungsgeschwindigkeit. Es wird eine Methode angegeben, um analog zu dem Verf. von RICE (Journ. Amer. Inst. El. Eng. 62. 1288 [1923]) den von der darunterliegenden Flüssigkeitsschicht herrührenden Verdampfungswiderstand für eine beliebige Art von Lsg. zu berechnen.  $R = h/(CD)$ , wobei  $R = R_A, R_F$  oder  $R_w$ ,  $h =$  Dicke des Films oder der Schicht,  $D =$  Diffusionskoeffizient u.  $C =$  Konz. der diffundierenden Substanz, wenn durch Aufhalten der Diffusion Gleichgewicht herbeigeführt ist. Der Veränderung der Permeabilität eines fl. Films mit der Oberflächenspannung muß meßbar aber nicht sehr groß sein; manche feste Filme, wie die Wände lebender Zellen, können aber diesen Effekt in viel höherem Grade zeigen. Die verhältnismäßig geringe Permeabilität von Cetylalkohol beruht wahrscheinlich auf einer spezif. Wrkg. der Köpfe oder akt. Enden der Moll. Best. der Oberflächenspannung wss. Ä.-Lsg. ergibt, daß der Film von adsorbierten Ä.-Moll. nahezu gesätt. (dicht gepackt) ist, auch wenn die Lsg. nur  $1/4$  gesätt. ist. — Die Verminderung der Verdampfungsgeschwindigkeit des Ä. durch monomolekulare Filme beruht nicht auf einem Widerstand im Film, sondern darauf, daß der Film Oberflächenströmungen verhindert, die sonst wegen lokaler Schwankungen in der



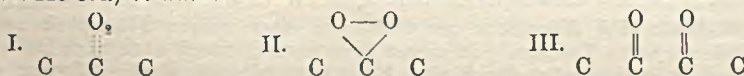
Oberflächenspannung die darunterliegende Fl. durchrühren. (Journ. physical Chem. **31** [1927]. 1719—31. Schenectady [N. Y.], Res. Lab., General Electric Co.) KRÜ.

**Jan Calábek**, *Das Schwellen von Biokolloiden. I. Ultraviolette Strahlen und das Schwellen von Agar-Agar.* Während unbestrahlter Agar in dest. W. z. B. eine Schwellung von 3,4% zeigt, wird die Schwellungsgeschwindigkeit u. -fähigkeit durch Ultraviolettbestrahlung (Höhensonne) erniedrigt, z. B. auf 2,4%. Nach der Bestrahlung gel. u. wieder getrockneter Agar zeigte eine Schwellung von 2,9%. (Protoplasma **3** [1927]. 17—42. Brno [Czechoslovakia], Masaryk Univ.) LOHMANN.

**Niels Bjerrum und Erich Manegold**, *Über Kolloidmembranen. II. Der Zusammenhang zwischen Membranstruktur und Wasserdurchlässigkeit.* (I. vgl. C. 1927. II. 907.) Es werden folgende Strukturannahmen für Kolloidmembranen diskutiert: Die Capillaren haben die Form I. von Poren mit einem zirkularen Querschnitt, II. von unendlich langen Spalten u. verteilen sich in der Membran a) senkrecht zur Oberfläche, b) senkrecht u. parallel zur Oberfläche in drei aufeinander senkrechten Raumrichtungen, c) völlig regellos. Die abgeleiteten Formeln für den Porenradius bzw. die Spaltbreite enthalten alle außer einem konstanten Faktor nur den Ausdruck  $d \cdot D/W$  ( $d$  = Membrandicke,  $D$  = Wasserdurchlässigkeit in cm/sec u. 1 qcm der Membranoberfläche bei 1 cm Überdruck,  $W$  = Wassergeh./ccm). In Mitt. I. hatte sich das Prod.  $d \cdot D$  als charakterist., von der Membrandicke unabhängige Größe ergeben; demnach haben alle Membranen mit gleichen Werten  $d \cdot D$  gleichweite Poren bzw. Spalte. Die berechneten Porenradien variieren zwischen 1—90  $\mu$ , die Spaltbreiten von 0,8—80  $\mu$ . Aus dem Wassergeh./ccm wurden die entsprechenden Porenzahlen zu  $2 \cdot 10^9$ — $1000 \cdot 10^9/\text{cm}^2$  bzw. die Spaltlängen zu  $1$ — $32 \cdot 10^5$  cm/qcm berechnet. Die Porenradien der Kolloidiumzylinder sind wegen der gleichmäßigeren Ausbildung der Hohlraumstruktur größer, als die der Planfilter. Wird die Trockenluft mit Acetondampf u. dann mit Wasserdampf beladen, so steigen die Porenradien u. Spaltbreiten aufs Dreifache. Mit zunehmender Trocknung der Membran wächst die Porenzahl/qcm unter dem Bilde einer allseitigen isotropen Schrumpfung. Der Verlauf der Schrumpfung kann durch Spaltstruktur des Hohlraumsystems oder durch Porenstruktur mit ungleichmäßigen Capillaren oder durch ein besonderes Gerüst von Celluloseesterteilchen erklärt werden. (Kolloid-Ztschr. **43** [1927]. 5—14. Kopenhagen, Tierärztl. u. landwirtschaftl. Hochsch.) WAJZER.

**H. H. Lowry und P. S. Olmstead**, *Die Adsorption von Gasen durch feste Körper unter besonderer Berücksichtigung der Adsorption von Kohlendioxyd durch Kohle.* Ausgehend von der Annahme einer Attraktionskraft zwischen ungleichen Moll. auch in verschiedenem Aggregatzustand wird im Anschluß an POLANYI (C. 1921. III. 1375) eine mathemat. Entw. der Adsorptionstheorie gegeben, die in einigen Punkten von derjenigen von POLANYI abweicht, u. eine relativ bequeme Methode ihrer Anwendung auf die experimentellen Daten beschreibt. Die mittleren Differenzen zwischen den beobachteten Adsorptionswerten (vgl. TITOW, C. 1911. I. 113, RICHARDSON, C. 1918. I. 808, CHAPPUIS, Ann. Physik **12**. 161 [1881], HOMFRAY, C. 1910. II. 1019 u. Verss. von MORGAN an zwei sehr verschiedenen Kohletypen) sind geringer als bei BERENYI (C. 1923. III. 469), zweifellos wegen der Aufstellung einer besseren  $\epsilon$ - $\varphi$ -Kurve. (Journ. physical Chem. **31** [1927]. 1601—26. Bell Telephone Labb., Incorporate I.) KRÜGER.

**William E. Garner und Douglas Mc Kie**, *Die Adsorptionswärme von Sauerstoff an Kohle.* II. (Vgl. BLENCH u. GARNER, C. 1924. II. 1065.) Die Adsorptionswärme von O<sub>2</sub> an Kohle geht bei wachsender Menge  $m$  des adsorbierten O<sub>2</sub> durch ein Maximum (70 Cal. bei  $1,5 \times 10^{-5}$  Grammol. adsorbiertem O<sub>2</sub> pro g Kohle). Die maximale Adsorptionswärme  $Q$  steigt mit der Temp. zunächst rasch, ist zwischen 100 u. 200° konstant (ca. 115 Cal.) u. wächst dann wieder zwischen 200 u. 450°. Unterhalb 100° sind



wahrscheinlich 2 Typen von Adsorptionskomplexen vorhanden, zwischen 100 u. 200° nur Typ II.; oberhalb 200° bildet sich Typ III. Die Abnahme von  $Q$  mit wachsendem  $m$  beruht offenbar darauf, daß molekular adsorbierter O<sub>2</sub> (Typ I.) immer mehr überwiegt; der Abfall bei sehr kleinen  $m$  hängt vielleicht damit zusammen, daß eine akt. Form vom Typus II. entsteht, die ihre innere Energie nur langsam als Wärme oder Strahlung abgibt, sie aber bei Zusammenstoß mit einer O<sub>2</sub>-Mol. verliert. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2451—57. London, Univ.) KRÜGER.



**M. L. Oliphant** und **R. S. Burdon**, *Adsorption von Gasen an der Quecksilberoberfläche*. Vff. untersuchen die Adsorption von Gasen an einer frisch gebildeten Hg-Oberfläche. Ein Schauer von 500 Hg-Tropfen pro Sek. fällt durch ein vertikales, 50 cm langes Rohr, an dessen Mitte ein Seitenrohr angeblasen ist. Durch das Seitenrohr wird ein langsamer Strom von H<sub>2</sub> oder Ar mit geringem Geh. an CO<sub>2</sub> geleitet. Der Gasstrom teilt sich u. geht durch 2 Ausflußrohre an den Enden des Vertikalrohrs in ein RAYLEIGH-Interferometer. Das von den fallenden Tropfen adsorbierte Gas wird also am unteren Ende der Röhre abgegeben, u. wenn CO<sub>2</sub> selektiv adsorbiert wird, so wird es sich in dem unteren Teil der Röhre anreichern, im oberen wird seine Konz. entsprechend abnehmen. Durch Zählen der Tropfen u. Messen des Hg-Vol. kann die Oberfläche bestimmt werden, während die Konz.-Änderung des Gases mittels des Interferometers bestimmt wird. Es ergibt sich, daß für Konz. von 5, 10 u. 15% CO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub> oder Ar innerhalb 1/5 Sek. nach Bldg. der Oberfläche eine monomol. CO<sub>2</sub>-Schicht von der Hg-Oberfläche adsorbiert wird. Bei einer Konz. von 1/2% CO<sub>2</sub> wird weniger bei 50% CO<sub>2</sub> mehr adsorbiert, als einer monomol. Schicht entspricht. (Nature 120 [1927]. 584—85. Adelaide, Univ.) E. JOSEPHY.

**Harry B. Weiser** und **Everett E. Porter**, *Die physikalische Chemie der Farblackbildung*. II. *Adsorption typischer Farbstoffe durch basische Beizmittel*. (I. vgl. C. 1927. II. 2164.) Vff. untersuchen die Adsorption von Orange II u. Metanilgelb durch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. von Methylenblau durch Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei verschiedener pH, indem sie eine bestimmte Menge Farbstofflg. mit einer bestimmten Menge des weitgehend gereinigten Oxydsols mischen, fallen, die Konz. vor u. nach Mischung mit dem Sol u. die pH vor u. nach der Fällung bestimmen. Die Adsorptionskurve von Orange II in Abhängigkeit von der pH ist derjenigen von Oxalat u. Sulfat sehr ähnlich; die Adsorption ist etwas geringer. Die von MARKER u. GORDON (C. 1925. I. 1813) beobachtete sehr geringe Adsorption bei pH > 3 beruht auf der Zurückdrängung der Farbstoffadsorption infolge Ggw. von überschüssigem Sulfat, der plötzliche Anstieg bei pH = 3 auf der Fällung der freien Farbsäure; die angebliche chem. Verb. ist nur ein inniges Gemisch von Oxydgel u. Krystallen der Farbsäure. Bei Metanilgelb scheidet sich die freie Farbsäure ab, wenn die HCl-Konz. des Bades 0,001-n. ist, bei geringeren HCl-Konz. verläuft die Adsorptionskurve n. Bei HCl-Konz. über 0,001-n. ist die Fällung des Farbstoffs der Menge der zugesetzten Säure proportional, bis das Bad fast erschöpft ist; in den sauersten Mischungen findet offenbar gleichzeitig Adsorption u. Fällung statt. Die Adsorption von Methylenblau beginnt scharf bei derselben Alkali-konz., bei der in Abwesenheit des Farbstoffs die Peptisation der hydrat. Oxyde zu negativen Solen einsetzt; die Knickpunkte in der pH-Adsorptionskurve von MARKER u. GORDON haben die gleiche Bedeutung. Bei höheren pH ist die adsorbierte Methylenblaumenge ein Maß für die von der Adsorption von OH-Ionen herrührende elektr. Ladung; das Maximum liegt bei derselben pH, bei der in Abwesenheit des Farbstoffs vollständige Peptisation des Oxyds stattfindet; bei noch höheren pH fällt die Adsorption des Methylenblaus ab. (Journ. physical Chem. 31 [1927]. 1704—15. Houston [Texas], The Rice Inst.) KRÜGER.

**Alan Leighton** und **Owen E. Williams**, *Der Einfluß der Temperatur auf die Grundviscosität von Eiscrememischungen*. (Vgl. C. 1927. I. 3060.) Für dieselbe Grundmischung läßt sich die Beziehung zwischen Konz. *C*, Grundviscosität  $\eta$  u. Temp. *T* durch eine Gleichung:  $\log \eta = a \cdot C + \log(b - cT)$  (*a*, *b*, *c* = empir. Konstanten) wiedergeben. Während des Gefrierprozesses tritt infolge der Temp.-Erniedrigung eine Erhöhung der Konz. des Zuckers u. der festen Bestandteile der Milch in der fl. Phase u. damit eine Zunahme der Viscosität ein; gleichzeitig wächst die Viscosität wegen der Temp.-Erniedrigung an sich. (Journ. physical Chem. 31 [1927]. 1663—68.) KRÜGER.

**A. Mallock**, *Die Konsistenz von Gemischen einer wahren Flüssigkeit und einer Flüssigkeit mit festen Teilchen*. In einem derartigen Gemisch wird einer Deformation Widerstand entgegengesetzt durch eine Kraft, die teilweise elast., teilweise viscoser Natur ist, diese ist die bedeutendere. Der Widerstand wird größer, wenn der Durchmesser der Teilchen kleiner wird. Wenn die Teilchen dicht gepackt sind, bringt jede Deformation des Gemisches eine Volumenzunahme mit sich. Die Ausdehnung solcher Gemische wird am Glaserkitt, trockenen Fußwegen, etc. erläutert. (Nature 120 [1927]. 619—20. Exeter.) E. JOSEPHY.

**G. Nonhebel**, **J. Colvin**, **H. S. Patterson** und **R. Whytlaw-Gray**, *Die Koagulation von Rauch und die Theorie von Smoluchowski*. (Vgl. WHYTLAW-GRAY u.



SPEAKMAN, C. 1923. III. 719.) Die früher beobachteten Abweichungen von der SMOLUCHOWSKISCHEN Gleichung beruhen auf Fehlern bei der Zählung; bei so großen Teilchen, wie sie in Rauch vorkommen, gibt das ZSIGMONDYSCHE Spaltultramkr. falsche Werte für die Teilchenzahl, besonders bei hoher Beleuchtungsintensität u. für Linsen hoher numer. Apertur. Es wird eine zur Auszählung von Rauchteilchen geeignete Zellenkonstruktion beschrieben. Unters. der Koagulation in verschiedener Weise hergestellter  $NH_4Cl$ -Nebel u. von Nebeln von *Antipyrin*,  $CdO$  u.  $As_2O_3$  ergibt gemäß der SMOLUCHOWSKISCHEN Theorie eine lineare Beziehung zwischen  $\sigma$  (reziproker Wert der Teilchenzahl pro cem) u. dem Alter  $t$ . Die Konstante  $K$  der Gleichung  $n = n_0 / (1 + n_0 K t)$  ist jedoch für die einzelnen Nebel verschieden. Die Koagulationsgeschwindigkeit ist im allgemeinen um so größer, je kleiner die anfängliche Teilchengröße ist. Für das Verhältnis des Radius der Wirkungssphäre zum ursprünglichen Teilchenradius ergibt sich nach der STOKES-CUNNINGHAMSCHE Gleichung für die Beweglichkeit ca. 3; dieser hohe Wert erklärt sich vielleicht durch die elektr. Ladung der Teilchen. Die  $NH_4Cl$ -Teilchen erscheinen im Ultramkr. als lose, sphär. Aggregate, die Antipyrinteilchen scheinen fl. zu sein. — Für D.<sup>18</sup> des Antipyrins wurde 1,18 gefunden. — Die Ergebnisse zeigen die weitgehende Analogie zwischen der raschen Koagulation von Hydrosolen u. der spontanen Koagulation von Rauch. (Proceed. Roy. Soc., London, Serie A. 116 [1927]. 540—53.) KRÜGER.

## B. Anorganische Chemie.

Kolar Ramakrishnaiyer Krishnaswami, *Das Atomgewicht von Antimon verschiedener Herkunft*. Das At.-Gew. von *Sb* aus reinstem  $Sb_2O_3$  von KAHLBAUM, Stibnit u. Cervantit von MYSORE, Stibnit aus dem A m h e r s t - Distrikt in B u r m a u. Stibnit von den südlichen S h a n - Staaten wird nach der Methode von WILLARD u. Mc ALPINE (C. 1921. III. 274) bestimmt u. Werte zwischen 121,744 u. 121,754 gefunden. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Erzen liegen innerhalb der Vers.-Fehler. Bei Unters. der Bromatmethode von MUZAFFAR (C. 1924. I. 1164) zeigten sich Schwierigkeiten bei der Auflösung des reinen *Sb* in konz.  $H_2SO_4$ . (Journ. chem. Soc., London 1927. 2534—39. Bangalore [Indien], Indian Inst. of Science.) KRÜ.

A. Rakowski und W. Poljanski, *Isodimorphismus von Natriumchlorid und Natriumbromid*. Herstellung von Natriumbromid. Durch fraktionierte Krystallisation aus W. können  $NaCl$  u.  $NaBr$  nicht voneinander getrennt werden. Die Ursache davon wurde in der Tatsache gefunden, daß  $NaCl$  u.  $NaBr$  Mischkrystalle bilden u. zwar würfelförmige wasserfreie Krystalle, falls  $NaCl$  im Überschuß, monokline Krystalle mit  $2 H_2O$ , falls  $NaBr$  im Überschuß vorhanden ist. Bei 8° sind die beiden Krystallformen miteinander u. mit der Lsg. im Gleichgewicht, wenn 100 Moll. Lsg. 3,6 Moll.  $NaCl$  u. 9,4 Moll.  $NaBr$  enthalten; die  $NaBr$ -Krystalle enthalten dabei 30 Gew.-%  $NaCl$ , die  $NaCl$ -Krystalle 22%  $NaBr$ . Die monokline Krystalle absetzenden Lsgg. enthalten bei ca. 8—10° stets ca. 13 Moll.  $NaCl + NaBr$  in 100 Moll. Lsg.; im Gebiet der regulären Krystalle nimmt die Summe der gel. Moll.  $NaCl + NaBr$  mit relativer Anreicherung an  $NaCl$  ab. — Aus  $CH_3 \cdot OH$  krystallisieren  $NaCl$  u.  $NaBr$  gesondert. Bei 15° lösen 100 g absol. Methylalkohol 17,42 g  $NaBr$  u. 1,55 g  $NaCl$  (einzeln); bei gleichzeitigem Auflösen werden 17,04 g Gemisch aus 99,68%  $NaBr$  u. 0,32%  $NaCl$  aufgenommen; die Trennung erfolgt also ohne Schwierigkeit. (Trans. Inst. pure chem. Reagents [russ.] Lfg. 6 [1927]. 5—9.) BJERMAN.

A. Travers, *Über das Ionengleichgewicht  $Al(OH)_3 + 6 F \rightleftharpoons AlF_6 + 3 OH$* . Wird die gegen Phenolphthalein neutrale Lsg. von  $KF$  mit dem getrockneten oder feuchten Gel von  $Al(OH)_3$  oder mit in W. suspendierten Krystallen von  $Al_2O_3$  behandelt, so wird, namentlich bei höherer Temp., hinzugesetztes Phenolphthalein deutlich gerötet. Die Rk. ist noch deutlicher, wenn man statt der Lsg. von  $KF$  einen Krystall dieses Salzes verwendet. Sogar kalziniertes  $Al_2O_3$  zeigt die Rk., wenn man es einige Min. mit W. kocht.  $Al_2O_3$  wird somit durch W. hydratisiert, u. das Hydrat ist, wenn auch nur wenig, l. Zwischen amorphem  $Al(OH)_3$  oder  $KAlO_2$ ,  $KF$  u. W. bildet sich ein Gleichgewicht aus, bei dem mit zunehmendem  $[KF]$  auch  $[OH^-]$  wächst. Andererseits wird künstlicher oder natürlicher Kryolith beim Behandeln mit starkem, überschüssigem  $KOH$  ( $pH > 13$ ) vollständig unter Bldg. von l. Aluminat zersetzt, während der Komplex  $AlF_6$  in einem sehr sauren Medium nicht zers. wird u. der Vers. ergibt, daß der natürliche Kryolith noch bei 500° durch nascierendes  $SO_3$  (aus geschmolzenem  $KHSO_4$ ) schwer



zersetzbar ist. Kryolith ist also in einem sehr weiten Gebiet von  $\mu\text{H}$ -Werten beständig. (Compt. rend. Acad. Sciences 185 [1927]. 893—95.) BÖTTGER.

**J. D. Main Smith**, *Die seltenen Erden*. (Vgl. C. 1927. II. 2489.) In der früheren Unters. hat Vf. auseinandergesetzt, daß die seltenen Erden nicht zu verschiedenen Gruppen des period. Systems gehören können, sondern alle Anologa des Sc sind, u. somit eine anomale Untergruppe der dritten großen Periode bilden. Die früher aufgefundenen Beziehungen in der Farbe der Salze der seltenen Erden zu der von Salzen von Elementen in anderen Gruppen sind rein zufällig. Vf. deckt vielmehr eine neue Farbbeziehung innerhalb der Salze der seltenen Erden selbst auf. Es zeigt sich, daß die Aufeinanderfolge der Farben der Salze der ersten 8 seltenen Erden ident. ist mit der der letzten 8 in umgekehrter Reihenfolge. Die folgende Tabelle zeigt den Zusammenhang zwischen dieser Farbensequenz u. den dreiwertigen Ionen der Elemente:

54 La,	68 Lu	farblos	0,	14	0	(0,0),	(6,8)
55 Ce,	67 Yb	„	1,	13	+1, -1	(1,0),	(6,7)
56 Pr,	66 Tm	grün	2,	12	+2, -2	(2,0),	(6,6)
57 Nd,	65 Er	rot	3,	11	+3, -3	(3,0),	(6,5)
58 Il,	64 Ho	gelb	4,	10	+4, -4	(4,0),	(6,4)
59 Sm,	63 Dy	„	5,	9	+5, -5	(5,0),	(6,3)
60 Eu,	62 Tb	schwach rosa	6,	8	+6, -6	(6,0),	(6,2)
61 Gd		farblos	7		$\pm 7$		(6,1)

Die Zahlen in der 1. Spalte sind die Elektronenzahlen der Ionen (Ordnungszahl — 3), in der 3. Spalte steht die Differenz der Elektronenzahlen der Ionen der betreffenden seltenen Erde u. der des La-Ions (Xenonstruktur). In der 4. Spalte stehen die Abweichungen dieser Differenz von 0 oder 14. Zwei Ionen verschiedener seltener Erden haben dann gleiche Farbe, wenn das eine so viel Elektronen über 0, wie das andere weniger als 14 hat. Die 14 Elektronen sind in 2 Untergruppen angeordnet, über die Verteilung der Elektronen auf diese Untergruppen gibt die 5. Spalte Aufschluß. Diese Elektronenstrukturen der seltenen Erden bestätigen das früher vom Vf. aufgestellte Gesetz über die Anzahl der Untergruppen eines Quantenzustandes u. der Elektronenbesetzungszahlen. Die Einteilung der seltenen Erden in diese beiden Gruppen entspricht auch ganz ihrem analyt. Verh. (Nature 120 [1927]. 583—84. Birmingham, Univ.) E. JOSEPHY.

**Ja. Gerassimow**, *Über die Darstellung von chemisch reinem Ammoniumbichromat*. Bei der Rk. (in wss. Lsg.)  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2 \text{NH}_4\text{Cl} = 2 \text{NaCl} + (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , entsteht ein zu viel  $\text{CrO}_3$  bzw. zu wenig  $\text{NH}_3$  enthaltendes Salz. Beim Kochen des verunreinigten Salzes mit W. fällt ein hauptsächlich aus Chrom<sup>III</sup>- u. Chrom<sup>VI</sup>-Oxyden bestehender Körper aus, der sich aus  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  beim Kochen stets von neuem bildet. Zur Gewinnung von  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  neutralisiert man daher  $\text{CrO}_3$  mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  u. dampft die Lsg. bei 50° ein. (Trans. Inst. pure chem. Reagents [russ.] Lfg. 6 [1927]. 22 bis 26.) BIKERMAN.

**Niels Bjerrum und Carl Faurholt**, *Einige Untersuchungen über basische Chromverbindungen*. Es wird eine Methode zur Best. von Hexaquoehrom  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+++}$  durch Ausfällung als *Casiumalaun* angegeben. Mit dieser Methode haben Vf. die Menge *latent basischer Verb.* in Chromnitratlsgg., die ohne oder mit Basenzusatz auf 75° erhitzt gewesen sind, bestimmt. In diesen Lsgg. wurde außerdem die Menge von *kolloidalem*, mit Schwefelsäure u. A. fällbarem *latent bas. Cr* festgestellt. Das Gleichgewicht in bezug auf wenig oder nicht kolloidale *latent bas. Verb.* scheint sich bei 75° in wenigen Tagen einzustellen. Dagegen ist die Bldg. von kolloiden *latent bas. Verb.* bei dieser Temp. selbst nach 3—4 Monaten noch nicht zu Ende. Durch Vergleich mit älteren Best. (BJERRUM, C. 1910. II. 867) von der Menge maskierten Hydroxyls in erhitzten Chromsalzlsgg. wurde das Verhältnis zwischen Cr u. maskiertem Hydroxyl in den *latent bas. Verb.* berechnet. (Ztschr. physikal. Chem. 130 [1927]. 584—91. Kopenhagen, Chem. Labor. d. Tierärztl. u. Landwirtschaftl. Hochsch.) EISNER.

**G. Tammann und K. Schaarwächter**, *Das Verhalten des Eisens zu anderen Elementen*. S, Se, Te, Sb, Zn u. Al wirken auf Fe mit einer merklichen Geschwindigkeit ein, nach dem sie fl. geworden sind. Die Einw. des roten P u. As beginnt, nachdem ihre Dampfdrucke beträchtliche Werte erhalten haben. Ca, B, Si u. C wirken auf Fe-Pulver weit unterhalb der FF. ihrer eutekt. Mischungen ein, die sie mit Fe bilden. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 167. [1927]. 401—10. Göttingen, Univ.) WILKE.

**G. Tammann und K. Ewig**, *Zur Kenntnis des Eisencarbids ( $\text{Fe}_3\text{C}$ )*. Für verschiedene C-Stähle wurden die Temp.-Magnetisierungskurven aufgenommen. Zwischen



200 u. 220° trat plötzlich eine Abnahme der Ablenkung der Magnetnadel durch das betreffende Stahlstück (C-Geh.: 0,15%, 0,3, 0,5, 0,94, 1,3, 2,0 u. 3,9%) ein. Diese Änderung der Magnetisierbarkeit nimmt mit wachsendem C-Geh. zu u. ist dem C-Geh. u. damit auch dem Fe<sub>3</sub>C-Geh. proportional. Isoliertes Fe<sub>3</sub>C zerfällt bei längerer Erhitzungsdauer sogar bei 500° fast vollständig. Es ist sehr leicht möglich, daß die im Fe<sub>3</sub>C gelösten Gase den Zerfall beschleunigen, während das mit Gasen nicht beladene Carbid im Stahl eine viel höhere Zerfallstemp. zeigt. Das entwickelte Gas bestand in Vol.-% aus: 14,75% CO<sub>2</sub>, 1,65% ungesätt. K-W., 33,2% Co, 39,3% H<sub>2</sub>, 3,1% CH<sub>4</sub> u. 8% N<sub>2</sub>. Die Umwandlungswärme des Fe<sub>3</sub>C muß kleiner sein als 0,02 cal je 1 g Fe<sub>3</sub>C. Die Volumvergrößerung bei der Umwandlung des Fe<sub>3</sub>C ist für 1 g Zementit 0,0714 cmm für ein Fe<sub>3</sub>C, das aus einem Stahl mit etwa 0,9% C stammt u. 0,0705 cmm bei einem Roheisen mit 3,9% C. Es wurde dann der Einfluß des Si, Mn, Ti, Al u. B auf die Umwandlungstemp. untersucht. Durch hohen Si-Geh. wird die Umwandlungstemp. um etwa 50° erniedrigt, durch 2% Mn findet keine merkliche Beeinflussung statt, durch 5% Mn tritt eine Erniedrigung um etwa 100° ein u. durch 10% Mn wird der Punkt unterhalb 20° verschoben. Ein Zusatz von 0,5% B zu einem Stahl mit 3% C erniedrigt die Umwandlungstemp. so stark, daß sie unterhalb 20° fällt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 167 [1927]. 385—400. Göttingen, Univ.) WILKE.

**G. I. Petrenko**, *Über den Umwandlungspunkt des Zinks bei 175°*. Eine Unters. der Struktur des bei 150—140° abgeschreckten Zinks bestätigt den zweiten Umwandlungspunkt des Zinks von 175°, da die bei 175° sich bildende Modifikation des Zn auch mkr. zu beobachten ist. In dem bei 250° abgeschreckten Zink (Umwandlungspunkt 300°, vgl. C. 1927. II. 403) ist die Korngröße eine ziemlich gleichmäßige. Wird das Zn von der Schmelztemp. bis zu 146° abgekühlt u. dann abgeschreckt, so wird das Korn viel ungleichmäßiger, neben größeren Körnern treten viele sehr kleine auf. Die kleinen Körnchen sind Kristallisationszentren, die sich bei der Umwandlung bei 175° gebildet haben u. deren weiteres Anwachsen durch das Abschrecken unterbrochen wurde. Die großen Körner sind wahrscheinlich die Kerne der zwischen 175 u. 300° beständigen Modifikation, welche bereits gewachsen sind. Bei langsamer Abkühlung wachsen auch die unter 175° entstandenen Kerne zu größeren Kristalliten aus. — Die α-Form des Zn ist stabil bis 175°, die β-Form von 175—300°, die γ-Form von 300—419°. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 167 [1927]. 411—12. Charkow, Inst. f. Volksbildung.) BLOCH.

**G. Grube und M. Staesche**, *Das ternäre System Manganophosphat-Phosphorsäure-Wasser und die Diphosphatomangansäure*. Durch Überführungsmessungen (K. VOLZ, Dipl. Arbeit, Stuttgart 1925) wird festgestellt, daß in der Lsg. von Manganophosphat in hochkonz. Phosphorsäure eine komplexe, Mn-haltige Säure vorhanden ist, in der das Mn ein Bestandteil des Anions ist. Die Aufnahme der Isothermen des ternären Systems  $Mn_3(PO_4)_2 \cdot H_3PO_4 \cdot H_2O$  bei 25 u. 55° (die Isotherme bei 55° wurde von M. ZIPFEL, Dipl. Arbeit, Stuttgart 1926 bestimmt) zeigte, daß dieser Säure die Formel  $H_4[Mn(PO_4)_2] \cdot 3 H_2O$  zukommt, sie also eine Diphosphatomangansäure ist. Die Säure geht beim Trocknen im Exsiccator über  $H_2SO_4$  unter W.-Abgabe in  $H_4[Mn(PO_4)_2] \cdot H_2O$  über. Durch  $H_2O$  wird sie unter Ausscheidung von  $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 2 H_2O$  zers. — Die Verss. ergaben, daß in dem Temp.-Gebiet zwischen 25 u. 55° als stabile Bodenkörper neben Phosphorsäure verschiedener Konz. nur die Verbb.  $Mn_3(PO_4)_2$ ,  $MnHPO_4$  u.  $H_4[Mn(PO_4)_2] \cdot 3 H_2O$  existieren. — Vff. haben das K-Salz  $K_3H[Mn(PO_4)_2] \cdot 5 H_2O$  u. das Na-Salz  $Na_2H_2[Mn(PO_4)_2] \cdot 4 H_2O$  dargestellt. (Ztschr. physikal. Chem. 130 [1927]. 572—83. Stuttgart, Techn. Hochsch.) EISNER.

**L. Fernandes**, *Komplexe des Uranyls mit Polyphenolsäuren*. (Vgl. C. 1927. II. 2592.) Die früher gemachte Beobachtung, daß die Beständigkeit der Komplexsalze dieser Gruppe abhängt von der Zahl u. Stellung der phenol. OH-Gruppen, wird an den Komplexsalzen der Naphthol-o-carbonsäure u. der Protocatechusäure bestätigt. Versetzt man eine Lsg. von Uranylacetat mit Naphthol-o-carbonsäure, so entsteht eine Rotfärbung, die sich auf Zusatz von Alkalicarbonaten vertieft. Aus der neutralen oder schwach alkal. Lsg. läßt sich das Komplexsalz abscheiden. Durch starken Alkaliüberschuß wird der Komplex zerstört u. es fällt das Pyruurat aus. Bei den Komplexsalzen der Protocatechusäure findet unter den gleichen Bedingungen keine Zers. statt. Verwendet man auf 1 Mol. Uranylacetat 2 Mol. Naphthol-o-carbonsäure, so entstehen Komplexe, die sich von der Säure  $[UO_2(C_{10}H_8OCCOO)_2]H_2$  ableiten. Aus schwach saurer Lsg. u. in Ggw. eines großen Überschusses von Uranylacetat scheiden sich gelbe Krystalle ab, die sich von der Säure  $[UO_2(C_{10}H_8OCCOO)]H_2$  ableiten. Von der Komplexsäure



des 1. Typus werden dargestellt (in Zusammenarbeit mit **F. Palazzo**): Das *K*-, *Na*-, *Guanidin*- u. *Ba*-Salz, vom 2. Typus nur das *K*-Salz. In allen Salzen ist nur ein H-Atom der Säure durch Metall ersetzt. — Mit Protocatechusäure wurden folgende Komplexsalze dargestellt: *Guanidinsalz*,  $[\text{UO}_3(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{COO})]\text{GuH}$ ; das *Anilinsalz*,  $[\text{UO}_3(\text{CH}_2\text{O}_2\text{COO})]\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{H} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , das *K*-Salz,  $[\text{UO}_3(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{COO})]\text{KH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , u. das *Guanidinsalz* eines 2. Typus,  $[\text{UO}_3(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{COO})_2]\text{GuH} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ , gelbe Krystalle; weniger beständig als die vorst. Salze, die alle rot gefärbt sind. (*Atti R. Accad. Lincei [Roma]*, Rend. [6] 6 [1927], 102—06.)

OHLE.

**P. Fedotjew**, *Über die Ursache der Haarkupferbildung im Kupferstein*. (Ein Beitrag zum System *Fe-Cu-S*.) Experimentell mitbearbeitet von **D. Nedrigailow**. Das System  $\text{FeS-Cu}_2\text{S}$  wurde mittels therm. Analyse untersucht. Es wird dann eine Erklärung für die bei der tieferen Abkühlung der Schmelzen stattfindende Bldg. von Haarkupfer gegeben. Als Ursache wird die Instabilität des  $\text{Cu}_2\text{S}$  während der Abkühlung seiner festen Lsg. angesehen. Dieser Vorgang, der durch die umkehrbare in fester Lsg. verlaufende Rk.  $\text{Cu}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{CuS}$  dargestellt wird, kann in eine Gruppe eingereiht werden mit den Rkk. gewisser Kupferoxydulsalze, die in wss. Lsgg. in entsprechende Kupferoxydsalze u. metall. Cu zerfallen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 167 [1927], 329—40. Leningrad, Polytechn. Inst.)

WILKE.

**L. M. Dennis** und **S. M. Joseph**, *Germanium*. XXIII. *Germaniummonosulfid*. (XXII. vgl. C. 1927. II. 2657.) Die optimale Temp. für die Herst. von *GeS* durch Red. von  $\text{GeS}_2$  im  $\text{H}_2$ -Strom unter Vermeidung der Abscheidung von Ge ist ca.  $480^\circ$ . Sehr harte, schwarze, undurchsichtige, wahrscheinlich rhomb. bipyramidale Krystalle, prakt. unl. in Mineralsäuren. Durch Schmelzen mit KOH u. langes Digerieren mit wss. KOH gel. (*Journ. physical Chem.* 31 [1927], 1716—18. Ithaca [New York].) KRÜ.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**Walter Wahl**, *Über den isomorphen Ersatz von Silicium durch Aluminium*. (Vgl. C. 1927. I. 1663.) Vf. erklärt den isomorphen Ersatz von Si durch Al in den Amphibolen, Pyroxenen u. der Melilitgruppe dadurch, daß die Verbb. nicht als Doppelsalze, sondern als Komplexverbb. aufgefaßt werden. Es handelt sich dabei demnach nicht um Ersatz von vierwertigem Si durch dreiwertiges Al, sondern um einen isomorphen Ersatz von Si-Atomen mit der Koordinationszahl 6 durch Al-Atome mit der Koordinationszahl 6. (*Ann. Acad. Scient. Fennicae. Serie A [Komppa-Festschrift]* 29 [1927], Nr. 22. 12 Seiten. Sep.)

E. JOSEPHY.

**Gilbert Hart**, *Die Nomenklatur der Kieselsäure*. Nomenklatur der Krystallvarietäten, Quarz, Cristobalit, Tridymit, Chalcedon, Opal usw. (*Amer. Mineralogist* 12 [1924], 383—95. Birmingham, Alabama.)

ENSZLIN.

**Earl V. Shannon**, *Apatitkrystalle von Wiants Quarry, bei Pilot, Maryland*. Krystallograph. Messungen. (*Amer. Mineralogist* 12 [1927], 408—10.)

ENSZLIN.

**E. L. Bruce** und **Margaret Light**, *Barytocoëstin von den Kingden Blei Minen, Galetta, Ontario*. Der *Barytocoëstin* bildet nadelförmige Krystalle der Zus.  $81,5\%$   $\text{BaSO}_4$  u.  $18,5\%$   $\text{SrSO}_4$  mit der Lichtbrechung 1,629 u. der Doppelbrechung 0,001. (*Amer. Mineralogist* 12 [1927], 396—98.)

ENSZLIN.

**Earl V. Shannon**, „*Blythit*“ und der *Mangangranat von Amelia, Virginia*. Der *Blythit* ist in reinem Zustand als Mangangranat zu betrachten mit der Zus.  $3 \text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2$ . Die Berücksichtigung der Tatsache, daß das *Blythit*-Molekül auch in anderen Granaten eintreten kann, erleichtert oft wesentlich die Aufstellung einer Formel. Der Granat von Amelia hat die Zus.  $35,76 \text{SiO}_2$ , Spur  $\text{TiO}_2$ ,  $17,38 \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $0,92 \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $17,38 \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $0,92 \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $3,47 \text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $4,97 \text{FeO}$ ,  $1,66 \text{CaO}$ ,  $0,22 \text{MgO}$ ,  $34,86 \text{MnO}$  u.  $0,58 \text{H}_2\text{O}$  oder er besteht aus  $70,41\%$  Spessartin,  $12,13\%$  *Blythit*,  $11,47\%$  *Almandin*,  $3,05\%$  *Andradin*,  $1,81\%$  *Grossular* u.  $0,81\%$  *Pyrop*. (*Journ. Washington Acad. Sciences* 17 [1927], 444—52. U. S. Nat. Mus.)

ENSZLIN.

**Earl V. Shannon** und **M. N. Short**, *Eine Neuuntersuchung des Bleisulfosalzes Keeleyit von Bolivien*. Das von GORDON beschriebene Mineral *Keeleyit* hat nicht die Zus.  $2 \text{PbS} \cdot 3 \text{Sb}_2\text{S}_3$ , sondern ergab bei der Analyse  $0,60 \text{Unl.}$ ,  $29,80 \text{Pb}$ ,  $0,52 \text{Ag}$ ,  $0,84 \text{Fe}$ ,  $1,24 \text{Zn}$ ,  $0,64 \text{Cu}$ ,  $0,18 \text{Sn}$ ,  $0,27 \text{As}$ ,  $43,32 \text{Sb}$  u.  $23,02 \text{S}$ , was einer Formel  $4 \text{PbS} \cdot (\text{Zn, Fe, Cu, Ag}_2)\text{S} \cdot 5 \text{Sb}_2\text{S}_3$  entsprechen würde. Damit würde derselbe in die Zinkenitgruppe gehören. (*Amer. Mineralogist* 12 [1927], 405—08.)

ENSZLIN.

**P. Aloisi**, *Beitrag zum Studium der manganhaltigen Pyroxene*. Mitteilung über die chem. Zus. u. die opt. Eigg. zweier manganhaltiger Pyroxene, eines *Rodonites* vom



Monte Nero (Rocchetta di Vara) u. eines Rodonites vom S. Marcel (Val d'Aosta). (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 5 [1927]. 1017—21.) GOTTFRIED. 7

Behrend, *Deutsche Quecksilberlagerstätten*. Übersicht über die wichtigsten Lagerstätten. (Metallbörse 17 [1927]. 2441—42. Berlin.) EISNER

G. Testi und G. Inardi, *Beitrag zur Kenntnis bituminöser Gesteine*. Trägt ein einige g gepulvertes Gestein in Petroleum ein u. setzt nach kurzer Einw. den Strahlen einer Uviollampe aus, so zeigt Fluoreszenz der Fl. die Ggw. von KW-stoffen an. (Annali Chim. appl. 17 [1927]. 446. Rom.) GRÜNDR ES L.

Donald J. Matthews, *Beobachtungen von Temperatur und Salzgehalt im Golf von Aden*. Die Schwankungen der Temp. u. des Salzgeh. im Golf von Aden mit der Tiefe sind gemessen worden. Der mittlere P-Geh. beträgt in den oberen 50 m ca. 0,03 mg  $P_2O_5$  pro Liter, von 200 m an abwärts nimmt er zu u. erreicht 0,143 mg bei 1750 m Tiefe. Zwischen 500 u. 1750 m Tiefe beträgt der As-Geh. 0,005 mg  $As_2O_3$  pro Liter, während in den oberen 50 m weniger als 0,001 mg enthalten ist. (Nature 120 [1927]. 512.) E. JOSEPHY.

Jean Cabannes und Jean Dufay, *Die Veränderlichkeit der in der Atmosphäre vorkommenden Mengen Ozon*. (Vgl. C. 1927. II. 2535.) Nach der früher angegebenen Methode wurde die Dicke der Ozonschicht in der Atmosphäre durch Messung der Transparenz der Atmosphäre im sichtbaren Spektrum bestimmt. Dabei wurde auf dem Mount-Wilson eine Schwankung mit der Jahreszeit festgestellt in der Art, daß von Juni bis Oktober die Dicke der Ozonschicht sich um beinahe  $\frac{1}{3}$  vermindert. In der in den Tropen gelegenen Station Calama ist diese Schwankung kaum wahrnehmbar u. geht im umgekehrten Sinne. Außerdem konnten tägliche unregelmäßige Schwankungen festgestellt werden, deren Amplitude ebenfalls ein Drittel der Gesamtschichtdicke betragen kann. Es scheint eine Abhängigkeit der Schichtdicke von der akt. Sonnenstrahlung vorhanden zu sein. (Journ. Physique Radium [6] 8 [1927]. 353—64.) ENSZLIN.

John T. Lonsdale, *Der Florence Meteorit von Williamson County, Texas*. Der am 21. Jan. 1922 gefallene Meteorit wiegt 3,64 kg u. hat die Zus. 17,62% Metall, 5,01% Troilit u. 77,37% Gestein. Die Analyse ergab 36,115  $SiO_2$ , 2,756  $Al_2O_3$ , Spur  $TiO_2$ , 10,880 FeO, 2,782 CaO, 23,370 MgO, 0,539 MnO, 0,140 NiO, 19,290 Fe, 1,492 Ni, 0,075 Co, 0,002 Cu, 1,842 S, 0,003 P, 0,259  $P_2O_5$ , 0,183  $Cr_2O_3$ , 0,573  $K_2O$  u. 0,388  $Na_2O$ . Der Stein gehört zu der Klasse der Chondriten u. enthält viel Olivin u. Enstatit. (Amer. Mineralogist 12 [1927]. 398—404.) ENSZLIN.

## D. Organische Chemie.

C. F. van Duin, *Zur Frage der Berechnung des allgemeinen, abwechselnden und Orthoeffekts von Substituenten*. Vf. wendet sich gegen die Kritik BERGERS (C. 1927. II. 1810) an seiner Auffassung, daß der allgemeine Effekt sich nicht durch Vermittlung der Kohlenstoffkette fortpflanzt (C. 1927. II. 250), weil gerade diese Vermittlung der Kohlenstoffkette einen integrierenden Bestandteil der LEWISSchen (LEWIS, Valence and the Structure of Atoms and Molecules, New York 1923, S. 85) Vorstellung der Elektronenverschiebung infolge des allgemeinen Effekts bilde. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46 [1927]. 770—74. Utrecht.) FIEDLER.

G. Berger, *Zur Frage der Berechnung des allgemeinen, abwechselnden und Orthoeffekts von Substituenten*. Vf. bemerkt zu den Ausführungen von VAN DUIN (vorst. Ref.), daß LEWIS selbst schon gesagt hat, daß wahrscheinlich nicht der ganze Effekt der Elektronenverschiebung durch die Vermittlung der Kohlenstoffkette hervorgerufen wird, sondern daß eine direkte Wrkg. nebenbei angenommen werden könnte. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46 [1927]. 855—57. Wageningen, Landwirtschaftl. Hochschule.) FIEDLER.

C. F. van Duin, *Zur Frage der Berechnung des allgemeinen, abwechselnden und Orthoeffekts von Substituenten*. Schlußwort an G. Berger. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. betrachtet den ganzen allgemeinen Effekt als direkte Wrkg., deren Größe vom räumlichen Abstand u. dem Gesamteinfluß aller im Molekül vorhandenen Kraftfelder abhängig ist. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46 [1927]. 858—60. Utrecht.) FIEDLER.

Calvin A. Knauss und Judson G. Smull, *Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Brom und ungesättigten Fettsäuren als Beweis für Stereoisomerie*. Vff. fanden, daß die Geschwindigkeit der Bromierung von Öl-, Linol- u. Linolensäure im umgekehrten Verhältnis zur Zahl der Doppelbindungen steht, d. h. Ölsäure reagiert



am schnellsten, Linolensäure am langsamsten. Die Bromierungsgeschwindigkeit der gemischten Fettsäuren von Mohnsaat, Sojabohnen, Leinsaat u. Perillaöl stand in direkter Beziehung zu den Säurekomponenten. Unter dem Einfluß von ultravioletttem Licht schreitet die Bromierung der sogenannten reinen Säuren als auch der gemischten Fettsäuren über den Bromierungswert im Dunkeln hinaus fort. Vff. glauben dies in dem Sinne interpretieren zu können, daß ungesätt. Stereoisomere zugegen sind, die nach den bisherigen Analysenmethoden nicht angezeigt werden. cis-Modifikationen von stereoisom. Verb. reagieren im allgemeinen mit  $\text{Br}_2$  nur schwierig. Vff. nehmen bestimmt an, daß Linolensäure im Leinöl in verschiedenen stereoisomeren Formen zugegen ist, u. daß dies manches auffällige Verh. der Fettsäuren trocknender Öle erklärt. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2808—15. Bethlehem [Penn.], Univ.)

KINDSCHER.

**John R. Sampey**, *Die Polarität der Kohlenstoff-Halogen-Bindung. I. Entwicklung einer quantitativen Methode zur Bestimmung der relativen Geschwindigkeiten der sauren Hydrolyse der positiven Halogene.* (Vgl. C. 1927. II. 2174.) Eine abgewogene Menge eines organ. Halids wurde in einem Erlenmeyerkolben, nach Verdrängen der Luft durch  $\text{N}_2$ , mit  $\text{SnCl}_2$  (60 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 1000 g 37°/oig. Salzsäure u. 3700 ccm 95°/oig. Ä.) am Rückflußkühler auf 70° erhitzt. Nach bestimmten Zeiten wurde die Lsg. gekühlt u. die Menge des durch Hydrolyse abgespaltenen Halogens durch Titration des Überschusses  $\text{SnCl}_2$  mit  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. bestimmt. Zum Entfernen jeden Atoms Br oder J war 1 Mol.  $\text{SnCl}_2$  erforderlich. Untersucht wurde: 1-Jod-2-oxynaphthalin, 1-Brom-2-oxynaphthalin, 1-Brom-2-methoxynaphthalin, 1,6-Dibrom-2-oxynaphthalin, 2,4-Dibrom-1-oxynaphthalin, 1,4-Dibrom-2,3-dioxynaphthalin, 1,4,6,7-Tetrabrom-2,3-dioxynaphthalin, 4,6-Dijodresorcin, 4,6-Dibromresorcin, 2,5-Dibromhydrochinon, 4,5-Dibromcatechin, 1,2-Dimethoxy-4,5-dijodbenzol, 3,4,5,6-Tetrabromcatechin u. 2,4-Dibromphenol. Das auffallendste Ergebnis ist die bemerkenswerte Rk.-Fähigkeit der Halogenatome in den Halogenaphtholen. Identifizierung der organ. Rk.-Prodd. zeigte, daß die Halogene in 6- u. 7-Stellung nicht dem Test für positives Halogen entsprechen, da sie selbst bei fortgesetztem Erhitzen nicht abgespalten werden. 6-Brom-2-oxynaphthalin wurde nach Red. des 1,6-Dibrom-2-oxynaphthalins isoliert, u. 6,7-Dibrom-2,3-dioxynaphthalin lieferte die Red. des Tetrabromderiv. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2849—52.)

KINDSCHER.

**John R. Sampey**, *Die Polarität der Kohlenstoff-Halogen-Bindung. II. Die Kinetik der sauren Hydrolyse von Halogenphenolen und Halogenaphtholen.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die Unters. des Einflusses einer Änderung der  $[\text{H}^-]$ - u.  $\text{SnCl}_2$ -Konz. auf die Geschwindigkeit der sauren Hydrolyse der in vorst. Ref. genannten Verb. ergab, daß die Geschwindigkeit der Entfernung von positivem Halogen aus Halogenphenolen u. -naphtholen mit der Säurekonz. anwächst, während sie in saurer Lsg. von der  $\text{SnCl}_2$ -Konz. unabhängig ist. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2853—58. Birmingham, Alabama, Univ.)

KINDSCHER.

**Anton Skrabal** und **Emmerich Gitschthaler**, *Die Kinetik der Verseifung des Glyoxaltriacetats.* Die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Glyoxaltriacetat  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$  wurde bei 25° in neutraler, saurer u. alkal. wss. Lsg. untersucht. Da die Rkk.  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})(\text{HO})\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{OCH} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$  bzw.  $\text{O} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH})(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \rightarrow \text{O} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{O}$  rasch verlaufen, so sind für die Reaktionsgeschwindigkeit die ersten Halbverseifungen  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2 \rightarrow (\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})(\text{HO})\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$  u.  $\text{O} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{O} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH})(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)$  maßgebend. Es ergab sich nun, daß die Konstanten der beiden Rkk. in solchem Verhältnis zueinander stehen (vgl. WEGSCHEIDER, C. 1915. II. 454), daß der gesamte Reaktionsverlauf monomolekular erscheint. In reinem W. ist  $k = 0,69 \cdot 10^{-4}$  (Min., log nat), in saurer Lsg. ist  $k = 0,00820 \cdot [\text{H}^-]$ , in alkal. Lsg. ist  $k = 1370 \cdot [\text{OH}^-]$ . Am langsamsten verläuft die Hydrolyse bei  $\text{pH} = 4,4$ . — Bei der Zusammenstellung aller an Acetaten gemessenen Hydrolysegeschwindigkeiten ergibt sich, daß die Geschwindigkeitskonstanten in alkal. Lsg. sich in Abhängigkeit von der Natur der alkoh. Komponente viel stärker ändern (Glyoxal: Methyläthylcarbinol = 28000:1), als die in saurer Lsg. (Methyläthylcarbinol: Acetaldehyd = 22:1). Die Geschwindigkeit der alkal. Verseifung wird durch steigende Säurestärke der alkoh. Komponente begünstigt, durch Anhäufung von Radikalen um den Äther-Sauerstoff gehemmt. — Zum Schluß werden die Verss. von FAURHOLT (C. 1927. I. 2875) diskutiert. (Ztschr. physikal. Chem. 128 [1927]. 459—71. Graz, Univ.)

BIKERMAN.



L. I. Dana, J. N. Burdick und A. C. Jenkins, *Einige physikalische Eigenschaften des Vinylchlorids*. Vf. maßen den Dampfdruck des Vinylchlorids im Bereich  $-28^{\circ}$  bis  $+60^{\circ}$ . Der Kp. bei 1 at wurde zu  $-13,9 \pm 0,1^{\circ}$  gefunden. Die D.D. wurden im Temp.-Bereich  $-13^{\circ}$  bis  $+60^{\circ}$  gemessen. Der F. wurde zu  $-159,7 \pm 0,1^{\circ}$  gefunden. Nach VAN LAAR wurde der krit. Druck zu 52,2 at, die krit. Temp. zu  $142^{\circ}$  u. das spezif. Vol. des gesätt. Dampfs berechnet. Die latenten Wärmen wurden mittels der Gleichung von CLAPEYRON errechnet. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2801—06. Buffalo [N. Y.] KINDSCHER.

C. Sandonnini, *Einwirkung des Acetylens auf die Oxyde des Kohlenstoffs*. Es wurde Acetylen mit CO bzw. CO<sub>2</sub> in Ggw. von Katalysatoren auf Temp. nicht über  $400^{\circ}$  erhitzt; tritt ohne Katalysator eine Rk. der Gase erst über  $400^{\circ}$  ein. Strömungsgeschwindigkeit der Gase durch die Glasrohre, die den Katalysator auf 40 cm Länge enthielten, war  $1\frac{1}{2}$  l pro Stde. Als Katalysatoren dienten Ni, Co, Fe u. Cu allein u. in gegenseitigen Mischungen oder Mischungen dieser Metalle mit Al. Die beste Ausbeute an Rk.-Prodd. lieferten Ni bzw. Co. Bei  $300^{\circ}$  wurde bei Ni-Katalysator u. einer durchschnittlichen Mischung von 630 ccm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> u. 370 ccm CO<sub>2</sub> erhalten: 140 ccm CO<sub>2</sub> zurück, 10 ccm ungesätt. KW-stoffe, 15 ccm H<sub>2</sub>O, 65 ccm gesätt. KW-stoffe, während die Zers. des C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> hauptsächlich unter Bldg. von Cupren u. dessen Zers.-Prodd. vollständig war. Unter denselben Versuchsbedingungen lieferte die Katalyse mit Co 98 ccm CO<sub>2</sub>, 42 ccm ungesätt. KW-stoffe, 5 ccm H<sub>2</sub>O u. 15 ccm gesätt. KW-stoffe. Aus Mischungen von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> u. CO mit 51% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> verschwanden bei  $300^{\circ}$  mit Ni 75% u. mit Co 91% des CO. — Die Unters. der nach 20 Stdn. aus einer Mischung von CO u. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (mit 65% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) mit Ni bei  $280-290^{\circ}$  erhaltenen 7 ccm einer wss. u. 3 ccm einer öligen Fl. ergab einige Tropfen *Acetaldehyd* u. Anzeichen für das Vorhandensein von *Formaldehyd*, *Acrylaldehyd* u. *Styrol*. Bzl. war nicht vorhanden. Aus den Verss. ergibt sich, daß CO<sub>2</sub> u. CO erst in Rk. treten unter Bedingungen, bei denen CO sich in CO<sub>2</sub> u. C zersetzt u. zwar bei Temp., bei denen die Zers. des aus C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> gebildeten Cuprens unter H-Abspaltung schon vorgeschritten ist. Wenn aus der Analyse zu erkennen ist, daß die beiden Oxyde in erheblichen Mengen aus dem Rk.-Gemisch verschwunden sind, zeigt sich gleichzeitig eine starke Bldg. von W. u. eine starke Verminderung der Substanzen, die als Prodd. der unabhängigen Zers. des C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> angesehen werden können. Aus der geringen Menge der gebildeten organ. Verb. u. der Tatsache, daß die Bldg. stets von Wasserblgd. begleitet ist, scheint es am wahrscheinlichsten, daß sie ihren Ursprung der Einw. des W. auf noch unzersetztes C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> verdanken. (Gazz. chim. Ital. 57 [1927]. 781—92. Padua, Univ.) BEHRLE.

J. F. Durand und Marcel Banos, *Einwirkung des Acetylens auf die Metalle, deren Acetylenide explosiv sind*. Vff. haben eine eigentümliche, von Feuererscheinung begleitete katalyt. Zers. des Acetylens beobachtet, welche eintritt, wenn man das Gas bei at-Druck über erhitztes Ag, Au, Cu oder Hg leitet, d. h. über diejenigen Metalle, deren Acetylenide explosiv sind. Andere Metalle bringen die Erscheinung nicht hervor. Das Gas wurde aus in CH<sub>3</sub>OH getauchtem C<sub>2</sub>Ca entwickelt u. sehr sorgfältig gereinigt u. getrocknet. Die Verss. wurden in einem nach dem Ausgang des Gases zu leicht geneigten Glasrohr vorgenommen, an welches sich zur Kondensation von Fl. ein mit aufsteigendem Kühler versehenes Gefäß anschloß. Das aus Ag-Formiat dargestellte Ag befand sich in einem Porzellanschiffchen. Gegen  $400^{\circ}$  Schwärzung des Ag u. Bldg. weißer, nicht kondensierbarer Dämpfe. Gegen  $600^{\circ}$  Auftreten einer ca. 2 cm breiten glänzenden Flamme, ca. 3 cm vom hinteren Ende der Ag-Schicht entfernt, Fortschreiten derselben entgegen dem Gastrom bis zum vorderen Ende der Ag-Schicht, dann plötzliches Verlöschen. Die Flamme hinterläßt eine dichte, schwarze, sich schnell absetzende Wolke. Die Erscheinung läßt sich beliebig oft wiederholen. Das entweichende Gas ist reiner H. Sowohl im als einige cm hinter dem Schiffchen befindet sich jetzt ein Gemisch von Ag u. C, d. b. es ist Ag in Form einer flüchtigen Verb. transportiert worden. Zunächst findet wahrscheinlich folgende Rk. statt:  $C_2H_2 + 2Ag = C_2Ag_2 + H_2$ ; sodann reagiert C<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub> mit C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> unter Bldg. einer flüchtigen Ag-Verb., welche sich unter den beschriebenen Erscheinungen zers. — Au wurde in Form von Blattgold verwendet. Gegen  $300^{\circ}$  reichliche Bldg. von teerigen Prodd. Gegen  $480^{\circ}$  Eintreten der Flammenerscheinung. — Bei den Verss. mit elektrol. Cu wurde, um Bldg. von Cupren zu vermeiden, das Rohr mit reinem CO<sub>2</sub> gefüllt u. bei ca.  $400^{\circ}$  das CO<sub>2</sub> allmählich durch C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ersetzt. Wieder Bldg. von teerigen Prodd. Gegen  $480^{\circ}$  Flammenerscheinung, welche gegen  $620^{\circ}$  verschwindet, um bei  $480^{\circ}$  wiederzukehren. Gegen  $220^{\circ}$  Bldg. von Cupren. Daher zur Unters. der Zers.-



Prodd. im  $\text{CO}_2$ -Strom erkalten lassen. — Bei den Verss. mit Hg wurde dieses in ein ausgezogenes Röhrchen gefüllt u. im Versuchsrohr erhitzt, so daß nur Hg-Dämpfe auf das  $\text{C}_2\text{H}_2$  wirkten. Gegen  $540^\circ$  Flammenscheinung, welche bei  $680^\circ$  verschwindet. — Es handelt sich um eine katalyt. Zers. des  $\text{C}_2\text{H}_2$  in C u. H, u. zwar, wie die Verss. mit Hg-Dampf beweisen, nicht um eine Adsorptionskatalyse, sondern um eine rein chem. Katalyse im Sinne SABATIERS. (Bull. Soc. chim. France [4] 41 [1927]. 1294—99. Toulouse, Fac. des Sc.)

LINDENBAUM.

**N. Putochin, Diamine und Aminoalkohole.** Vf. vervollkommnete die Methode GABRIELS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 2224. 21. 566. 22. 1137 [1887—1889]), die Diamine aus den entsprechenden Dibromiden herzustellen gestattet. Man setzt *Phthalimidkalium* mit dem Dibromid um, verseift das Reaktionsprod.  $\text{C}_6\text{H}_4\langle(\text{CO})_2\rangle\text{N}\cdot[\text{CH}_2]_n\cdot\text{N}\langle(\text{CO})_2\rangle\text{C}_6\text{H}_4$  mit KOH (1 Tl. KOH + 3 Tle. W.) statt HCl (GABRIEL), wozu kein Druckerhitzen erforderlich ist, u. destilliert das entstandene Diamin ab. Aus dem zurückbleibenden phthalsäuren K kann das Phthalimidkalium bis zu 65% regeneriert werden. — Bei Einw. von KOH auf  $\gamma$ -Brompropyl-phthalimid,  $\text{BrCH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}\langle(\text{CO})_2\rangle\text{C}_6\text{H}_4$ , bildete sich an Stelle des erwarteten Trimethylenimins  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -propylamin. Diese Rk. ließ sich auf andere *Oxyamine* verallgemeinern.

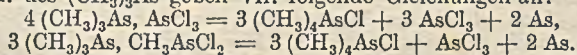
**Versuche.** 1. Bldg. von *Äthylendiamin*. Aus 92 g Phthalimidkalium u. 47 g Äthylenbromid erhält man 65—70 g *Äthylendiphthalimid*,  $\text{C}_6\text{H}_4\langle(\text{CO})_2\rangle\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}\langle(\text{CO})_2\rangle\text{C}_6\text{H}_4$ . Nadeln (aus Eg.), F.  $232^\circ$ . 64 g Äthylendiphthalimid werden mit 100 g KOH u. 300 cem W. bei Zimmertemp. ca. 2 Tage lang (bis zur völligen Auflösung des Äthylenphthalimids) behandelt; das Reaktionsprod. wird destilliert bis zur Erstarrung des Rückstandes (A); man löst denselben in ca. 100 cem W. u. destilliert wieder. Das Destillat wird mit HCl neutralisiert, eingedampft u. mit A. gefällt. Aus dem Nd. (= salzsaures Äthylendiamin) kann Äthylendiamin durch Dest. mit NaOH freigemacht werden. Aus dem Rückstand (A) gewinnt man bis 60 g Phthalsäure; nach der Rk.:

$$2 \text{C}_6\text{H}_4\langle(\text{CO})_2\rangle\text{NK} + \text{BrCH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br} = [\text{C}_6\text{H}_4\langle(\text{CO})_2\rangle\text{N}\cdot\text{CH}_2\text{—}]_2 + 2 \text{KBr}$$

entsteht KBr, wovon man ca. 200 g auf 100 g Äthylendiamin gewinnt; das sind die nützlichen Nebenprodd. der Rk. — 2. Auf völlig analoge Weise wurden *Trimethylen-diamin* (Kp.  $135\text{—}136^\circ$ ) u. *Pentamethyldiamin* (Kp.  $178\text{—}180^\circ$ ) dargestellt. — 3. Bldg. von  $\gamma$ -Oxypropylamin,  $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ . Man kocht 60 g  $\gamma$ -Brompropylphthalimid mit 80 g KOH u. 350 cem W. bis zur völligen Auflösg., destilliert das Reaktionsprod., befeuchtet den Rückstand mit W., destilliert wieder usw. Das Destillat wird fraktioniert.  $\gamma$ -Oxypropylamin sd. bei  $185\text{—}186^\circ$  (korr.). Ausbeute 13,5—14 g.  $D_{20}^{26,5}$  0,9824,  $n_D^{26,5} = 1,4570$ . *Chloroplatinat*,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{ON})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , Schuppen (aus A. durch Ä.). — 4. *Oxyäthylamin*,  $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ ; Ausbeute 80% der Theorie. Kp.  $171\text{—}172^\circ$ ;  $D_{20}^{27}$  1,0111;  $n_D^{27} = 1,4508$ . *Chloroplatinat*,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{ON})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , Schuppen (aus A. durch Ä.). — 5. *1,5-Oxypentamethylenamin*,  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{ON} = \text{HO}\cdot[\text{CH}_2]_5\cdot\text{NH}_2$ ; Ausbeute 55—60% der Theorie. Kp.  $221,0\text{—}222,0^\circ$  (korr.);  $D_{20}^{17}$  0,9488;  $n_D^{17} = 1,4618$ . Vollkommen mischbar mit W. u. A., swl. in Ä., Bzl. *Chloroplatinat*,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{ON})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , Schuppen (aus A. durch Ä.), F.  $180^\circ$ . *1,5-Oxypentamethylenphthalimid*,  $\text{HO}\cdot[\text{CH}_2]_5\cdot\text{N}\langle(\text{CO})_2\rangle\text{C}_6\text{H}_4$ , F.  $26^\circ$ , besitzt einen schwachen Aminogeruch. (Trans. Inst. pure chem. Reagents [russ.] Lfg. 6 [1927]. 10—21.)

BIKERMAN.

**Amand Valeur und Paul Gailliot, Beitrag zur Kenntnis des Cadetschen Öles.** I. *Überführung des Trimethylarsins in Kakodylsäure*. Kurzes Ref. nach Compt. rend. Acad. Sciences vgl. C. 1927. II. 912. Nachzutragen ist: Für die therm. Zers. der Additionsprodd. des  $(\text{CH}_3)_3\text{As}$  geben Vf. folgende Gleichungen an:



Das  $\text{AsCl}_3$  findet sich im Endprod. mit  $(\text{CH}_3)_4\text{AsCl}$  zu einem kristallisierten Additionsprod. vereinigt, welches schon durch Waschen mit Bzl. zerlegt wird. (Bull. Soc. chim. France [4] 41 [1927]. 1318—23. Lab. von POULENC freres.) LINDENBAUM.

**L. Kierzek, Über die Konstitution der Grignardschen Organomagnesiumverbindungen.** I. *Einwirkung von Wasser und Schwefelwasserstoff auf die asymmetrischen Organomagnesiumverbindungen*. Vf. zeigt an Hand der Literatur, wie wenig geklärt die Frage nach der Konst. der *Organo-Mg-verbb.* ist. JOLIBOIS (C. 1927. I. 879) befürwortet die Formel  $\text{MgR}_2$ ,  $\text{MgHal}_2$ , u. a. deswegen, weil bei der Zers. mit W. immer  $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{MgHal}_2$ , aber niemals  $\text{HO}\cdot\text{MgHal}$  erhalten wird. Nun will MINGOIA (C. 1926. I. 901. 1927. I. 1953) die Verbb.  $\text{HS}\cdot\text{MgHal}$  u.  $\text{HSe}\cdot\text{MgHal}$  erhalten haben, hat dieselben allerdings nicht analysiert. Daraufhin haben Vf. zunächst Verss. zur Darst.



von HO·MgHal unternommen. Zers. man eine äth. CH<sub>3</sub>MgJ-Lsg. mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O u. dest. den Ä. ab, so resultiert ein körniges, weißliches Pulver, welches sich allmählich gelb u. schließlich braun färbt. Dest. man den Ä. nicht ganz ab u. kühlt in Eis, so sind nach einigen Tagen Nd. u. Ä. gelb gefärbt. Die quantitative Unters. des im Ä. gel. Prod. ergab, daß dasselbe aus MgJ<sub>2</sub> besteht. Durch Extraktion des Nd. mit Ä. (Ausführung vgl. Original) konnten demselben über 70% des J als MgJ<sub>2</sub> entzogen werden. Als Vf. in einem anderen Vers. die GRIGNARD-Verb. mit überschüssigem Eiswasser zerlegte, erhielt er über 96% des J als MgJ<sub>2</sub>. Die Zers. verläuft also auf alle Fälle nach der Gleichung:  $2\text{CH}_3\text{MgJ} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{CH}_4 + \text{MgJ}_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ . — Sodann ließ Vf. nach den Angaben von MINGOIA trockenen H<sub>2</sub>S auf CH<sub>3</sub>MgJ einwirken. Es entsteht ein graues, körniges, in Ä. anscheinend unl. Prod. Das äth. Filtrat enthält wieder MgJ<sub>2</sub>, u. durch Ä.-Extraktion des grauen Prod. wurden ca. 78% des J als MgJ<sub>2</sub> erhalten. Der Rückstand besteht im wesentlichen aus festem Mg(SH)<sub>2</sub>, welches von W. lebhaft zu Mg(OH)<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>S zers. wird. Die Umsetzung verläuft also auch hier nach der Gleichung:  $2\text{CH}_3\text{MgJ} + 2\text{H}_2\text{S} = 2\text{CH}_4 + \text{MgJ}_2 + \text{Mg}(\text{SH})_2$ . — Auch die übrigen Rkk. von MINGOIA müssen anders formuliert werden, z. B. die Bldg. der Thiobenzoesäure:  $2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COCl} + \text{Mg}(\text{SH})_2 = 2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{SH} + \text{MgCl}_2$ . Denn C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·COCl liefert mit Mg(OH)<sub>2</sub> glatt Benzoesäure. — Eine Verb. MgBrCl widerspricht der Affinitätstheorie u. ist zu ersetzen durch  $\frac{1}{2}\text{MgBr}_2 + \frac{1}{2}\text{MgCl}_2$ . — Da nun ferner nach den Unters. von JOLIBOIS sowie NELSON u. EVANS (Journ. Amer. chem. Soc. 39. 82 [1917]) die Organo-Mg-verb. schon in der äth. Lsg. dissoziiert ist, so ist die Formel RMgHal nicht länger haltbar u. durch MgR<sub>2</sub>, MgHal<sub>2</sub> zu ersetzen, in welcher MgR<sub>2</sub> das wirksame Agens ist. Die Rkk. mit H<sub>2</sub>O u. H<sub>2</sub>S sind dann so zu formulieren:  $\text{MgR}_2, \text{MgHal}_2 + 2\text{H}_2\text{O}[\text{H}_2\text{S}] = 2\text{RH} + \text{Mg}(\text{OH})_2$  [ $\text{Mg}(\text{SH})_2$ ] + MgHal<sub>2</sub>. (Bull. Soc. chim. France [4] 41 [1927]. 1299—1308. Lyon, Univ.)

LINDENBAUM.

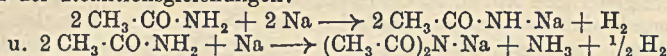
**R. Voet**, Über die Darstellung des β-Chlorpropionaldehydacetals. Das von WOHL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1796 [1898]) für die Darst. des β-Chlorpropionaldehyddimethylacetals, CH<sub>2</sub>Cl·CH<sub>2</sub>·CH(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (I), angegebene Verf. gibt sehr geringe Ausbeuten. Vf. hat daher die Einw. von HCl auf Acrolein u. CH<sub>3</sub>OH unter verschiedenen Bedingungen untersucht. — 1. 1 Mol. Acrolein + 1 Mol. CH<sub>3</sub>OH. Leitet man in das Gemisch unter Kühlung HCl bis zur Konz. 1%, so steigt die Temp. von 0° auf ca. 70°. Das Prod. ist nicht unzers. destillierbar, aber die Temp. steigt direkt auf 110—120°. Offenbar hat sich CH<sub>2</sub>:CH·CH(OH)(OCH<sub>3</sub>) gebildet. Durch Sättigen mit HCl geht es in Methyl-α,γ-dichlorpropyläther, CH<sub>2</sub>Cl·CH<sub>2</sub>·CHCl(OCH<sub>3</sub>) (II), über (vgl. DULIÈRE, C. 1924. I. 413), u. zwar wird das 1. Mol. HCl zu  $\frac{9}{10}$  an der Doppelbindung addiert, wie sich durch Titrierung nach VOLHARD feststellen läßt, da das Cl in γ stabil, das in α sehr labil ist. Obwohl bei der letzten Phase H<sub>2</sub>O frei wird, beträgt die Ausbeute an II bei völliger Sättigung mit HCl ca. 90%. — 2. 1 Mol. Acrolein + 2 Moll. CH<sub>3</sub>OH. Gibt man zu der wie oben dargestellten Verb. CH<sub>2</sub>:CH·CH(OH)(OCH<sub>3</sub>) noch 1 Mol. CH<sub>3</sub>OH, so steigt die Temp. von neuem, u. nach einigen Tagen ist sämtlicher CH<sub>3</sub>OH gebunden. Das Prod. ist nicht unzers. destillierbar u. entspricht wahrscheinlich der Formel CH<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CH(OH)(OCH<sub>3</sub>). — Bei dem WOHLschen Verf. — 1 Mol. Acrolein + 2 Mol. HCl-gesätt. CH<sub>3</sub>OH — entsteht ein Gemisch von I u. II. Vf. hat in das Gemisch von 1 Mol. Acrolein u. 2 Moll. CH<sub>3</sub>OH unter Kühlung langsam HCl eingeleitet u. den Rk.-Verlauf durch Best. der Gewichtszunahme u. des ionisierbaren Cl verfolgt. Die Differenz ergibt das am γ-C fixierte Cl, d. h. die Menge von I. Ganz zu Anfang wird fast alles Cl am γ-C gebunden, dann sinkt dessen Menge allmählich, bis 1 Mol. HCl aufgenommen ist. Die Ausbeute an I beträgt jetzt ca. 70%. Wird diese HCl-Konz. überschritten (WOHL), so sinkt die Ausbeute erheblich infolge der Rk.:  $\text{I} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{II} + \text{CH}_3\text{OH}$ . Tatsächlich erhält man, wenn man reines I (D. 1,059) mit HCl sättigt u. nun im Vakuum dest., ca. 0,5 Mol. CH<sub>3</sub>OH u. ein Gemisch fast gleicher Teile I u. II, welches bei weiterer Behandlung mit HCl weitere Mengen II liefert. — W. spaltet aus II das α-ständige Cl glatt ab. I ist gegen W. beständig, wird aber in Ggw. von Spuren HCl schnell zers. — 3. 1 Mol. Acrolein + 3. Moll. CH<sub>3</sub>OH. In Ggw. von 1% HCl bildet sich in 2 Tagen α,α,γ-Trimethoxypropan, CH<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CH(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, nach Trocknen über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Kp. 148°, D.<sup>20</sup> 0,941, l. in 2 Teilen W., mischbar mit Ä., Ä. Wird von HCl-Gas schon in der Kälte in II übergeführt, u. zwar wird, wie sich mittels des Titrierverf. zeigen ließ, das γ-ständige OCH<sub>3</sub> zuerst ersetzt. (Bull. Soc. chim. France [4] 41 [1927]. 1308—14. Löwen, Univ.)

LINDENBAUM.

21\*



**Adolf Parts**, *Über die Eigenschaften von einigen einfachen Amidn.* Wenn Natrium auf *Acet-, Propion- u. Butyramid* einwirkt, so bildet sich *Propion- bzw. Butyramidnatrium*, beim *Acetamid* ein Gemisch von *Acetamid-natrium u. Diacetamid-natrium*. Auf Grund der Reaktionsgleichungen:



kann man das sich entwickelnde  $\text{NH}_3$  als Maß für die Bldg. der Diamidverb. ansehen. Die Menge des gebildeten  $\text{NH}_3$  ist am größten beim *Acetamid*. Vollständig ist aber die Bldg. von *Diacetamid-natrium* keinesfalls. So fällt der prinzipielle Unterschied zwischen Natrium u. Kalium, der nach RAKSHIT (C. 1913. II. 1659) bzgl. der Einw. auf aliph. Amide bestehen soll, fort. Aus den mit Na gebildeten Diamiden sollen sich nach RAKSHIT (l. c.) mit Säurechloriden leicht Triamide bilden, was Vf. nicht bestätigen kann; das *Triacetamid* von RAKSHIT scheint nicht genügend reines *Natriumdiacetamid* gewesen zu sein. Daß aber trotzdem aus reinem Diamidnatriumderiv. u. Säurechloriden sich Triamide darstellen lassen, beweist Vf. an der Bldg. von *Tribenzamid* aus *Dibenzamidnatrium u. Benzoylchlorid*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60 [1927]. 2520—22. Tartu [Dorpat], Univ.) FIEDLER.

**H. J. Backer und J. Buining**, *Über Brenzweinsulfonsäuren*. I. Die Theorie läßt drei Monosulfonsäurederiv. der Brenzweinsäure vorausschen, je nachdem sich die Sulfonsäuregruppe in  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Stellung am Propan befindet:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ . Die bisherigen Literaturangaben über Brenzweinsulfonsäure von Th.

(a) WIELAND (LIEBIGS Ann. 157. 34 [1871]) u. ANDREASCH (Monatsh. Chem. 18. 56 [1897]) lassen es zweifelhaft erscheinen, welches der 3 Isomeren die Autoren in Händen gehabt haben. Vf. will versuchen, die 3 Isomeren darzustellen. Die vorliegende Abhandlung behandelt die *Propan- $\alpha, \beta$ -dicarbonsäure- $\gamma$ -sulfonsäure*,  $\text{CH}_2(\text{COOH}) \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . Die Darst. läßt sich auf 2 Wegen verwirklichen, einmal durch Addition von Sulfiten an Itaconsäure, dann durch Rk. der Itabrombrenzweinsäure ( $\gamma$ -Brompropan- $\alpha, \beta$ -dicarbonsäure) mit einem Sulfit, was zugleich als Konst.-Beweis gelten kann. Die erstere Methode ist die vorteilhaftere.

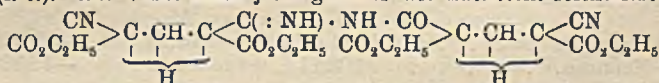
Versuche. Zu Itaconsäure, die zur Hälfte mit Ammoniak neutralisiert ist, wird eine Lsg. von Ammoniumsulfit gefügt. Der Luftzutritt wird durch einen hindurchgehenden Kohlensäurestrom verhindert. Die Rk. verläuft langsam bei gewöhnlicher Temp., schneller beim Erwärmen. Durch Zufügen von Baryt wird die Säure als *Ba-Salz*,  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_7\text{S})_2\text{Ba}_3, 6 \text{H}_2\text{O}$  in 85—90% Ausbeute gewonnen.

Zu Itabrombrenzweinsäure (F. 136—137°) nach FITTIG (LIEBIGS Ann. 188. 73 [1877]) dargestellt, wird Ammoniumsulfit hinzugefügt. Im Verlauf einer Woche ist die Rk. beendet. Nebenbei haben sich gebildet: *Itaconsäure*, F. gegen 163°, u. wahrscheinlich *Paraconsäure*, F. 57°. Nach Entfernung dieser beiden Säuren durch Extraktion mit Ä. u. weiteren Verunreinigungen bleibt die *Propan- $\alpha, \beta$ -dicarbonsäure- $\gamma$ -sulfonsäure*,  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_7\text{S}, \text{H}_2\text{O}$ , hygroskop. Prismen, F. 89° (Zers.). — *Ca-Salz*,  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_7\text{S})_2\text{Ca}_3, 7 \text{H}_2\text{O}$ , aus der Säure mit  $\text{CaCO}_3$ . — *Pb-Salz*,  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_7\text{S})_2\text{Pb}_3, 6 \text{H}_2\text{O}$ . — *Cu-Salz*,  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_7\text{S})_2\text{Cu}_3, 6 \text{H}_2\text{O}$ . — *Ni-Salz*,  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_7\text{S})_2\text{Ni}_3, 7 \text{H}_2\text{O}$ . — *Co-Salz*,  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_7\text{S})_2\text{Co}_3, 6 \text{H}_2\text{O}$ , sämtlich hygroskop. — Die Säure gibt gut krystallisierende, neutrale u. saure Salze mit Strychnin, Brucin u. Chinin. Mittels des *Strychninsalzes*,  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_7\text{S}, 2 \text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$ , läßt sich die Säure opt. spalten. Das mit NaOH zerlegte Salz liefert ein linksdrehendes Na-Salz. Nach Zufügen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entstand bedeutend erhöhte Rechsdrehung. Die Drehung der Säure = +9°, des Na-Salzes = -2°. (Rec. Trav chim. Pays-Bas. 46 [1927]. 847—54. Groningen, Univ.) FIEDLER.

**Yoshiyuki Urushibara**, *Über die Nitrilester der Dicarboxyglutaconsäure*. (Vgl. C. 1927. II. 2278.) Vf. hat die Frage geprüft, ob die Eig. des  $\alpha, \gamma$ -Dicyanoglutaconsäureesters, sich mit  $\text{H}_2\text{O}$  zu verbinden, eine allgemeine Erscheinung in der Glutaconsäurereihe ist. Zu dem Zweck wurden sämtliche Nitrilester u. das *Tetranitril der Dicarboxyglutaconsäure* aus den betreffenden Äthoxymethylenverb. u. Na-Verb. synthetisiert. Nur die schon von ERRERA (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1243 [1898]) ausgeführte Kondensation von Äthoxymethylenmalonestern u. Na-Cyanessigestern wurde nicht wiederholt. Die Komponenten wurden nach CLAISEN (LIEBIGS Ann. 297. 1 [1897]) in absol. A. bei Raumtemp. aufeinander wirken gelassen u. der A. im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entfernt. Der Rückstand besteht aus den  $\alpha$ -Na-Verb. der Kondensationsprodd. —  $\gamma$ -Cyanpropylen- $\alpha, \alpha, \gamma$ -tricarbonsäuretriäthylester,  $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$



CH·CH:C(CN)·CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Aus Äthoxymethylencyanessigester u. Na-Malonester. Rohe Na-Verb. nach Waschen mit Ä. in W. mit verd. HCl zerlegen, ausäthern, äth. Lsg. mit Soda ausziehen, Sodalsg. ansäuern, wieder ausäthern usw. Allmählich kristallisierendes Öl. Wahrscheinlich ident. mit dem von ERRERA (vgl. oben) erhaltenen, aber nicht analysierten  $\alpha$ -Cyanpropylen- $\alpha,\gamma,\gamma$ -tricarbonsäuretriäthylester, CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·CH(CN)·CH:C(CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. —  $\alpha,\alpha$ -Dicyanpropylen- $\gamma,\gamma$ -dicarbonsäurediäthylester, (CN)<sub>2</sub>CH·CH:C(CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Aus Äthoxymethylenmalonester u. Na-Malonitril. Es wurde nur die Na-Verb., C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Na + 1/2 H<sub>2</sub>O, erhalten, Krystalle aus W., F. 238—239°. Wird die rohe Na-Verb. mit HCl zerlegt, so fällt ein braunes Öl aus, welches beim Schütteln mit Ä. bald kristallisiert. Es liegt  $\alpha,\alpha$ -Dicarbaminylpropylen- $\gamma,\gamma$ -dicarbonsäurediäthylester, (NH<sub>2</sub>·CO)<sub>2</sub>CH·CH:C(CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, vor. F. 139—140°, darauf wieder fest, bei höherer Temp. Zers. —  $\gamma,\gamma$ -Dicyanpropylen- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäurediäthylester, (CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH·CH:C(CN)<sub>2</sub>. Aus Äthoxymethylenmalonitril u. Na-Malonester. Die Na-Verb. u. der aus ihr erhaltene  $\gamma,\gamma$ -Dicarbaminylpropylen- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäurediäthylester, (CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH·CH:C(CO·NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, sind mit den vorst. beschriebenen Verb. ident. Offenbar reagieren die Komponenten miteinander unter NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Austritt u. Bldg. der freien Verb., in denen wegen des beweglichen H die  $\alpha$ - u.  $\gamma$ -Stellung gleichwertig ist. Daher entsteht bei nachfolgender Umsetzung mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> dieselbe Na-Verb. Die Stellung des Na in letzterer ist ungewiß. —  $\alpha,\gamma$ -Dicyanpropylen- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäurediäthylestersemihydrat. Aus Äthoxymethylencyanessigester u. Na-Cyanessigester (l. c.). Die Verb. kann jetzt genauer wie nachsteh. formuliert werden. —



$\alpha,\alpha,\gamma(\alpha,\gamma,\gamma)$ -Tricyanpropylen- $\gamma(\alpha)$ -carbonsäureäthylester, (CN)<sub>2</sub>CH·CH:C(CN)·CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> oder CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·CH(CN)·CH:C(CN)<sub>2</sub>. Aus Äthoxymethylencyanessigester u. Na-Malonitril oder aus Äthoxymethylenmalonitril u. Na-Cyanessigester. Es wurde nur die Na-Verb., C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Na + H<sub>2</sub>O, erhalten, grauviolette Krystalle aus W., fast farblos aus gesätt. NaCl-Lsg., dann W., F. 241—242°, sl. in W., A., Aceton, Essigester, Pyridin. Daraus mit HCl das Semihydrat, (C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)—CO·NH·C(:NH)—(C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>), gelb, krystallin., F. 190° (korr.). —  $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetracyanpropylen, (CN)<sub>2</sub>CH·CH:C(CN)<sub>2</sub>. Aus Äthoxymethylenmalonitril u. Na-Malonitril. Es fällt bald die Na-Verb., C<sub>7</sub>HN<sub>4</sub>Na + H<sub>2</sub>O, aus, Nadeln aus W. Wird die Mutterlauge verdampft u. der Rückstand mit h. W. ausgezogen, so hinterbleibt ein Na-freies Prod., aus A., F. 211—212°, von der Zus. C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>OH, beständig gegen verd. HCl. Wird die h. wss. Lsg. der Na-Verb. mit HCl angesäuert, so fällt beim Erkalten wieder die Na-Verb. aus. Letztere bleibt auch zurück, wenn man die angesäuerte Lsg. im Exsiccator verdunsten läßt. Wird aber die saure Lsg. ausgeäthert, so hinterläßt die wss. Schicht NaCl u. die äth. Schicht farblose Krystalle, welche sich bald zu braunem, amorphem Prod. zers. Wird dieselbe äth. Lsg. über der äquivalenten Menge wss. NaCl-Lsg. verdampft u. sodann die wss. Lsg. im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Natronkalk eingetrocknet, so hinterbleibt die berechnete Menge obiger Na-Verb. Die Rk. C<sub>7</sub>HN<sub>4</sub>Na + HCl  $\rightleftharpoons$  C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>N<sub>4</sub> + NaCl ist also völlig umkehrbar. Verb. C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>N<sub>4</sub> ist eine ebenso starke Säure wie HCl u. verbindet sich mit H<sub>2</sub>O nicht zu einem Semihydrat. (Bull. chem. Soc. Japan 2 [1927]. 278—87. Tokio, Univ.)

LINDENBAUM.

G. Ross Robertson, Die Reaktion der Chloressigsäure mit Ammoniak und die Herstellung von Glycin. Verss. über die Geschwindigkeit u. den Verlauf der Rk. von wss. Chloressigsäure mit Ammoniak ergaben, daß das Rk.-Prod. Glycin der Menge nach auf Kosten von Nebenprodd. abnimmt, wenn seine Konz. viel über 1 Mol.-% der des anwesenden Ammoniaks anwächst. Bei der ausgearbeiteten Methode zur Darst. des Glycins ist das Verhältnis Ammoniak zu Chloressigsäure 60:1. NH<sub>4</sub>Cl wird mit Ag<sub>2</sub>O entfernt u. eine Ausbeute an reinem Glycin von 50% erzielt. Das gebildete AgCl wird mittels Glykose wieder zu Ag<sub>2</sub>O aufgearbeitet. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2889—94. Los Angeles [Calif.], Univ.) KINDSCHER.

C. N. Riiber und J. Minsaas, Über die Mutarotation der Mannose. VIII. Mitt. über Mutarotation. (VII. vgl. C. 1927. I. 63.). Zur Entscheidung der Frage, ob in einer wss. Lsg. von Mannose neben der bekannten  $\alpha$ -Mannose (Anfangsdrehung +30° in W.) u.  $\beta$ -Mannose (Anfangsdrehung —17° in W.) auch noch kleine Mengen anderer Modifikationen vorhanden sind, gehen Vff. von der bekannten Tatsache aus, daß bei Anwesenheit von nur 2 Modifikationen, also  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ , folgende eingliedrige Exponen-



tialfunktion die Änderung einer physikal. Eig. der Lsg. mit der Zeit ausdrückt:  $\Delta = a e^{-(k_1 + k_2)t}$ . Unters. über die Änderung der Polarisation der Mannoselsg. ergaben, daß sie dieser Gleichung insofern folgt, als die Werte von  $k_1 + k_2$  zu verschiedenen Zeiten miteinander genügend genau übereinstimmen. Bzgl. der Änderung des Vol. u. des Lichtbrechungsvermögens der Lsg. folgt jedoch, daß sich hier die Werte von  $k_1 + k_2$  mit der Zeit ändern.

Die sich hieraus ergebende Vermutung der Anwesenheit anderer Modifikationen wurde durch die Beobachtung mehrerer additiver physikal. Eiggg. der Zuckerlsg. sicher gestellt. Betrachtet man das spezif. Drehungsvermögen  $[\alpha]$ , so folgt aus rechner.

Überlegungen (s. im Original),  $-\frac{[\alpha]_A - [\alpha]_\infty}{[\alpha]_B - [\alpha]_\infty} = \frac{k_1}{k_2} = K$ , wobei  $[\alpha]_A$  das spezif.

Drehungsvermögen der Modifikation A,  $[\alpha]_B$  das spezif. Drehungsvermögen der Modifikation B u.  $[\alpha]_\infty$  das spezif. Drehungsvermögen der Zuckerlsg. nach unendlich langer Zeit bedeutet. Die Polarisationsmessungen ergaben  $K = 0,50$ . Dieselbe Rechnung für das molekulare Lösungsvol. u. für die Mol.-Refr. durchgeführt, ergab für  $K$  mit den Werten der Lösungsvolumina  $K = 0,47$ , also fast dieselbe Zahl wie bei der Polarisation. Dagegen geben die Zahlen des Lichtbrechungsvermögens einen ganz anderen Wert,  $K = 0,64$ . Aus diesen Ergebnissen folgt, daß in einer wss. Mannoselsg. mehr als 2 Modifikationen auftreten, die  $\alpha$ -Mannose u.  $\beta$ -Mannose jedoch in überwiegenden Mengen. — Für das mol. Lösungsvol. ( $V_m$ ), die Mol.-Refr. ( $M$ ) u. das spezif. Drehungsvermögen ergeben sich

	$V_{m\infty}$	$M_\infty$	$[\alpha]_D^{20}$
$\alpha$ -Mannose . . . . .	111,69 ml	62,33	+29,92°
$\beta$ -Mannose . . . . .	108,77 „	62,69	-16,33°

Für das Gleichgewichtsgemisch bei 20° fanden Vff.:

	$V_{m\infty}$	$M_\infty$	$[\alpha]_D^{20}$
$\rightleftharpoons$ Mannose . . . . .	110,75 ml	62,47	+14,54°

Die entsprechenden Werte für Glucose sind:

	$V_{m\infty}$	$M_\infty$	$[\alpha]_D^{20}$
$\alpha$ -Glucose . . . . .	110,80 ml	62,53	+110,12°
$\beta$ -Glucose . . . . .	111,22 „	62,92	-19,26°

	$V_{m\infty}$	$M_\infty$	$[\alpha]_D^{20}$
$\rightleftharpoons$ Glucose . . . . .	111,06 ml	62,77	+52,17°

Die große Differenz zwischen den Lösungsvolumina der  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Mannose u. der niedrige Wert des Lösungsvolumens der  $\beta$ -Mannose deuten darauf hin, daß der Unterschied zwischen  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Mannose von einer anderen Art sein muß, als zwischen  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Glucose. Die Betrachtung anderer physikal. Eiggg. der beiden Modifikationen führt zu dem Schluß, daß das opt. Drehungsvermögen allein nicht genügt, um eine befriedigende Klassifikation der Zuckerarten aufzustellen (vgl. dazu HUDSON, Journ. Amer. chem. Soc. 31. 73; C. 1909. I. 643).

Für die Geschwindigkeitskonstante  $k_1 + k_2$  während der Mutarotation der  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Mannose ergibt sich als Mittelwert  $0,0180 \times 2,302 585$ . — Vergleicht man die Geschwindigkeitskonstante  $k_1 + k_2$  u. die Wärmetönung der bisher untersuchten Hexosen ( $\beta$ -Glucose,  $\beta$ -Galaktose,  $\alpha$ -Mannose,  $\beta$ -Mannose) so folgt, daß die Geschwindigkeit mit steigender Wärmefaufnahme steigt. — Der physiolog. Unterschied zwischen  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Mannose besteht darin, daß  $\alpha$ -Mannose rein süß schmeckt,  $\beta$ -Mannose dagegen neben dem süßen Geschmack einen bitteren Nachgeschmack hervorruft. Dieser bittere Nachgeschmack tritt auch auf, wenn man die  $\alpha$ -Mannose durch Umkrystallisieren in  $\beta$ -Mannose umwandelt. Bzgl. der experimentellen Einzelheiten vgl. das Original. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60 [1927]. 2402—12. Drontheim, Techn. Hochschule.) 1 BER.

F. C. Peterson und C. C. Spencer, Notiz über eine neue Methode zur Darstellung von Cellobiose aus Cellobioseoctacetat. Es handelt sich um eine Verbesserung der bekannten Vorschriften von SKRAUP u. KÖNIG, sowie von MAQUENNE u. GOODWIN, 10 g Octacetat (fein gepulvert) werden portionsweise innerhalb einer Stde. in 85 cem einer 10%<sub>0</sub>ig. Lsg. von Na-Äthylat in 95%<sub>0</sub>ig. A. unter starkem Rühren eingetragen. Die Verseifung findet fast augenblicklich statt. Das ausgefallene Na-Salz der Cellobiose wird in möglichst wenig W. gel. u. mit Eg. allmählich gemischt. Über Nacht krystallisiert die Cellobiose fast quantitativ aus. Reinigung durch Fallen der konz. wss. Lsg. mit Aceton. Nach nochmaligem Umkrystallisieren in der gleichen Weise zeigt der Zucker den F. 225° (unkorr.) u.  $[\alpha]_D = 24,4^\circ \rightarrow 35,2^\circ$  (W.). Ausbeute an



reinem Prod. 85%, (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2822—25. New York, Syracuse Univ.)

OLLE.

**K. Hess**, *Über Cellulose*. Vortrag. Inhalt deckt sich mit den Ausführungen des Vf. in LIEBIGS Ann. 456. 55; C. 1926. II. 2892. (Papierfabrikant 25 [1927]. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 541—45. Berlin-Dahlem.) BRAUNS.

**Harold Hibbert** und **Samuel Medhi Hassan**, *Untersuchungen von Reaktionen zur Erforschung von Kohlehydraten und Polysacchariden*. XII. *Die Einwirkung von Chromsäure auf Baumwollcellulose*. (XI. vgl. C. 1926. I. 883.) Bevor Vff. die Einw. von Chromsäure auf Cellulose untersuchen, prüfen sie ihr Verh. gegen *Glucose* (I),  $\alpha$ -*Methylglucosid* (II) u. *Lactose* (III). Bei 20-std. Einw. von Chromsäure auf I u. II (in Schwefelsäure von 3—6%, Temp. 20—22°), so daß auf 1 Mol Kohlenhydrat 2 Atome akt. Sauerstoffs treffen, bilden sich aus I etwa die doppelten Mengen Ameisensäure u. Furfurol wie aus II. An Glucuronsäure (nach LEFEVRE als  $\text{C}_6\text{O}_7$  bestimmt) bildet sich aus I u. II eine kleine konstante Menge, Essigsäure ist nicht nachweisbar. III bildet bei der Oxydation unter den gleichen Bedingungen eine konstante Menge Furfurol, auch wenn die Menge akt. Sauerstoffs auf 8 Atome pro Mol Kohlehydrat gesteigert wird. Bei der Oxydation der Baumwollcellulose kamen 2 Atome akt. Sauerstoffs auf 1  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  in Schwefelsäure von 10—50% zur Anwendung. Die Ausbeute an Oxy-cellulose fällt mit steigender Säurekonz. Ihre Kupferzahl ist immer 24—27%, während der Furfurolwert mit wachsender Säurekonz. (10—50%) von 3,18% auf 1,70% fällt. Beide Bestst. sind also ungeeignet zur Charakterisierung der Oxy-cellulose. Bei der Oxydation der Cellulose mit wachsenden Mengen Chromsäure (0,25 bis 3 Atome akt. O auf  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ ) in 10%/ig. Schwefelsäure wird in einer Ausbeute von 94,6—82% eine Oxy-cellulose von etwa konstanten Kupferzahlen, Furfurol- u. Kohlendioxidwerten erhalten. Gluconsäure u. Zuckersäure geben beim Kochen mit 12%/ig. HCl keine  $\text{CO}_2$  ab u. reduzieren FEHLINGSche Lsg. nicht.

Versuche. *Einwirkung von Chromsäure auf Glucose und  $\alpha$ -Methylglucosid*. 5 g Kohlenhydrat in 22 ccm W. gel. u. mit der gewünschten Menge Kaliumbichromat u. Schwefelsäure versetzt, Temp. 20—22°. Das Ende der Rk. wird mit Jodid u. Stärke ermittelt. Die Ameisensäure wurde unmittelbar in der Lsg. bestimmt. — *Einw. von Chromsäure auf Baumwollcellulose*. 1. Zu 1000 ccm auf 0—5° gekühlte 10—50%/ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die die zur Abgabe von 2 Atomen O auf 1  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  nötige Menge Chromsäure enthält, wurden 16,2 g reine Baumwolle gegeben u. auf 22° erwärmt. Das Ende der Rk. wird wie oben bestimmt. Die Oxy-cellulose ließ sich bei hoher Säurekonz. schwer filtrieren u. wurde durch Waschen mit W. von Säure befreit. — 2. Zur Einw. wachsender Mengen aktiven Sauerstoffs (0,25—3 Atome) auf 1  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  wurden 32,4 g Baumwoll-cellulose in 2000 ccm 10%/ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit der nötigen Menge Chromsäure bei 10° eingetragen u. auf Raumtemp. (<22°) erwärmt, aufgearbeitet wie oben. Gluconsäure u. Zuckersäure wurden nach E. FISCHER dargestellt. (Journ. Soc. chem. Ind. 46 [1927]. T 407—11. Montreal, Canada.)

MICHEEL.

**R. O. Herzog** und **Armin Hillmer**, *Über das ultraviolette Absorptionsspektrum des Lignins und von Körpern mit dem Coniferylrest*. In Fortführung der vorangehenden Arbeit (C. 1927. I. 1573) wurden die Ultraviolettabsorptionskurven von *Coniferylalkohol* (I) u. seinem *Polymeren* (II), von *Coniferin* (III) u. *Ligninsulfosäure* (IV) (Sulfit-ablauge) nach BALLY u. HARTLEY verglichen. Der polymere Coniferylalkohol ist am wenigsten durchlässig u. kommt in der Absorption IV am nächsten. *Alkylaliginin* (V) zeigt in unreinem u. gereinigtem Zustande im kurzwelligen Ultraviolett ähnliche Absorption wie II u. IV, absorbiert aber im langwelligen Ultraviolett stärker. Die Absorptionskurve von *Meruliuslignin* (dargestellt durch Zerstörung der Cellulose des Holzes durch *Merulius lacrimans*) zeigt das gleiche Absorptionsmaximum wie II u. V. Zur Prüfung des Einflusses einer Polymerisation auf die Ultraviolettabsorption werden das *Asaron* (2,4,5-Trimethoxypropenylbenzol) (VI) u. sein Trimeres, das *Parasaron* (VII) verglichen. Die Verschiebung der Absorption bei VII nach dem violetten Ende hin deutet auf einen gesätt. Charakter von VII.

Präparativer Teil. Der *Coniferylalkohol* wird aus Coniferin durch Emulsionsspaltung gewonnen, F. 73°. — Der *polymere Coniferylalkohol* wird aus seinem Benzoyl-ester (aus Siambenzoc) durch Verseifung als braunes, amorphes Prod. erhalten. F. wechselnd. Angewandt wurde ein Präparat vom F. 160° in 50%/ig. alkoh. Lsg. — *Alkylaliginin*. Aus Winterroggenhalbstroh durch Aufschluß mit 1,5%/ig. NaOH (D. 1,02) unterhalb 35°. Das Pentosan wird mit Methylalkohol gefällt. Das in 10% vom Gewicht des Strohes erhaltene Lignin ist II. in Alkali u. neutralen organ. Lösungsm. Unter-



sucht wurde die Rohlauge u. die Lsg. in 0,0005%ig. Ammoniak. (Ztschr. physiol. Chem. 168 [1927]. 117—23. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. für Faserstoffchemie.)

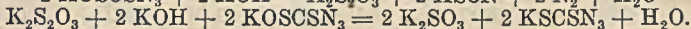
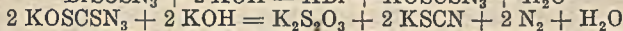
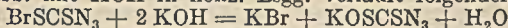
MICHEEL.  
**Bruno Fetkenheuer, Helene Fetkenheuer und Hubert Lecus, Über die Einwirkung von Natriumamalgam auf Schwefelkohlenstoff.** Vf. prüfen die in der Literatur vorhandenen Angaben über Einw. von Na-Amalgam auf CS<sub>2</sub> nach. Da es nicht gelang, die Bestandteile des sehr komplizierten Rk.-Prod. direkt zu trennen, auch die durch Methylierung erhaltenen Methylderiv. durch ihre große Anzahl zu unerfreulich wurden, gelang es, einen Teil der Verb. vor der Methylierung abzutrennen. Nachdem durch Vers. festgestellt war, daß durch Lösen des Rk.-Prod. in 90%ig. A. eine Verb. abgetrennt wurde, die fast das gesamte vorhandene Quecksilber enthielt, kurz als „Quecksilberverbindung“ bezeichnet, deren Unters. noch nicht abgeschlossen ist, wurden die in 90%ig. A. l. Teile des Reaktionsprod. mit Methylchlorid methyliert.

Versuche. Starkwandige mit Rückflußkühler versehene Rundkolben wurden mit je 1,5 kg 0,8%ig. Na-Amalgam u. 450 ccm CS<sub>2</sub> beschickt. Nach Beendigung der durch Schütteln eingeleiteten Rk. (die Hauptmenge des Quecksilbers sammelt sich unter dem feinkörnigen Rk.-Prod. an), wurde der Schwefelkohlenstoff abdestilliert u. der Inhalt der Kolben in einen Scheidetrichter mit 90%ig. A. eingetragen. Das sich ansammelnde Quecksilber wurde von Zeit zu Zeit abgelassen. Schließlich wurde die rote Lsg. in einen Kolben filtriert u. Methylchlorid eingeleitet. Nach Beendigung der Rk. wird zur Entfernung des ausgefallenen NaCl heiß filtriert u. das Filtrat bis auf ca. 1/3 seines Vol. abdestilliert. Das alkoh. Destillat roch stark nach Dimethylsulfid. Aus der abgekühlten Lsg. schied sich als erstes Rk.-Prod. der Dimethylester der Dithiondithio-oxalsäure (Perthiooxalsäure), C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>S<sub>4</sub> = CH<sub>2</sub>·S·CS·CS·S·CH<sub>3</sub>, hellgelbe monokline Krystalle, F. 100,9°, Kp.<sub>0,1</sub> 210° Zers. D.<sub>20</sub> 1,619, all. in Chlf., l. in Bzl., wl. in k. A., Ä. u. Eg. Durch Kochen mit konz. wss. alkoh. Alkali, wobei neben Verseifung Austausch des Schwefels gegen Sauerstoff stattfindet, zeigt sich der genet. Zusammenhang mit der Oxalsäure. Der von SAKURADA (C. 1927. I. 1301) beschriebene Diäthylester der Perthiooxalsäure konnte beim Nacharbeiten der Vorschrift SAKURADAS nicht erhalten werden, es entstand dabei stets nur Diäthylsulfid. Aus dem Filtrat des beschriebenen Esters werden 2 Verb. isoliert. Die leichter flüchtige ist der Methylester der Methylxanthogensäure, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OS<sub>2</sub>, Kp. 168°, schwach gelbgrün. — Die schwerer flüchtige Verb. ist der Dimethylester der Trithiokohlenensäure, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>S<sub>3</sub>, Kp. 224°, besitzt intensiv gelbe, noch in großer Verdünnung sichtbare Farbe. In der Literatur ist der Kp. 218° angegeben, doch gab ein synthet. hergestellter Ester aus Na-Trithiocarbonat u. Dimethylsulfat ebenfalls Kp. 224°. Nach Abtrennung der beiden beschriebenen Verb. wird aus dem Kolbenrückstand ein isomerer Dimethylester der Perthiooxalsäure, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>S<sub>4</sub>, F. 71,6°, hellgelbbraune Krystalle, die dem monoklinen System angehören, erhalten. Über die Ursachen der Isomerie, wahrscheinlich Stereoisomerie, ist Vf. noch nicht im klaren. Aus der Mutterlauge der Darst. der Verb. vom F. 71,6° scheidet sich Tetramethyltetraathioäthylen, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>S<sub>4</sub> = (CH<sub>2</sub>·S)<sub>2</sub>C:C(S·CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ab. Aus Methylalkohol weiße Nadeln, F. 61,5°, wird von NaOH nicht angegriffen. Das homologe Äthylderiv. ist von CLAESSON (Journ. prakt. Chem. [2] 15 [1877]. 213) beschrieben. Vermutlich unter dem Einfluß der Nebenvalenzen des Schwefels addiert die Substanz 4 Atome Brom zur Verb. C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>4</sub>S<sub>4</sub>, braun, sehr zersetzlich. — Nach dem Abdestillieren der Verb. vom F. 71,6 u. 61,5° bleibt im Kolben der schon beschriebene Perthiooxalsäuredimethylester, F. 100,9°. Der Mechanismus der Einw. von Na-Amalgam auf CS<sub>2</sub> wird nach den gefundenen Tatsachen folgendermaßen gedeutet: Die Rk. verläuft sicher nicht analog der Einw. von Na-Amalgam auf CCl<sub>4</sub> (C. 1921. III. 774), da sich kein elementarer Kohlenstoff bildet. Das Na des Amalgams reagiert mit CS<sub>2</sub> nach verschiedenen Richtungen unter Bldg. von Na-Verb., deren Methylderiv. beschrieben wurden. Der Methylxanthogensäureester entsteht durch eine Nebenrk., denn er bildet sich nicht, wenn das Rk.-Prod., ohne CS<sub>2</sub> abzudestillieren, mit Dimethylsulfat methyliert wird. Die Bldg. von Na-Sulfid konnte nicht formuliert werden. CS<sub>2</sub> vermag ein Na-Atom zu addieren zu —C(:S)·S·Na. Die am C frei werdende Valenz führt zur Bldg. von Na·S·C(:S)·C(:S)·S·Na. Von einem CS<sub>2</sub> können auch 2 Atome Na gebunden werden zu >C(S·Na)<sub>2</sub>, wodurch (Na·S)<sub>2</sub>C:C(SNa)<sub>2</sub> entsteht. Um die Komplexation durch die Bldg. der „Quecksilberverb.“ zu vermeiden, wurde eine Rk. eingeleitet, an der nur Na u. CS<sub>2</sub> beteiligt waren. Die Angabe von RAAB (Ztschr. Chem. [2] 6 [1870]. 666), daß Na schon an sich mit CS<sub>2</sub> reagiert, konnte nicht bestätigt werden. Wenn jedoch CS<sub>2</sub> in eine Lsg. von Na in fl. Ammoniak eingetropft wird, bildet sich unter

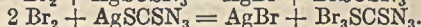
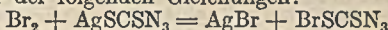


Wärmeentw. eine braune Substanz, die nach Methylieren mit Dimethylsulfat die beiden Formen des Perthiooxalsäuredimethylesters, Trithiokohlensäuredimethylester, Tetramethyltetrahydroäthylen u. Dimethylsulfid liefert. Hierüber soll später berichtet werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60 [1927]. 2528—37. Berlin-Siemensstadt.) FIEDLER.

**Wm. Howlett Gardner und A. W. Browne, Azidocarbondisulfid.** III. Verhalten des Azidocarbondisulfids gegen Chlor, Brom und Jod (II. vgl. C. 1925. II. 1844.) Festes Azidocarbondisulfid reagiert mit Chlor oder Brom bei Zimmertemp. explosionsartig. Wird hingegen Chlor in eine Lsg. des Disulfids in Chlf. bei  $-15^{\circ}$  eingeleitet, so erscheint nach Verdampfen des größeren Teils des Lösungsm. ein weißer Nd., der aber rasch in ein viscoses gelbes Öl übergeht, das in W. u. Chlf. unl. ist. Die Dämpfe des Öls reizen die Augen. Das Öl selbst wirkt auf Kautschuk quellend u. auf die Haut blasenziehend. Bei Zimmertemp. zersetzt sich das Öl rasch unter Gasentw. Die Rk. zwischen dem Disulfid u. Chlor verläuft wahrscheinlich folgendermaßen:  $\text{Cl}_2 + (\text{SCSN}_3)_2 = 2 \text{ClSCSN}_3$ . Die Rk. mit Brom in A., Aceton, Ä., Chlf. oder  $\text{CCl}_4$  verläuft analog. Beim Verdampfen der Lsg. bei  $-10^{\circ}$  erscheint eine weiße, geruchlose, amorphe M., die bei  $-5^{\circ}$  gelb wird. Der wss. Extrakt dieses Nd. enthält Bromide. Die gelbe Verb. wird beim Stehen bräunlich; dies erfolgt schnell, wenn die Verb. auf  $200^{\circ}$  erhitzt wird. Titrationsen ergaben, daß Brom mit dem Disulfid im Verhältnis 1:1 reagiert. Wird Br in  $\text{CCl}_4$ , Chlf. oder Ä. zu einer Suspension von Ag-Azidodithiocarbonat in denselben Lösungsm. bei  $-10^{\circ}$  gegeben, so bildet sich AgBr. Im Filtrat konnte nach Verdampfen bei  $-10^{\circ}$  der bereits beschriebene Körper erhalten werden. Die Hydrolyse der Verb. mit KOH in konz. Lsgg. verläuft folgendermaßen:



Best. des Br-S-Verhältnisses bei Proben von Bromazidodithiocarbonat, die durch Rk. von Br<sub>2</sub> u. dem Ag-Salz in Ä.,  $\text{CCl}_4$  u. Chlf. hergestellt waren, ergaben, daß in Ä. die Bldg. eines Tribromazidodithiocarbonats stattfindet, während sich in den anderen Lösungsm. ein Gemisch einer Mono- u. Tribromverb. bildet. Die Rk. verläuft also nach einer der folgenden Gleichungen:



Unter den gleichen Bedingungen wie  $\text{Cl}_2$  u.  $\text{Br}_2$  reagiert Jod nicht mit Azidocarbondisulfid. Hingegen erscheint beim Zufügen von festem Jod zu einer konz. wss. Lsg. von Na-Azidodithiocarbonat ein schweres schwarzes Öl. Mit Ag-Azidodithiocarbonat in Chlf. erfolgt die Rk.:  $\text{J}_2 + 2 \text{AgSCSN}_3 = 2 \text{AgJ} + (\text{SCSN}_3)_2$ . (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2759—63. Ithaca [N. Y.], Univ.) KINDSCHER.

**M. Schenck und H. Kirchhof, Notiz über die Schmelzpunkte der Chloroplatinate von Monomethyl- und asymm. Dimethylguanidin.** Der von PHILIPPI u. MORSCH (C. 1927. II. 2664) u. WERNER u. BELL (C. 1923. I. 1156) für das Chloroplatinat des Monomethylguanidins angegebene F.  $175^{\circ}$  ist anscheinend durch eine Beimengung bedingt; Vff. halten  $190$ — $192^{\circ}$  für den richtigen (vgl. SCHENCK u. KIRCHHOF (C. 1926. II. 191) F. — Ebenso dürfte der F. des Chloroplatinats des asymm. Dimethylguanidins  $225^{\circ}$  u. nicht  $210^{\circ}$  sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60 [1927]. 2412—13. Leipzig, Univ.) BUSCH.

**S. C. J. Olivier und G. Berger, Bemerkung über die Kondensation der Nitrobenzylchloride mit dem Benzol nach Friedel und Crafts in ihren Beziehungen zur Theorie der induzierten alternierenden Polaritäten.** Gegenüber den Einwänden von VAN DUIN (C. 1927. II. 250) werden die früher geäußerten Ansichten der Vff. (C. 1927. I. 268) nochmals erläutert. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46 [1927]. 605—08.) OSTERTAG.

**S. C. J. Olivier und G. Berger, Die Hydrolyse der organischen Verbindungen und die Konzentration der Wasserstoffionen.** (Vgl. C. 1926. I. 44.) Der Einfluß der H<sup>+</sup>-Konz. auf die Spaltung von C·O·C-Bindungen durch W. wird an einigen Beispielen untersucht. Die Hydrolyse von 2,4,6-Trinitrophenetol, Acetanhydrid, Benzoylchlorid, Benzolsulfoclorid wird durch Säuren nicht beeinflusst; bei Pikrylacetat ist es unsicher, ob eine Wrkg. der Säure vorliegt, Benzoesäureanhydrid wird in Ggw. von Säure etwas leichter hydrolysiert, bei Diäthyläther ist die Wrkg. der Säure (nach SKRABAL, u. AIROLDI C. 1924. II. 2743) beträchtlich. Die Hydrolyse wird demnach durch die H<sup>+</sup>-Konz. nicht oder fast nicht beeinflusst, wenn das betreffende Molekül in der Nähe der C·O·C-Gruppe stark negative Substituenten enthält. — Pikrylacetat. Aus Silberpikrat u.  $\text{CH}_3\text{COCl}$  in Ä. Farblos, F.  $96,5$ — $97,5^{\circ}$  (ca.  $20^{\circ}$  höher als Literaturangaben). Wird an der Luft bald gelb; der F. geht dann herunter. Ist nach mehrtägigem Stehen



mit wss. Aceton vollständig verseift. Verseifungsgeschwindigkeit bei 20° in 50%<sub>ig</sub>. wss. Aceton:  $k = 0,032$ , bei HCl-Konz. von 0,0215, 0,0430 u. 0,1075: 0,032, 0,036 u. 0,040. — *2,4,6-Trinitrophenol*. Aus Ag-Pikrat an  $C_2H_5J$ . Fast farblos, F. 78,5 bis 79° (aus A.). Wird am Licht braun. Verseifungsgeschwindigkeit bei 30° in 50%<sub>ig</sub>. wss. Aceton:  $k = 0,0012$ , bei HCl-Konz. von 0,0215, 0,0430, 0,086, 0,1075 jeweils 0,0011. — *Acetanhydrid*. Bei 0° in W.  $k = 0,034$ , bei  $H_2SO_4$ -Konz. von 0,0251 bzw. 0,0502 jeweils 0,033. — *Benzoesäureanhydrid*. Ein Handelspräparat enthielt nur 66% Anhydrid. Reinigung durch Ausschütteln der äth. Lsg. mit wss. NaOH. F. 42—43°.  $k$  bei 40° in 50%<sub>ig</sub>. wss. Aceton: 0,0079, bei HCl-Konz. von 0,0215, 0,0430, 0,1075, 0,211: 0,0088, 0,0096, 0,0012, 0,0015. — *Benzoylchlorid*.  $k$  bei 0° in 50%<sub>ig</sub>. wss. Aceton bei Ggw. von  $H_2SO_4$ -Konz. von 0,0259 u. 0,263: 0,027, 0,026. — *Benzolsulfochlorid*  $k$  bei 25° in 50%<sub>ig</sub>. wss. Aceton bei Ggw. von  $H_2SO_4$ -Konz. von 0,053, 0,136, 0,264: 0,014, 0,014, 0,013. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46 [1927]. 609—18. Wageningen.)

OSTERTAG.

**Michele Giua und Giulio Reggiani**, *Einwirkung von Alkalien auf  $\alpha$ -Trinitrotoluol TNT*. Das beste u. ökonomischste Verf. für die Darst. von TNT besteht darin, Toluol zunächst zu Dinitrotoluol zu nitrieren, das sogenannte feste Dinitrotoluol (Gemisch der 1,2,4- u. 1,2,6-Isomeren) durch weiteres Nitrieren in TNT „hohen Punktes“ überzuführen, u. die Nebenprodd., das „Tröpfelöl“ (Gemisch von Mono-, Di- u. Trinitrotoluol), zur Darst. von TNT „niedrigen Punktes“ zu verwenden. (Vgl. Darst. des TNT niedrigen Punktes u. Reinigung durch Krystallisieren aus A. u. Toluol-PAe. oder Waschen mit Alkalisulfid, engl. Methode während des Krieges.) Vff. berichten über ihre Resultate bei Einw. von Ammoniak u. Natriumäthylat auf TNT u. stellen Betrachtungen über die bei dieser Rk. möglicherweise stattfindenden Umlagerungen an.

**Versuche.** *Verb.  $C_7H_5O_6N_3 + C_2H_5ONa$* . Aus 1 Mol. TNT + 1 Mol.  $C_2H_5ONa$  in Acetonlsg. Nach Waschen mit absol. Ä. (8 Stdn. im Soxhletapp.) rotviolette Krystalle, ll. in W., unl. in Aceton, Bzl., PAe. u. Ä. Gelbbraunfärbung mit konz.  $H_2SO_4$ . — *Verb.  $C_7H_5O_6N_3 + 2 C_2H_5ONa$* . Aus 1 Mol. TNT + 2 Moll.  $C_2H_5ONa$  in aceton. Lsg. Weiterbehandlung wie beim Monoalkoholat. Rotbraune Krystalle, l. in W. u. Essigsäureanhydrid, unl. in A., Ä., Bzl. u. Aceton. — *Verb.  $C_7H_5O_6N_3 + 3 C_2H_5ONa$* . Aus 1 Mol. TNT + 3 Moll.  $C_2H_5ONa$  in Acetonlsg. Orangerote Krystalle, ll. in W., unl. in Ä., A., Bzl. u. Aceton. Mit verd. Mineralsäuren geben die 3 Verb. gelatinöse Nhd. Bei näherer Unters. des aus dem Trialkoholat mit verd. HCl gefällten Nd. ergibt sich, daß er nicht rein (Nachweis von Chlor) erhalten werden kann. In konz.  $H_2SO_4$  löst sich das holzartige Prod. mit gelbbrauner Farbe. Mit Dimethyl- u. Diäthylsulfat entstehen aus TNT-Trialkoholat in wss. Lsg. gelblichbraune, pulverige, gleich den übrigen TNT-Verbb. leicht verpuffende Substanzen. Die *Dimethylsulfatverb.* ist in W., Ä. u. Bzl. unl., l. in A., Aceton u. Eg. — Bei der Einw. von 1, 2 u. 3 Moll. Ammoniak auf je 1 Mol. TNT wird unverändertes TNT zurückerhalten, u. aus dessen Filtrat fallen durch Ansäuern kolloidale Nhd. aus. Bei einem 4. Vers. (1 TNT + 2  $NH_3$ ) kann das rotbraune Kolloid durch Extraktion mit Ä. u. dann mit W. zum Krystallisieren gebracht werden. Aus der wss. Lsg. hellrote Krystalle, die zum Teil bei 180° schm. Zers. bei 200°. Nach der Stickstoffanalyse liegt hier die *Verb.  $C_7H_5O_6N_3 + NH_4OH$*  vor. (Atti R. Accad. Scienze Torino 62 [1927]. 333 bis 344.)

BENCKISER.

**Alvin S. Wheeler und Lillie F. P. Cutlar**, *p-Cymolstudien*. VIII. A. *p-Cymol-2,5-diamin*. B. *Neue Farbstoffe aus 2-Amino- und 2-Amino-5-brom-p-cymol*. (VII. vgl. C. 1927. I. 2194.) Zur Darst. von *Cymol-2,5-diamin* acetylierten die Vff. zunächst *2-Aminocymol* (A.) 1. durch Kochen mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid (B.), 2. durch Kochen mit einem großen Überschuß an B., 3. durch Kochen von 1 Mol. A. mit 1 Mol. Acetylchlorid (C.) in Ä., 4. 1 Mol. A mit 2 Moll. C in Ä., 5. 2 Moll. A mit 1 Mol. C in Ä. u. 6. mit großem Überschuß an C in Ä. In allen Fällen konnte aber im Gegensatz zu den Angaben von WALLACH u. SCHRADER (LIEBIGS Ann. 279 [1893]. 375) nur eine Monoacetylverb. erhalten werden. Die Acetylierung von A gelang in Aceton mit einem großen Überschuß von C. Das Acetat wurde nitrirt u. die Nitroverb. hatte F. 168°. Die Stellung der Nitrogruppe wurde durch Überführung in Diacetylcymol-2,5-diamin mittels  $TiCl_3 + HCl$  sichergestellt. F. der Verb. 260°. Außerdem erhielten die Vff. die Verb. durch Kuppeln von A mit diazotierter Sulfanilsäure, Red. des Prod. mit  $SnCl_2$  u. acetylieren des gebildeten Diamins. — *2-Amino-p-cymol. Nitrat*, Blättchen, F. 140°. *Hydrobromid*, Nadeln, F. 169°. *Trichloracetat*, Blättchen, F. 162°. — *5-(4-Sulfobenzolazo)-carvacrylaminhydrochlorid*,  $C_{16}H_{20}O_3N_3ClS$ . Durch



Kuppeln diazotiert. *Sulfanilsäure* mit Aminocymol. Rote Nadeln aus Methylalkohol, F. 282°. — *Dimethylaminocymolphenazin*,  $C_{18}H_{21}N_3$ . Aus *p*-Nitrosodimethylanilin u. Aminocymol. Schieferblaue Nadeln, F. 48° unter Zers. — *2-Amino-5-brom-p-cymol*,  $C_{10}H_{16}O_2NBrS$ . Aus Acetylaminobromcymol u.  $H_2SO_4$ . Weiße Nadeln, F. 123° unter Zers. — *5-(5-Bromcarvacrylazo)-2-kresol*,  $C_{11}H_{19}ON_2Br$ . Darst. ebenso wie die folgenden Verb. durch Diazotieren von Aminobromcymol bei 0° u. Kuppelung des Prod. mit dem Phenol in Alkali. F. 112° aus A. Rotbraun. — *5-(5-Bromcarvacrylazo)-catechin*,  $C_{16}H_{12}O_2N_2Br$ . F. 235° aus Toluol. Braun. — *2-(5-Bromcarvacrylazo)-1,3,5-trioxybenzol*,  $C_{16}H_{17}O_3N_2Br$ . F. 280° aus A. Saffianbraun. — *5-(5-Bromcarvacrylazo)-carvacrol*,  $C_{20}H_{25}ON_2Br$ . F. 192° aus A. Leberbraun. — *3-(5-Bromcarvacrylazo)-4-aminotoluolhydrochlorid*,  $C_{17}H_{21}N_2BrCl$ . F. 188° aus Methanol. Mikadobraun. — *3-(4-Sulfobenzolazo)-5-bromcarvacrylamin*,  $C_{16}H_{19}O_3N_3BrCl$ . Durch Diazotieren von Sulfanilsäure u. Kuppeln mit Aminobromcymol. Zers.-Pkt. 300°. — *3-(2-Carboxybenzolazo)-5-bromcarvacrylaminhydrochlorid*,  $C_{16}H_{18}N_3BrCl$ . Analog vorst. Verb. aus *Anthranilsäure*. F. 189° aus Methanol. Diaminbraun. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2819—22.)

KINDSCHER.

Alvin S. Wheeler und F. P. Brooks, *p-Cymolstudien*. IX. Die Nitrierung des *2-Amino-p-cymols*. (VIII. vgl. vorst. Ref.) *2-Acetylamino-5-nitro-p-cymol*,  $C_{12}H_{16}O_3N_2$ . Durch Behandeln von *Acetylcymidin* (F. 71°) in  $H_2SO_4$  (1,84) bei 0° mit 70%ig.  $HNO_3$ . Schwachgelbe Prismen, F. 148°. — *2-Amino-5-nitro-p-cymol*,  $C_{10}H_{14}O_2N_2$ . Durch Hydrolyse vorst. Verb. mit HCl. Kp. oberhalb 250°. *Hydrochlorid*, weiße Nadeln, die im Lichte rot werden. — *2-Benzoylamino-5-nitro-p-cymol*,  $C_{17}H_{18}O_3N_2$ . Durch Benzoylieren von *Aminocymol* u. Nitrieren des Prod. Bläßgelbe Krystalle aus A., F. 215—218°. — *2-Benzoylamino-5-amino-p-cymol*,  $C_{17}H_{18}ON_2$ . Durch Red. vorst. Verb. mit Sn + HCl in A. Gelbe Verb., F. 115°. Die gelbe alkal. Lsg. der Verb. wird rasch bläulich. Die äth. Lsg. ist gelb mit bläulicher Fluorescenz. *Hydrochlorid*, bläßgelbe Krystalle, Zers.-Punkt oberhalb 200°. — *2-Benzoylamino-5-acetylamino-p-cymol*. Durch Acetylieren vorst. Verb. Gelbes Pulver aus A., F. 120°. Die Verb. ist aber nicht ganz rein. — *1-(5-Nitrocarvacrylazo)-2-naphthol*,  $C_{20}H_{19}O_3N_2$ . Durch Diazotieren von Nitroaminocymol u. Kuppeln des Prod. mit  $\beta$ -Naphthol. Tiefrote Prismen aus Eg., F. 245°. — *2-(5-Nitrocarvacrylazo)-1-naphthol-4-sulfonsäure*,  $C_{20}H_{19}O_6N_2SNa$ . Darst. analog vorst. Verb. aus NEVILLE-WINTHERS Salz. Roter Farbstoff aus A. — *2-Acetylamino-5-amino-p-cymolhydrochlorid*,  $C_{12}H_{18}ON_2HCl$ . Durch Red. von Acetylamino-nitrocymol mit Sn + HCl. Acetylieren der Verb. liefert das *2,5-Diacetyl-p-cymol* von F. 260°. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2832—34. Chapel Hill [North Carolina], Univ.)

KINDSCHER.

Wallace H. Carothers, C. F. Bickford und G. J. Hurwitz, *Die Darstellung und Basizität einiger Amine*. VII. untersuchten eine Reihe von Aminen vom Typus  $R(CH_2)_xNH_2$ . Ist R = Phenyl, so ergab sich, daß der Wert  $K_{hydr}$  mit dem Anwachsen von  $x$  kontinuierlich abnimmt; der Abfall ist aber nicht ganz regelmäßig. Die Werte für *o*-, *m*- u. *p*-Methyl- u. -Methoxybenzylamin lassen erkennen, daß die Wrkg. dieser substituierten gering ist u. in unregelmäßiger Weise mit Änderung der Stellung wechselt. Bei den sek. Aminen sind die Werte in der Größenordnung von denen der entsprechenden primären u. tertiären Amine ganz verschieden u. hier ist die Wrkg. bei Einführung einer einfachen Alkylgruppe ganz beispiellos. Die Amine  $C_6H_5CH_2NHR$  (R = Methyl, Äthyl u. *n*-Propyl) sind en. doppelt so starke Basen als *Benzylamin* u. eine ähnliche Beziehung besteht zwischen *Methylphenetyl-* u. *Phenetylamin*. Die Messungen erfolgten durch Best. der  $pH$  von Lsgg. der Basen in W., zu denen ein bestimmter Bruchteil einer äquivalenten Menge HCl zugefügt war. Dieser Bruchteil betrug in der Regel  $\frac{1}{2}$ , manchmal aber auch  $\frac{2}{3}$  oder  $\frac{3}{4}$ . Diese Methode befriedigt aber nur, wenn die Amine in W. merklich l. u. ganz rein sind, u. wenn die Zus. der Lsg. genau bekannt ist. Daher wurden die Verb. sorgfältig gereinigt. Die Amine  $C_6H_5 \cdot (CH_2)_xNH_2$  wurden, mit Ausnahme des Benzylamins, durch Red. der entsprechenden Nitrile hergestellt. *Phenetylcyanid* wurde aus käuflichem Phenetylalkohol,  $\gamma$ -Phenyl-*n*-propylalkohol durch katalyt. Red. von Zimtaldehyd gewonnen, der dann in *Phenylpropylcyanid* übergeführt wurde.  $\delta$ -Phenyl-*n*-butylalkohol wurde aus  $\beta$ -Phenyläthyl-MgBr u. Äthylenoxyd erhalten. Die substituierten Benzylamine wurden durch katalyt. Red. der entsprechenden Nitrile oder Oxime hergestellt, wobei Essigsäureanhydrid als Lösungsm. diente. Das Verf. liefert die Acetylderiv. der primären Amine, ohne daß sekundäre Amine auftreten. — *p-Anisylamin*. Aus Anisaldoxim in Essigsäureanhydrid u. Hydrolyse des gebildeten Amids (F. 95,5—97° aus A.).



Amin: Kp.<sub>33</sub> 132,8—134°. — *Acetyl-m-methoxybenzylamin*,  $C_{10}H_{13}O_2N$ . *m-Anisidin* wurde nach SANDMEYER in *m-Anisidinsäurenitrid* (Kp.<sub>12-13</sub> 111—112°) übergeführt u. dieses in Essigsäureanhydrid katalyt. red. F. 58,5—59°, Kp.<sub>11</sub> 191—198°. Liefert bei der Hydrolyse *m-Methoxybenzylamin*,  $C_8H_{11}ON$ . Farblose Fl. Kp.<sub>26</sub> 131°, Kp.<sub>37</sub> 140°. — *Acetyl-o-methoxybenzylamin*,  $C_{10}H_{13}O_2N$ . Darst. analog der *m*-Verb. Weiße Nadeln aus Bzl. u. A., F. 95—96°, Kp.<sub>8</sub> 176—178°. Liefert bei der Hydrolyse das *o-Methoxybenzylamin*,  $C_8H_{11}ON$ , Kp.<sub>30</sub> 127—128°. — Die sekundären Amine wurden aus den entsprechenden primären Aminen durch Überführung in die *p*-Toluylsulfonylderivv., Alkylierung u. Hydrolyse hergestellt. *Benzolsulfonyl-* u. *o-Toluolsulfonylderivv.* von Benzyl-,  $\beta$ -Phenäthylamin usw. sind in wss. Alkali unl. Hingegen sind sie in wss.-alkoh. Alkalien (33% W. + 66% A.) l. Der Gebrauch dieser Lösungsmm. ermöglichte die Trennung der *p*-Toluolsulfonyl- von den *Di-p*-toluolsulfonylderivv. Auch für die Alkylierung der Amine ist es das beste Lösungsm. — *N-Methyl-N-benzyl-p-toluolsulfonsäureamid*,  $C_{15}H_{17}O_2NS$ . Hexagonale Blättchen aus A., F. 94,4 bis 94,8°. — *N-Äthyl-N-benzyl-p-toluolsulfonsäureamid*,  $C_{16}H_{19}O_2NS$ . Nadeln aus A., F. 49—50°. — *N-n-Propyl-N-benzyl-p-toluolsulfonsäureamid*,  $C_{17}H_{21}O_2NS$ . F. 46—47°. *N-Methyl-N- $\beta$ -phenäthyl-p-toluolsulfonsäureamid*,  $C_{16}H_{19}O_2NS$ . Weiße Krystalle aus Ä. + PAe., F. 44—45°. — *N-Di-p-toluolsulfonylphenethylamin*,  $C_{21}H_{27}O_4NS_2$ , F. 161°. — *N-Di-p-toluolsulfonyl- $\beta$ -phenäthylamin*,  $C_{22}H_{29}O_4NS_2$ , F. 101°. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2908—14. Cambridge [Mass.], Univ.) KINDSCHER.

**Henry Gilman und F. Schulze**, *Über Phenylbariumjodid*. Im Anschluß an ihre Unters. über Organocalciumjodide (C. 1926. II. 2701) haben Vff. die Darst. von Organobariumjodiden versucht. Die Resultate sind noch weniger befriedigend, da nur *Phenylbariumjodid* erhalten u. die Bldg. von *Äthylbariumjodid* qualitativ nachgewiesen werden konnte. — *Phenylbariumjodid*. 0,5 g elektrolyt. Ba (andere Ba-Sorten waren unwirksam), 0,9 g  $C_6H_5J$ , ein J-Krystall u. 5 ccm Ä. im zugeschm. Gefäß 40—50 Stdn. geschüttelt. Nach 4 Stdn. — bei Verwendung eines mittels  $C_6H_5MgBr$  u. Dest. gereinigten  $C_6H_5J$  nach  $\frac{1}{2}$  Stde. — beginnende Braunfärbung u. Bldg. eines festen Prod., beides weiterhin zunehmend. Nur die filtrierte Lsg. gibt die von Vff. (C. 1925. II. 1781) beschriebene Farbrk. auf Organometallverbb. Der Nd. ist wahrscheinlich ein  $BaJ_2$ -Ätherat. Weitere Rkk. der Lsg.: Mit  $CO_2$  viscoses Prod., daraus durch Hydrolyse Benzoesäure; mit  $\alpha$ -Naphthylisocyanat Bldg. von Benz- $\alpha$ -naphthylamid; mit Benzoesäureester Bldg. von Triphenylcarbinol. — *Äthylbariumjodid*. Darst. analog mit  $C_2H_5J$ . Nach 20 Stdn. hat sich reichlich ein grauer, fein verteilter Nd. gebildet. Beim Öffnen des Rohres entweicht etwas Butan. Farbrk. der Vff. schwach, aber positiv. —  $CH_3J$  u.  $n-C_4H_9J$  gaben keine Farbrk. (Bull. Soc. chim. France [4] 41 [1927]. 1333—36. Ames [Jowa].) LINDENBAUM.

**Henry Gilman und F. Schulze**, *Organoberylliumhalide*. *Methyl-BeJ* 0,5 g gepulvertes Be, 0,2—0,5 g  $HgCl_2$ , 5 ccm Methyljodid u. 25 ccm A. wurden im geschlossenen Rohr erhitzt (80—90°). In analoger Weise wurde *Äthyl-BeJ* dargestellt. Zur Darst. von *Äthyl-BeBr* u. *n-Butyl-BeJ* diente als Katalysator  $HgCl_2$  oder  $BeCl_2$  oder  $Br_2$ . Bei der Darst. von *Phenyl-BeJ* muß in Ggw. von  $HgCl_2$  oder  $BeCl_2$  auf 150—175° erhitzt werden. Keine Rk. trat ein mit *tertiärem* Butylchlorid u. -bromid, Benzylbromid u. *n*-Butylchlorid. Alle dargestellten Verb. zersetzen sich mit W. unter Bldg. der entsprechenden KW-stoffe. Die äth. Lsgg. rauchen nicht an der Luft, wird aber der Ä. verdampft, so verbleibt ein fl. Rückstand, der dichte weiße Dämpfe entwickelt. Hitze verwandelt die Alkylberylliumhalide in Berylliumdialkyle:  $2RBeX \rightleftharpoons BeR_2 + BeX_2$ . Es entstehen also auch Alkylberylliumhalide, wenn Berylliumdialkyle mit Berylliumhaliden behandelt werden. Wird  $CO_2$  durch eine äth. Lsg. von Methyl-BeJ geleitet, so konnte nach der Hydrolyse keine Eg. festgestellt werden. Aus Methyl-BeJ u. *Phenylisocyanat* entsteht *Acetanilid*. Die Alkylberylliumhalide sind im allgemeinen weniger reaktiv als die Berylliumdialkyle u. als  $RMgX$ -Verb. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2904—08. Ames [Jowa], State Coll.) KINDSCHER.

**M. Battegay und W. Kern**, *Konstitution des Stickstoffdioxyds*. Vff. untersuchen von neuem die Frage, ob dem *dimeren Stickstoffdioxyd*,  $N_2O_4$ , die symm. Formel  $O_2N \cdot NO_2$  (I) oder die unsymm. Formel  $O_2N \cdot O \cdot NO$  (II) zukommt. [Die ebenfalls denkbare Formel  $ON \cdot O \cdot NO$  ist mit den Tatsachen nicht vereinbar.] WIELAND (C. 1921. III. 1244. 1346) befürwortet I, besonders weil  $N_2O_4$  auf Olefine unter Bldg. von Dinitruren einwirkt; die Nitrosierungs- u. Diazotierungsrrkk. lassen sich ebenso wohl mit I wie mit II erklären. Dagegen haben sich REIHLEN u. HAKE (C. 1927.



I. 1808) auf Grund ihrer Unterss. für II entschieden, u. Vff. sind aus folgenden Gründen zu demselben Resultat gelangt: p-Toluolsulfanilide vom Typus  $\text{Ar}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$  werden durch  $\text{N}_2\text{O}_4$  in wasserfreien Medien in p u. o zum Sulfamidrest nitrirt. So liefert das p-Toluidid,  $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$ , schon mit 1 Mol.  $\text{N}_2\text{O}_4$  neben dem o-Nitroderiv. auch das o,o'-Dinitroderiv., u. die grüne Farbe der Lsg. deutet auf die Ggw. von  $\text{N}_2\text{O}_3$  hin. Mit 2 Moll.  $\text{N}_2\text{O}_4$  entsteht das N-Nitroso-o,o'-dinitroderiv. Die Nitrosierung ist also ein sekundärer Vorgang. Die nachträgliche Nitrosierung des fertigen Dinitroderiv. ist bisher nicht gelungen. — Vff. haben nun weiter gefunden, daß Toluolsulfanilide mit besetzten p- u. o-Stellungen durch  $\text{N}_2\text{O}_4$  nicht nitrirt, wohl aber nitrosirt werden. So liefern die beiden Anilide III. [ $\text{R} = \text{CH}_3$  u.  $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ] glatt die N-Nitrosoderiv., welche auch mittels  $\text{N}_2\text{O}_3$  erhalten werden können. Diese Rk. ist nur mit Formel II eines Nitrosylnitrats vereinbar u. wie folgt zu formulieren:  $\text{Ar}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3 + \text{O}_2\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{NO} = \text{HNO}_3 + \text{Ar}\cdot\text{N}(\text{NO})\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$ . Da nun nach WIELAND auch I unzweifelhaft existiert, muß  $\text{N}_2\text{O}_4$  aus einem Gleichgewichtsgemisch von I u. II bestehen (Tautomerie).

Versuche. Anilid  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{NS}$  (III.,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ). Aus Mesidinhydrochlorid u. p-Toluolsulfochlorid in Pyridin (Wasserbad). Aus A., F. 169—170°, wl. — N-Nitrosoderiv.,  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ .  $\text{CCl}_4$ -Suspension des vorigen mit  $\text{CCl}_4$ -Lsg. von  $\text{N}_2\text{O}_4$  versetzen, unter Abschluß von Feuchtigkeit ca. 12 Stdn. stehen lassen, im Vakuum bei Raumtemp. einengen, schwach gelbliches Prod. aus A. von nicht über 40° umkrystallisieren. Zers. bei 121—122°, ll. in  $\text{CCl}_4$ , Bzl., weniger in A. Liefert mit sd. A. III. zurück. — Anilid  $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{NS}$  [III.,  $\text{R} = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ]. Analog aus p-Triphenylmethyl-vic. m-xyldinhydrochlorid (BATTÉ-GAY u. KAPPELER, C. 1924. II. 2026). Aus Nitrobzl., F. 280—281°, swl. — N-Nitrosoderiv.,  $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ . Wie oben (18 Stdn.). Hellgelbe Krystalle aus Bzl.-A., Zers. bei schnellem Erhitzen zwischen 110 u. 120°, ll. in Bzl. (Bull. Soc. chim. France [4] 41 [1927]. 1336—41. Mülhausen, Chemieschule.) LINDENBAUM.

Josef Zehenter und Erwin Fauser, Beiträge zur Kenntnis der Dioxydiphenylsulfone oder Oxysulfobenzide. Bei der Darst. von 4,4'-Dioxydiphenylsulfon nach ANNAHEIM (LIEBIGS Ann. 172. 28 [1874]) wird in den Mutterlaugen ein isomeres Sulfon aufgefunden, daß als 2,2' oder 3,3'-Dioxydiphenylsulfon,  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2\text{SO}_2$ , angesprochen wird. Man erhitzt Phenol mit Vitriolöl (15—20%  $\text{SO}_3$ ) 5 Stdn. auf 180—190°, gießt in W. u. krystallisiert aus W., wobei aus den am leichtesten I. Anteilen die gesuchte Verb., F. 173—174° (Nadeln), erhalten wird. — Na-Verb.,  $\text{Na}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} + (\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , Erwärmen mit wss.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , mikroskop. Säulen, die sich beim Erhitzen stark aufblähen. — Dinitroverb.,  $(\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{OH})_2\text{SO}_2$ , Erwärmen mit verd.  $\text{HNO}_3$ , aus Eg. gelbe Platten, F. 229—230°. — Acetylderiv.,  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_2$ , Erhitzen mit Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid, aus A. Platten, F. 121°. — Benzoyl-deriv., aus Toluol Platten, F. 205°. — Bei der Einw. von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konnten keine wohldefinierten Reaktionsprod. gefaßt werden. Disulfosäure, Ba-Salz,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7\text{S}_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ , Einw. von Vitriolöl bei 90—100°, Neutralisation der freien Säure mit  $\text{BaCO}_3$ , Nadeln mit 5 Moll.  $\text{H}_2\text{O}$  (lufttrocken), von denen bei 170° 3 Moll. entweichen. Trisulfosäure, K-Salz,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_{10}\text{S}_3\text{K}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , analog bei 180—190°, Neutralisation mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , warzenförmige Aggregate mit 4 Moll.  $\text{H}_2\text{O}$ , von denen bei 150° 2 Moll. entweichen. — 4,4'-Dioxydiphenylsulfon, Benzoylderiv.,  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_2$ , Darst. nach DENNSTEDT-ZIMMERMANN, aus Toluol Platten, F. 246°. — 4,4'-Dioxydiphenylsulfondisulfosäure,  $(\text{C}_6\text{H}_3\text{OHSO}_3\text{H})_2\text{SO}_2$ , Lösen von 4,4'-Dioxydiphenylsulfon in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Nadeln, F. 212—214°; nimmt an der Luft 8 Moll. W. auf, F. 66—68°. K-Salz,  $(\text{C}_6\text{H}_3\text{OHSO}_3\text{K})_2\text{SO}_2$ , Blättchen. Ba-Salz,  $(\text{C}_6\text{H}_3\text{OHSO}_3\text{ba})_2\text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , mikroskop. Nadelchen. Pb-Salz,  $(\text{C}_6\text{H}_3\text{OHSO}_3\text{pb})_2\text{SO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ , mikroskop. Blättchen. — Sulfobenzidmonosulfosäure u. Sulfobenziddisulfosäure (Diphenylsulfomono- u. disulfosäure) bilden sich bei der Einw. von rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (24%  $\text{SO}_3$ ) auf Diphenylsulfon. (Journ. prakt. Chem. [2] 117 [1927]. 233—44. Innsbruck, Univ.) W. WOLFF.

Herbert Henry Hodgson, Die Mercurierung des o-Nitrophenols. (Vgl. C. 1927. II. 848.) Die Mercurierung erfolgte durch Schmelzen von o-Nitrophenol mit Hg-Acetat oder durch Kochen einer alkoh. Lsg. des o-Nitrophenolats mit wss. Hg-Acetat. Im ersteren Falle wurde die 6-Stellung von der Mercurierung bevorzugt u. es trat prakt. keine Dimercurierung ein. In wss. Lsg. hingegen erfolgt Substitution in der



4-Stellung u. es trat erhebliche Dimercurierung ein. Die Konstitution wurde durch Überführung in die entsprechenden Jodnitrophenole sichergestellt.

**Versuche.** *6-Acetoxymercuri-2-nitrophenol*,  $C_8H_7O_5NHg$ . Aus o-Nitrophenol durch Erhitzen mit Hg-Acetat auf 150°. Farblose Krystalle aus Eg., F. oberhalb 300°. Wird eine wss. Suspension mit KJ + J erwärmt, so entsteht *6-Jod-2-nitrophenol* in Blättchen vom F. 110°. Wird diese Verb. in Eg. mit J + gelbem Hg-Oxyd behandelt, so bildet sich *4,6-Dijod-2-nitrophenol*. — *4-Acetoxymercuri-2-nitrophenol*. Darst. nach RASZISS u. PROSKURIAKOW (C. 1922. III. 252). Liefert beim Behandeln mit Jod *4,6-Dijod-* u. *4-Jod-2-nitrophenol* mit wenig *6-Jod-2-nitrophenol*. — *6-* u. *4-Halogenmercuri-2-nitrophenole* wurden aus Lsgg. von *6-* u. *4-Oxymercuri-2-nitrophenolat* durch Behandeln mit Halogenwasserstoffsäuren erhalten. — *6-Fluormercuri-2-nitrophenol*, blaßgelbe Blättchen, F. 187°. — *4-Fluormercuri-2-nitrophenol*, Blättchen, F. 195°. — *6-Chlormercuri-2-nitrophenol*, blaßgelblichbraune Blättchen, F. 185°. — *4-Chlormercuri-2-nitrophenol*, rahmgelbe Krystalle, F. 205°. — *6-Brommercuri-2-nitrophenol*, blaßgelbe Blättchen, F. 177°. — *4-Brommercuri-2-nitrophenol*, Nadeln, F. 236°. — *6-Jodmercuri-2-nitrophenol*. Darst. durch Zusatz von verd.  $H_2SO_4$  zu einer Lsg. von Na-6-Oxymercuri-2-nitrophenolat + KJ. Tiefgelbe Nadeln, F. 215°. — *4-Jodmercuri-2-nitrophenol*. Darst. analog vorst. Verb. Gelbe Nadeln, F. oberhalb 300°. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2840—42. Huddersfield, England, Colour Chem. Dep.)

KINDSCHER.

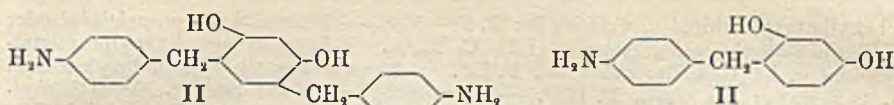
**Herbert Henry Hodgson und Frederick William Handley, Methode zur direkten Einführung der Methylthiogruppe und ihre Verwendung zur Darstellung einiger substituierter Thioanisole.** Vff. beschreiben eine Methode der Einführung der Methylthiogruppe in Chlornitrobenzole mit labilen Cl-Atomen bzw. Nitrogruppen mittels alkal.  $CH_3SH$ . Eine Ausnahme bildet nur das *4-Chlornitrobenzol* (I), das hierbei infolge Vorwaltens der Reduktionswrkg. in der Hauptmenge in *4,4'-Dichlorazoxybenzol* übergeht. Die Arbeitsweise besteht in der Einleitung des durch vorsichtiges Erwärmen einer 10%ig. wss. Lsg. von NaSH mit Methylsulfat entwickelter  $CH_3SH$  in eine alkoh.-alkal. (NaOH,  $K_2CO_3$ )-Lsg. des bzgl. Chlornitrobenzolderiv.

**Versuche.** *2-Nitrothioanisol*. Aus o-Chlornitrobenzol bei 60°, dann am W.-Bad (träge Rk. infolge ster. Hinderung). F. der W.-Fällung aus A. 64°. — *4-Chlor-2-nitrothioanisol*. Aus 2,5-Dichlornitrobenzol (KOH), F. aus A. 129°. Schlechtere Ausbeuten bei Verwendung von  $K_2CO_3$ , wobei auch das nichtflüchtige *4,4'-Dichlor-2,2'-dinitrodiphenyl* entsteht. — *4-Nitro-5-methoxythioanisol*. Aus 3-Chlor-6-nitroanisol (10 Min. am W.-Bad). Gelbe Nadeln, F. 80°. — *2-Nitro-5-methoxyanisol*. Aus 3-Chlor-4-nitroanisol (5 Min. unter Rückfluß). F. des Rohprod. 111—112°. — *2,4-Dinitrothioanisol*. Aus 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol ( $K_2CO_3$ ). F. der W.-Fällung aus A. 126°. — *3-Chlor-6-nitrothioanisol*,  $C_7H_7O_2NCIS$ . Darst. 1. Aus 1-Chlor-3,4-dinitrobenzol ( $K_2CO_3$ ). F. der W.-Fällung aus A. 126—130°. L. in konz.  $H_2SO_4$  mit rötlichbrauner, beim Erwärmen grüner, beim Verdünnen bräunlich-gelber, in Oleum (23%) unter gleichen Bedingungen mit blauer, blauschwarzer u. oranger, in  $ClSO_3H$  mit tiefvioletter, blauer u. bräunlich-gelber Farbe. Die Konst. folgt aus der fast quantitativen Überführbarkeit in *2-Nitro-5-methoxythioanisol* mit  $CH_3ONa$  u.  $CH_3OH$ . — *1,1'-Dinitrodiphenyl-2,2',4,4'-tetrasulfid*,  $C_{12}H_6O_2N_2S_4$ . Aus II in A. durch langsamen Zusatz einer wss. Lsg. von  $Na_2S_2$  u. folgendes Erwärmen auf dem W.-Bad (1 Stde.). Reinigung durch Extraktion mit  $CS_2$ . Unl. in den gebräuchlichen Solventien, außer Nitrobzl. Schwärzung bei 220° u. starke Zers. bei 330°. Mit konz.  $H_2SO_4$  bzw. Oleum u.  $ClSO_3H$  ergeben sich beim Lösen, Erhitzen der Lsg. u. Verdünnen folgende Färbungen: ungefärbt, rötlich-braun, schmutzigbrauner Nd., bzw. dunkelbraun, rötlich-braun, schmutzigbrauner Nd. — *4,4'-Dichlorazoxybenzol*. Aus 4-Chlornitrobenzol (KOH, 7 Min. am Wasserbad). Im Dampfdestillat der Wasserfällung geringe Mengen *4-Nitrothioanisol*, F. 66—67°. F. des nicht flüchtigen Azoxykörpers aus A. u. Bzl. 150—151°. Red. mit Sn u. HCl ergibt *4-Chloranilin*. (Journ. Soc. chem. Ind. 46 [1927]. T 435—36. Huddersfield, Techn. Coll.)

HERZOG.

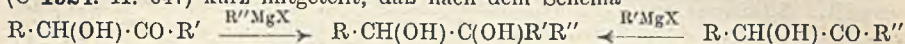
**G. Kagan, Über die Einwirkung von Aminobenzylalkohol auf Resorcin.** Man erwärmt p-Amino-benzylalkohol mit einem Überschuß von Resorcin in alkal. Lsg., säuert an, kocht auf u. filtriert. Auf dem Filter bleibt eine Verb.  $C_{20}H_{20}O_2N_2$ , wahrscheinlich I, vom F. 212—215°; aus dem Filtrat wird durch Na-Acetat eine Verb.  $C_{13}H_{13}O_2N$  gefällt, wahrscheinlich II, vom F. 162—163°. II ist in A. leichter l. als I; sein Sulfat u. Hydrochlorid sind in W. leichter l., als die entsprechenden Salze von I.



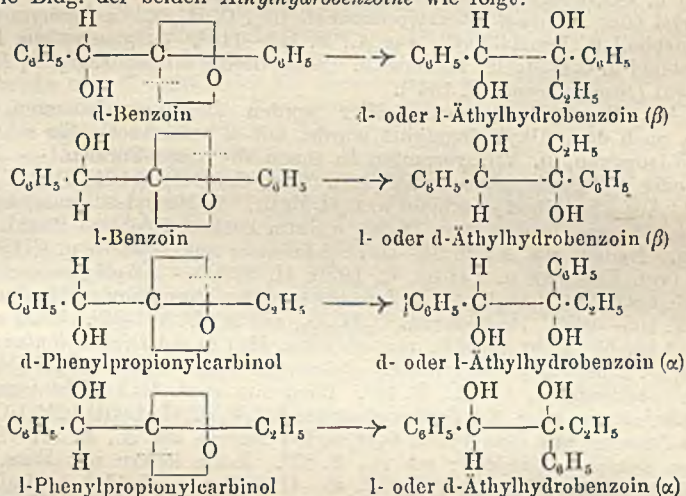


(Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyschlennosti] 4 [1927], 230.) Bk.

**M. Tiffeneau und Jeanne Lévy**, *Stereoisomerie in der Reihe der trisubstituierten  $\alpha$ -Glykole (Phenyldialkylglykole und Alkylhydrobenzoinen)*. Vff. haben schon früher (C 1924. II. 647) kurz mitgeteilt, daß nach dem Schema



nicht ident., sondern immer stereoisomere trisubstituierte  $\alpha$ -Glykole erhalten werden. Geht man von rac. Ketonalkoholen aus, so sind auch die erhaltenen Glykole rac. Zahlreiche weitere Fälle dieser Art wurden verwirklicht. Selbst bei den Radikalen  $C_2H_5$  u.  $n-C_3H_7$ , welche im Affinitätsgeh. nur wenig voneinander differieren, entstehen beide Isomere. Es ist daher anzunehmen, daß in Ketonen, welche einen asymm. C enthalten, der Keton-O nicht symm. reagiert, sondern daß immer nur e i n e seiner Bindungen gesprengt wird, u. zwar muß diese Rk. bei den beiden opt. Antipoden in verschiedenem Sinne verlaufen, da die resultierenden Glykole rac. sind. Vff. denken sich z. B. die Bldg. der beiden Äthylhydrobenzoinen wie folgt:



In welchem Sinne wirklich in jedem Falle die Rk. verläuft, wird sich erst sicher ermitteln lassen, wenn man von den opt.-akt. Ketonalkoholen ausgeht. Trotzdem haben Vff. bereits auf einfacheren, obwohl weniger sicheren Wegen diese Aufgabe zu lösen versucht. So liefert das bekannte u. als trans-Form angeschene Methylstilben über sein Oxyd das eine der beiden isomeren *Methylhydrobenzoinen*, welches vielleicht auch als trans-Form angesprochen werden darf. Es scheint danach, als ob aus  $\text{Ar} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{Alk}$  u.  $\text{ArMgX}$  trans-Formen, aus  $\text{Ar} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{Ar}$  u.  $\text{AlkMgX}$  cis-Formen entstehen. — Benzil u.  $\text{CH}_2\text{MgJ}$  einerseits, Diacetyl u.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  andererseits liefern isomere Glykole; das 2. ist ident. mit dem aus Acetophenon erhältlichen Pinakon. Dieses wäre, wenn obige Regel richtig ist, die trans-Form.

**Versuche.** I. Phenyldialkylglykole. Besitzt das zuerst eingeführte Radikal die geringere C-Zahl, so wird das Isomere mit  $\alpha$ , im umgekehrten Falle mit  $\beta$  bezeichnet. Darst. der notwendigen Ketonalkohole vgl. C. 1926. I. 905. — *Phenylmethyläthylglykol* oder *1-Phenyl-2-methylbutandiol-(1,2)*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .  $\alpha$ -Isomeres vgl. C. 1923. III. 1220; F. 83—84°.  $\beta$ -Isomeres aus Phenylpropionylcarbinol u. 5 Moll.  $\text{CH}_3\text{MgJ}$ ; aus Ä.-Pae. oder Bzl.-Pae., F. 73—74°. — *Phenylmethylisopropylglykol* oder *1-Phenyl-2,3-dimethylbutandiol-(1,2)*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ .  $\alpha$ -Isomeres aus Phenylacetylcarbinol u.  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ ; aus Pae., F. 98—99°.  $\beta$ -Isomeres aus Phenylisobutyrylcarbinol u.  $\text{CH}_3\text{MgJ}$ ; aus Bzl. oder Ä.-Pae., F. 124—125°. — *Phenyläthylpropylglykol* oder *1-Phenyl-2-äthylpentandiol-(1,2)*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$ .  $\alpha$ -Isomeres aus Phenylpropionylcarbinol u.  $\text{C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ ; aus Bzl.-Pae., F. 94—95°.  $\beta$ -Isomeres aus

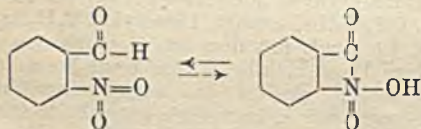


Phenylbutyrylcarbinol u.  $C_9H_9MgBr$ ; F. 99—100°. — *Phenyläthylisopropylglykol* oder *1-Phenyl-2-äthyl-3-methylbutandiol-(1,2)*,  $C_{13}H_{20}O_2$ .  $\alpha$ -Isomeres aus Phenylpropionylcarbinol u.  $i-C_3H_7MgBr$ ; aus PAe., F. 75°.  $\beta$ -Isomeres aus Phenylisobutyrylcarbinol u.  $C_2H_5MgBr$ ; aus PAe., F. 113°. — *Phenyläthylbutylglykol* oder *1-Phenyl-2-äthylhexandiol-(1,2)*,  $C_{14}H_{22}O_2$ .  $\alpha$ -Isomeres aus Phenylpropionylcarbinol u.  $C_4H_9MgBr$ ; Nadeln aus PAe., F. 88—89°. *Acetonderiv.* Mit HCl-Gas enthaltendem Aceton +  $Na_2SO_4$ , nach 24 Stdn. mit  $NH_3$ -Gas neutralisieren, Filtrat mit Dampf dest., Destillat ausäthern. Kp.<sub>25</sub> 155—158°, D.<sup>0</sup> 0,999. Wird von k. verd. HCl wieder zum Glykol verseift.  $\beta$ -Isomeres aus 1-Phenylhexanol-(1)-on-(2) u.  $C_2H_5MgBr$ ; aus PAe., dann A., F. 81—81,5°. *Acetonderiv.*, Kp.<sub>30</sub> 170—173°, D.<sup>0</sup> 0,992. — *Phenyläthylisobutylglykol* oder *1-Phenyl-2-äthyl-4-methylpentandiol-(1,2)*,  $C_{14}H_{22}O_2$ .  $\alpha$ -Isomeres aus Phenylpropionylcarbinol u.  $i-C_4H_9MgBr$ ; Nadeln aus Bzl.-PAe., F. 85—86°.  $\beta$ -Isomeres aus 1-Phenyl-4-methylpentanol-(1)-on-(2) u.  $C_2H_5MgBr$ ; aus PAe., F. 90—91°. — *Phenylpropylbutylglykol* oder *1-Phenyl-2-propylhexandiol-(1,2)*,  $C_{15}H_{24}O_2$ .  $\alpha$ -Isomeres aus Phenylbutyrylcarbinol u.  $C_2H_5MgBr$ ; aus Bzl.-PAe., F. 115°.  $\beta$ -Isomeres aus 1-Phenylhexanol-(1)-on-(2) u.  $C_3H_7MgBr$ ; aus PAe., F. 91—92°. — *Phenylisopropylbutylglykol* oder *1-Phenyl-2-butyl-3-methylbutandiol-(1,2)*,  $C_{15}H_{24}O_2$ .  $\alpha$ -Isomeres aus Phenylisobutyrylcarbinol u.  $C_4H_9MgBr$ ; F. 90°.  $\beta$ -Isomeres aus 1-Phenylhexanol-(1)-on-(2) u.  $i-C_3H_7MgBr$ ; nach Dampfdest. aus PAe., F. 75—76°. — *Phenylpropylbenzylglykol* oder *1-Phenyl-2-benzylpentandiol-(1,2)*,  $C_{18}H_{22}O_2$ .  $\alpha$ -Isomeres aus Phenylbutyrylcarbinol u. Benzyl-MgCl; aus A., F. 115—116°.  $\beta$ -Isomeres aus Phenylphenylacetylcarbinol u.  $C_3H_7MgBr$ ; viscoses Öl. Beide liefern mit konz.  $H_2SO_4$  *1,2-Diphenylhexanon-(3)* (*Semicarbazon*, F. 184°).

II. Alkylhydrobenzoin. Hier werden diejenigen Isomeren, bei denen das  $C_6H_5$  nach dem Alkyl eingeführt wurde, mit  $\alpha$  bezeichnet. Sie schm. niedriger als die  $\beta$ -Isomeren, u. Vff. vermuten in ihnen die trans-Formen. — *Methylhydrobenzoin* oder *1,2-Diphenylpropanediol-(1,2)*,  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_6H_5$ .  $\alpha$ -Isomeres. 1. Aus Phenylacetylcarbinol u.  $C_6H_5MgBr$ . 2. Methylstilbenoxyd (F. 45—46°) mit W. u. einigen Tropfen verd.  $H_2SO_4$  3 Stdn. kochen, flüchtige Prodd. mit Dampf entfernen. Nadeln aus A., F. 94—96°.  $\beta$ -Isomeres aus Benzoin u.  $CH_3MgJ$ ; F. 104 bis 105° (vgl. FISCHER u. TAUBE, C. 1926. II. 379). — *Äthylhydrobenzoin* oder *1,2-Diphenylbutandiol-(1,2)*,  $C_{10}H_{18}O_2$ .  $\alpha$ -Isomeres aus Phenylpropionylcarbinol u.  $C_6H_5MgBr$ ; aus A., F. 105—106°. *Acetonderiv.*,  $C_{10}H_{18}O_2$ , aus A., F. 62—63°. Wird von ziemlich konz. HCl bei 50° nicht verseift, von sd. konz. HCl in *3,3-Diphenylbutanal-(4)* (*Semicarbazon*, F. 176—177°) übergeführt.  $\beta$ -Isomeres aus Benzoin u.  $C_2H_5MgBr$ ; F. 116 bis 117°. *Acetonderiv.*, aus A., F. 42°. Wird von verd. HCl leicht verseift. — *Dimethylhydrobenzoin* oder *2,3-Diphenylbutandiol-(2,3)*,  $C_6H_5 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_6H_5$ .  $\alpha$ -Isomeres aus Diacetyl u.  $C_6H_5MgBr$ ; Nadeln aus A., F. 121—122°.  $\beta$ -Isomeres aus Benzil u.  $CH_3MgJ$ ; aus A., F. 87°. Beide liefern mit konz.  $H_2SO_4$  das *Pinakolin* ( $C_6H_5)_2C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ , F. 40—41°; Oxim, F. 151°. (Bull. Soc. chim. France [4] 41 [1927]. 1351—62.)

LINDENBAUM.

Henry Gilman und Robert E. Fothergill, *Die Konstitution des o-Nitrobenzaldehyds und die Interferenz der Nitro- und Nitrosgruppen auf die Methode von Zerewitinoff zur quantitativen Bestimmung des aktiven Wasserstoffs*. Beim Studium des Mechanismus der photochem. Rkk. von *o-Nitrobenzaldehyd* u. einiger seiner Kondensationsprodd. kam TANASESCU (C. 1927. I. 75) zu dem Schlusse, daß dieser Aldehyd wahrscheinlich ein Gemisch nebensteh. Formen darstellt. Hierfür sprach die Menge Methan, die bei der Behandlung des Aldehyds mit Methyl-MgJ nach dem Verf. von ZEREWITINOFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 40 [1907]. 2023) entwickelt wird. Vff. zeigten aber, daß die Gasentw.



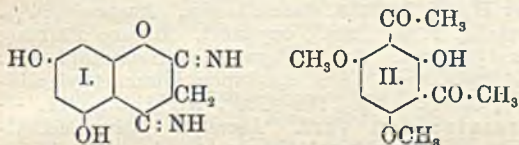
keine Stütze für die cycl. Struktur des Aldehyds ist, da sie eine charakterist. Eig. der Nitro- u. Nitrosgruppen ist, u. die Methode von ZEREWITINOFF nicht auf substituierte arom. Nitro- u. Nitrosverbb. angewendet werden kann, wenn nicht Korrekturen für die Gasmengen angebracht werden, die von den Nitro- u. Nitrosgruppen entwickelt werden. TANASESCU benutzte Methyl-MgJ, maß aber das entwickelte Gas nur, ohne es zu analysieren. Vers. der Vff. ergaben, daß das Gas, welches bei Gebrauch von Methyl-MgJ entwickelt wird, zwar weitgehend aus Methan besteht, daß dies aber nicht der Fall ist, wenn andere Alkylmagnesiumhalide, wie *Äthyl-, Propyl- u. Butyl-MgBr*



verwendet werden. Hier wurden neben *Äthan*, *Propan* u. *Butan* auch ungesätt. KW-stoffe gefunden. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2815—18. Ames [Iowa], State Coll.)

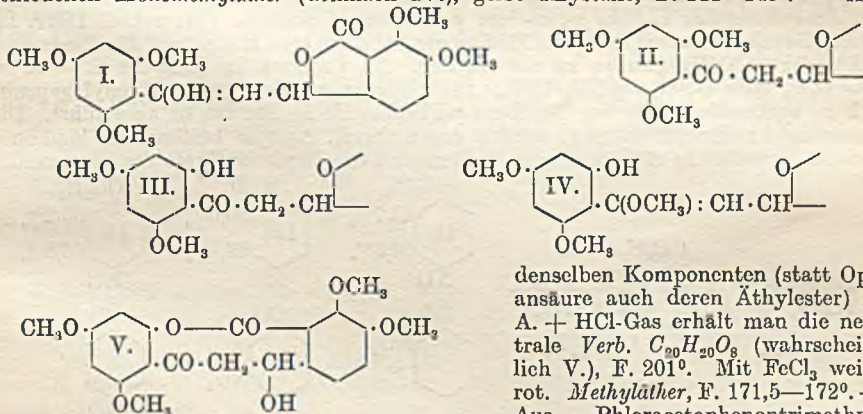
KINDSCHER.

**J. Shinoda**, *Zur Kenntnis der Hoeschschen Reaktion*. Während SONN (Ver. Dtsch. chem. Ges. 50. 1295 [1917]) aus Phloroglucin u. Malonitril nach dem Verf. von HOESCH  $\omega$ -Cyanphloracetophenon erhalten hat, erhielt Vf. 4,5,7-Trioxycumarin-2,4-diimid,  $C_9H_9O_3N_2 + 2H_2O$  (I.), Nadeln aus A., Sintern gegen 210°, F. 226°. Sulfat,  $(C_9H_9O_3N_2)_2 \cdot H_2SO_4$ , schm. noch nicht über 300°. — Hydrochlorid,  $C_9H_9O_3N_2Cl$ , F. oberhalb 300°. Diacetylderiv., F. 205° (Zers.). — Kondensation von Phloroglucindimethyläther mit Acetonitril lieferte außer dem bekannten Phloracetophenondimethyläther einen Diacetophloroglucindimethyläther,



$C_8H(OH)(CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3)_2$ , F. 170°. — Nach STEPHEN (C. 1921. I. 619) soll bei der HOESCHSchen Rk. zuerst das phenol. OH mit dem Nitril unter Bldg. eines Iminoäthers reagieren u. dann erst Wanderung in den Kern erfolgen. Diese Erklärung ist unrichtig, denn Phloroglucintrimethyläther u. Resorcindimethyläther liefern mit Acetonitril Phloracetophenontrimethyläther u. Resacetophenondimethyläther. Ein freies OH ist also nicht erforderlich. (Journ. pharmac. Soc. Japan 1927. 111—13.) LB.

**J. Shinoda und S. Sato**, *Über die Kondensation von Alkyläthern des Phloracetophenons mit Opiansäure*. Durch Kondensation von Phloracetophenontrimethyläther u. Opiansäure mittels Alkali erhielten Vf. 2 Verb.  $C_{21}H_{22}O_8$ , denen nach ihren Eig. Formeln I. u. II. zukommen müssen. I. bildet gelbe Prismen, F. 172—173°, wl. in A., l. in k. Lauge (gelb). II. bildet farblose Prismen, F. 97—98°, ll. in A., mit Alkali keine Gelbfärbung. Beide geben mit  $(CH_3)_2SO_4$  u. Alkali denselben Methyläther (nach I.), F. 155—156°. Läßt man die Schmelze von I. langsam erkalten, so entsteht II. — Aus Phloracetophenondimethyläther, Opiansäure u. Alkali entsteht Verb.  $C_{20}H_{20}O_8$  (III.), farblos, unl. in Alkalicarbonat. Mit  $FeCl_3$  weinrot. Gibt bei der Methylierung einen Dimethyläther, ident. mit dem Methyläther von I., u. einen von I. u. II. verschiedenen Monomethyläther (demnach IV.), gelbe Krystalle, F. 144—145°. — Aus



denselben Komponenten (statt Opiansäure auch deren Äthylester) in A. + HCl-Gas erhält man die neutrale Verb.  $C_{20}H_{20}O_8$  (wahrscheinlich V.), F. 201°. Mit  $FeCl_3$  weinrot. Methyläther, F. 171,5—172°. — Aus Phloracetophenontrimethyläther u.  $AlCl_3$  erhielt Vf. den von SONN u. BÜLOW (C. 1926. I. 65) auf anderem Wege dargestellten Phloracetophenonmonomethyläther, F. 207°, in dem die Stellung des  $CH_3$  noch ungewiß ist. (Journ. pharmac. Soc. Japan 1927. 113—14.) LINDENBAUM.

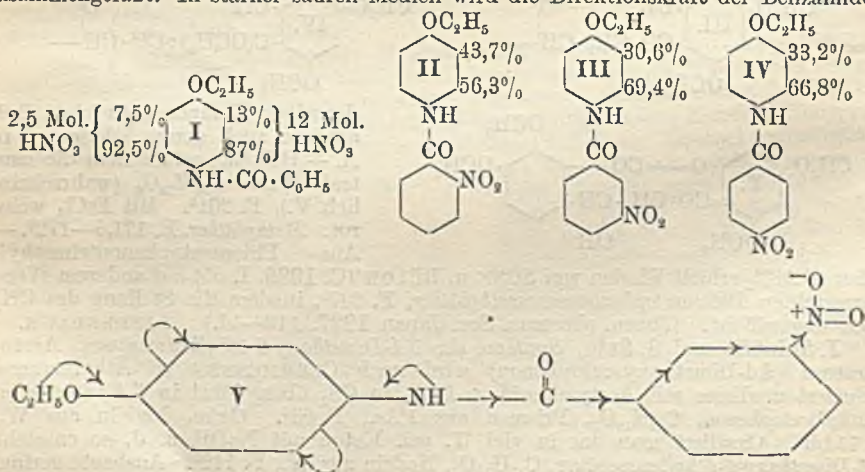
**J. Shinoda und S. Sato**, *Synthese der 3,4-Dimethoxy-6-äthylbenzoesäure*. Acetoveratrol (3,4-Dimethoxyacetophenon) wird nach CLEMMENSEN zu Äthylveratrol reduziert u. dieses mit Acetylchlorid u.  $FeCl_3$  in  $CS_2$  übergeführt in 3,4-Dimethoxy-6-äthylacetophenon,  $C_{12}H_{16}O_3$ , Prismen aus  $PAc.$ , F. 63°. Oxim, Nadeln aus W., F. 111,5°. Oxydiert man das in viel W. gel. Keton mit  $NaOH$  u. J, so entsteht 3,4-Dimethoxy-6-äthylbenzoesäure,  $C_{11}H_{14}O_4$ , Nadeln aus W., F. 142°. Ausbeute gering.



Weitere Oxydation der Säure nach  $\text{KMnO}_4$  oder alkal.  $\text{H}_2\text{O}_2$  führt zur *Metahemipin-säure*. (Journ. pharmac. Soc. Japan 1927. 115—16.) LINDENBAUM.

**Charles Dufraisse** und **Henri Moureu**, *Über ein Darstellungsverfahren für  $\alpha$ -Diketone, ausgehend von den  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketonen*. (Vgl. C. 1927. II. 1258 u. frühere Arbeiten.) Kurzes Ref. nach Compt. rend. Acad. Sciences vgl. C. 1927. I. 1442. Nachzutragen ist: Das Piperidin konnte in einigen Fällen durch andere Basen, z. B.  $\text{NH}_3$  u.  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , ersetzt werden. — I.  $\alpha$ -Diketone aus isolierten Piperidin-verb. *Phenylbenzylglyoxal*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$ . 1 Mol.  $\alpha$ -Piperidinobenzalacetophenon in wenig Ä. mit Lsg. von 1 Mol. kryst. Oxalsäure in Ä. + etwas A. versetzen, nach 12 Stdn. Piperidinoxalat absaugen, Filtrat nach Waschen mit W. u. Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  im Vakuum eindunsten, über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  24 Stdn. stehen lassen. Ausbeute 94%. Nach Waschen mit k.  $\text{CH}_3\text{OH}$  Krystalle, F.  $90^\circ$  (bloc), oxydabel. Braune Färbung mit  $\text{FeCl}_3$ . — *Phenyl-[p-methoxybenzyl]-glyoxal*. Aus  $\alpha$ -Piperidinoanisalacetophenon. F.  $70^\circ$ , dem vorigen ähnlich. — *Acetylbenzoyl*. Aus  $\alpha, \alpha$ -Dipiperidinomethylacetophenon mit sd. 10%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\frac{1}{4}$  Stde.). Kp.  $102-103^\circ$ ,  $n_D^{23.1} = 1,5311$ . — II.  $\alpha$ -Diketone nach dem vereinfachten Verf. *Diacetyl*. 3,4 g Methylvinylketon mit 8 g Br in Ä. umsetzen, unter starker Kühlung äth. Lsg. von 16,7 g Piperidin zugeben, nach ca. 15 Min. mit W. waschen, äth. Lsg. unter Kühlung mit 10%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  schütteln,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. am absteigenden Kühler kochen, wobei das Diketon mit den Wasserdämpfen übergeht. Kp.  $89-90^\circ$ . *Phenylsazon*, F. 261 bis  $262^\circ$  (bloc). — Darst. der folgenden Diketone analog. — *Acetylpropionyl*, gelbes Öl, Kp.  $110-112^\circ$ , charakterist. riechend. *Phenylsazon*, Prismen aus Ä., F. 173 bis  $174^\circ$  (bloc). — *Acetylbutyryl*, Kp.  $127,5-129^\circ$ . *Phenylsazon*, F.  $137-138^\circ$  (bloc). — *Acetylisobutyryl*. Nach Zugabe des Piperidins ca. 36 Stdn. stehen lassen. *Phenylsazon*, F.  $117-118^\circ$  (bloc). — *Acetylbenzoyl*, Kp.  $101^\circ$ . Wurde auch mittels  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  dargestellt. — *Propionylbenzoyl*. Ausbeute gering wegen hauptsächlichlicher Bldg. von  $\alpha$ -Piperidinoacetophenon. — *Methylbenzylglyoxal*. Hier braucht die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. nicht gekocht zu werden, sondern es genügt  $\frac{1}{2}$ -std. Schütteln. Dekantieren, Diketon in verd. KOH lösen, mit Säure unter Kühlung fallen. Gelbliche Tafeln, F.  $67-68^\circ$  (bloc). *Phenylsazon*, F.  $174-175^\circ$  (bloc). — Darst. von *Phenylbenzylglyoxal* u. *Phenyl-[p-methoxybenzyl]-glyoxal* analog. (Bull. Soc. chim. France [4] 41 [1927]. 1370—78. Paris, Coll. de France.) LINDENBAUM.

**Reginald C. Fawcett** und **Robert Robinson**, *Die relative Direktionswirkung von Gruppen der Form RO und  $\text{RR}'\text{N}$  in aromatischer Substitution*. VII. *Die Nitrierung des Benzphenetidids und der o-, m- und p-Nitrobenzphenetidide*. (VI. vgl. C. 1927. II. 2389.) Zweck der Arbeit ist es den Einfluß der Substituenten R u. R' auf die Direktions-wirkg. der  $\text{RCONR}'$ -Gruppe zu untersuchen. Im vorliegenden Falle ist  $\text{R}' = \text{H}$  u.  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$  oder o-, m-, p- $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ . Die Gruppen wurden gegen Äthoxyl geprüft, d. h. es wurde die Nitrierung der Benz-p-Phenetidine in Eg. bei  $0^\circ$  ausgeführt. Die Prozentzahlen der Nitroderiv. wurden durch therm. Analyse bestimmt u. sind in I zusammengefaßt. In stärker sauren Medien wird die Direktionskraft der Benzamido-





gruppe durch Salzbdg. herabgesetzt. Die mit 12 Mol.  $\text{HNO}_3$  nitrierten Nitrobenz-p-phenetide gaben die Resultate II—IV. (Mit 2,5 Moll.  $\text{HNO}_3$  konnte keine vollständige Nitrierung erreicht werden, der Einfluß der Nitrogruppe erstreckt sich also über das ganze Mol.) Die Erklärung auf Grund der Elektronentheorie ist am Falle der m-Nitrobenzamidogruppe in V dargestellt.

Versuche. 2-Nitro-4-aminophenetol, F. 112—113°, aus Phenacetin hergestellt, liefert in Pyridin mit Benzoylchlorid 2-Nitro-4-benzamidophenetol,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$ , aus Methylalkohol F. 149—150° u. analog 3-Nitro-4-benzamidophenetol, aus A. F. 121,5 bis 122°. Nach SCHOTTEN-BAUMANN Benz-p-phenetidid, F. 174,5—175°. 2-Nitro-4,0-nitrobenzamidophenetol,  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}_2$ , aus Methylalkohol F. 165—166° u. 3-Nitro-4,0-nitrobenzamidophenetol, aus Methylalkohol, F. 131—131,5°; 2-Nitro-4,m-nitrobenzamidophenetol, aus Essigester F. 202—203° u. 3-Nitro-4,m-nitrobenzamidophenetol, aus A. F. 157,5—158°. 2-Nitro-4,p-nitrobenzamidophenetol, aus A. F. 208,5—209,5° u. 3-Nitro-4,p-nitrobenzamidophenetol, aus A. F. 183,5—184,5°. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2414—22. Manchester, Univ.)

TAUBE.

A. Leulier und L. Pinet, Chlorierung und Bromierung der Oxybenzoesäuren mittels der Halogenwasserstoffsäuren und Wasserstoffsperoxyd. (Vgl. LEULIER, C. 1925. I. 221.) Das l. e. angegebene Verf. wurde auf die Oxybenzoesäuren angewandt. Als Reagentien wurden benutzt: Verd.  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit 3,4 g in 100 ccm (I), Perhydrol mit 30 g in 100 ccm (II), HCl mit 43,43 g in 100 ccm, HBr mit 121,5 g in 100 ccm. — 5-Chlorsalicylsäure,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{Cl}$ . Aus 3,5 g Salicylsäure u. je 30 ccm I u. HCl (Raumtemp., 24 Stdn.). Ausbeute 66%. Seidige Nadeln aus W., F. 172° (bloc). — 3,5-Dichlorsalicylsäure,  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{Cl}_2$ . Suspension von 3,5 g Salicylsäure in 60 ccm HCl langsam mit 12 ccm II, dann mit 100 ccm W. versetzen. Ausbeute ca. 80%. F. 219°. — m-Oxybenzoesäure wird von I nicht angegriffen, von II anscheinend in ein Gemisch von Di- u. Trichlorderiv. übergeführt. — 3-Chlor-4-oxybenzoesäure,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{Cl}$ . Aus 3,5 g p-Oxybenzoesäure u. je 15 ccm I u. HCl, Prod. wegen starker Löslichkeit wenig waschen. Ausbeute bis 90%. Aus W., F. 164°. — 3,5-Dichlor-4-oxybenzoesäure,  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{Cl}_2$ . Aus 3,5 g p-Oxybenzoesäure u. Gemisch von 40 ccm HCl, 10 ccm II u. 20 ccm W. Ausbeute ca. 80%. Nach Waschen mit sd. W. krystallin. aus h. A. + W., F. 265°. — 5-Bromsalicylsäure,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{Br}$ . Aus 14 g Salicylsäure, 250 ccm 11 Vol.-%ig  $\text{H}_2\text{O}_2$  u. 10 ccm HBr von 65° Bé. (24 Stdn.). Rohausbeute 21 g. Krystalle aus W. (dabei bleibt etwas Dibromderiv. zurück), F. 155° (bloc). — 3,5-Dibromsalicylsäure,  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{Br}_2$ . Suspension von 7 g Salicylsäure in 400 ccm I mit 30 ccm HBr versetzen, allmählich noch 3,5 g Salicylsäure eintragen. Rohausbeute 24 g. Aus h. A. + W. 19 g reines Prod., F. 228°. — Mono- u. Dibrom-m-oxybenzoesäure waren nicht erhältlich. — 2,4,6-Tribrom-3-oxybenzoesäure,  $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_3\text{Br}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Aus 7 g m-Oxybenzoesäure, 15 ccm HBr u. 300 ccm I (15 Stdn.). Ausbeute 63%. F. 146—147°. Gibt keine Färbung mit  $\text{FeCl}_3$ . — Brom-p-oxybenzoesäure,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$ . Aus 7 g p-Oxybenzoesäure, 160 ccm 15 Vol.-%ig  $\text{H}_2\text{O}_2$  u. 3,3 ccm HBr (24 Stdn.), von etwas unverändertem Material dekantieren. Rohausbeute 90%, enthält etwas Dibromderiv. Prismen aus W., F. 177°, also nicht ident. mit dem 3-Bromderiv. — 3,5-Dibrom-4-oxybenzoesäure,  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{Br}_2$ . Aus 14 g p-Oxybenzoesäure, 250 ccm I u. 25 ccm HBr. Aus W., F. 268°, schwer ganz trocken zu erhalten. (Bull. Soc. chim. France [4] 41 [1927]. 1362—70.)

LINDENBAUM.

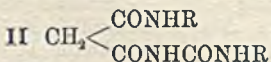
F. Diaz Aguirreche, Katalytische Hydrierung mit Platinoyd. I. Salicylsäure und Phthalsäureanhydrid. Durch Anwendung von Platinoyd gelingt die katalyt. Hydrierung der Salicylsäure. Als Hauptprod. entsteht bei der Rk. Hexahydrosalicylsäure. Vf. bespricht die negativen Resultate (Bldg. von Pimelinsäure) verschiedener Autoren, die sich anderer Hydrierungsmittel u. Katalysatoren (A. u. Na, Amylalkohol u. Na, Platinschwarz) bedienen. Ferner hydriert er Phthalsäureanhydrid in essigsaurer u. alkoh. Lsg., ebenfalls mit Platinoyd als Katalysator, u. erzielt hierbei eine Ausbeute von 40% Hexahydrophthalsäure, die doppelte Menge der nach anderen Hydrierungsmethoden erhaltenen. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 25 [1927]. 313—31.)

BENCKISER.

S. Basterfield, Esli L. Woods und Myron S. Whelen, Studien über Urethane. IV. Acyldiurethane und ihre Reaktionen mit Ammoniak und Aminen. (III. vgl. C. 1926. II. 2425.) Vf. fanden, daß Oxalyl-, Malonyl- u. Phthalylurethane unter der Wrkg. von  $\text{NH}_3$  u. Aminen, sowohl in wss., als nichtwss. Medien, zur Abspaltung von Urethangruppen neigen. Verss. mit Carbonyldiurethan u. Lsgg. von  $\text{NH}_3$  u. Äthylamin in W. u. A. lassen erkennen, daß die Anschauung von DAINS (C. 1919. III. 705), der den



Verlust von Carbäthoxygruppen als Hydrolyse ansieht, nicht passend ist; zweifellos findet mit wss. Reagenzien etwas Hydrolyse statt, die Ggw. von *Urethan* u. *Äthylurethan* in den Zers.-Prodd. kann aber nur durch Ammonolyse erklärt werden. Mit wss. *Äthylamin* geben Oxalyl- u. Malonyldiurethan die Diäthylamide in großer Menge u. Urethan. Wäre die Carbäthoxygruppe durch Ammonolyse entfernt, so würden die Prodd. unsubstituierte Amide u. Äthylurethan gewesen sein. Mit *Anilin* fand beim Kp. ziemlich vollständige Zers. in die Anilide u. Urethan statt. Bei niedriger Temp. wurden Zwischen-



prodd. vom Typus I u. II erhalten, deren Menge von der Erhitzungszeit u. der Konz. der ursprünglichen Rk.-Komponenten abhing.

Diese Zwischenprodd. gaben beim weiteren Erhitzen mit Anilin die Anilide. *Malonyldibenzylidiurethan* wurde bei Zimmertemp. durch alkoh.  $\text{NH}_3$  in *Malonamid* u. *Benzylurethan* zers. u. durch alkoh. Äthylamin entstand *Diäthylmalonamid* u. *Benzylurethan*. In keinem Falle wurde die Bldg. von Diharnstoffen beobachtet. Im Gegensatz zu den anderen Diurethanen gibt *Carbonyldiurethan* mit Äthylamin *Allophansäureester* u. Äthylurethan neben anderen Prodd., so daß eine Entfernung der Carbäthoxygruppe durch Ammonolyse stattgefunden hat. Vorläufige Verss. lassen erkennen, daß für eine gegebene Base bei einer gegebenen Temp. die Zers. des Phthalylurethans am raschesten erfolgt, dann folgt Oxalylidiurethan u. schließlich Malonyldiurethan.

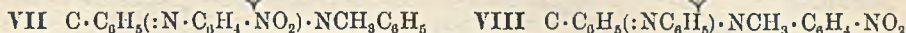
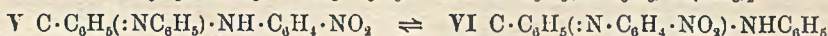
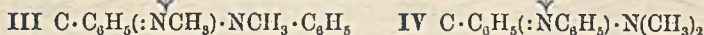
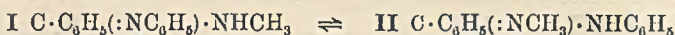
**Versuche.** *Oxalylidiurethan*,  $(\text{CONHCOOC}_6\text{H}_5)_2$ . Darst. aus *Oxalylchlorid* u. Urethan. Perlmutterglänzende Blättchen aus 95%ig. A., F. 172°. Liefert mit k. konz. wss.  $\text{NH}_3$  *Oxamid*, Urethan u. etwas *Harnstoff*. Mit trockenem  $\text{NH}_3$ -Gas (90–100°) entstand Urethan, mit wss. Äthylamin *Diäthylloxamid* (70%) u. Urethan, mit Anilin bei 150 u. 190° *Oxanilid*, bei 100°  $\alpha$ -Carbäthoxy- $\beta$ -phenylloxamid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCONHCOOC}_6\text{H}_5$ , das durch wss.  $\text{NH}_3$  bei Zimmertemp. zers. wurde u. *Phenylloxamid* (F. 224°) lieferte. — *Malonyldiurethan*,  $\text{CH}_2(\text{CONHCOOC}_6\text{H}_5)_2$ . Durch Kochen von *Malonylchlorid* mit Urethan in Bzl., F. 124°, aus A., liefert mit wss. konz.  $\text{NH}_3$  bei Zimmertemp. *Malonamid*,  $\text{NH}_4$ -*Barbiturat* u. Urethan. Durch trockenes  $\text{NH}_3$  wurde die Verb. nicht zers. Mit wss. Äthylamin gab es *Diäthylmalonamid* (92%), mit Anilin bei 190° *Malonanilid* u. *Diphenylharnstoff*, bei 150° daneben  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -phenylcarbamylnalonamid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_2\text{CONHCONHC}_6\text{H}_5$ , in Nadeln aus A., F. 234–235°, bei 120° eine große Menge vorst. Verb., Malonanilid u. *Monophenylharnstoff*, u. bei 100° war das Ausgangsmaterial nur wenig verändert. — *Phthalylidiurethan*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CONHCOOC}_6\text{H}_5)_2$ . Durch Erhitzen von *Phthalylchlorid* u. Urethan (130°). Krystallines Pulver aus A. Erweicht bei 80° u. zers. sich dann. Liefert mit k. wss. konz.  $\text{NH}_3$  *Phthalylamid* u. Urethan.

Mit Anilin bildet sich: bei 190° *Diphenylharnstoff* u. *Phthalamil*,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CO} \\ | \\ \text{CO} \end{array} \text{NC}_6\text{H}_5$  (F. 203°), bei 100° daneben  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -carbäthoxyphthalamid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOC}_6\text{H}_4\text{CONHCOOC}_6\text{H}_5$ , in Nadeln vom F. 225°. — *Carbonyldiurethan* liefert mit wss. konz.  $\text{NH}_3$  bei Zimmertemp. Allophansäureester, Urethan, Harnstoff u. eine kleine Menge einer Verb. vom F. oberhalb 300°, wahrscheinlich *Cyanursäure*. Außerdem wurden Spuren *Biuret* gefunden. Ähnliche Ergebnisse wurden beim Erhitzen des Diurethans mit alkoh.  $\text{NH}_3$  (100°) erhalten. Mit wss. Äthylamin bildete sich bei Raumtemp. Allophansäureester (75%), der aber beim längeren Stehen des Rk.-Gemisches verschwindet. Isoliert wurden Äthylurethan, Harnstoff u. eine nicht identifizierte Verb. vom F. 155°. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2942–48. Saskatoon, Canada, Univ.) KINDSCHER.

**Clifford Chew und Frank Lee Pyman, Die Tautomerie der Amidine. VII. Die Methylierung des Benzenyl-*p*-nitrodiphenylamidins.** (VI. vgl. C. 1927. I. 287.) Die Alkylierung durch Alkylsalze von Amidinen in denen ein N-Atom an einer Arylgruppe haftet, das andere an einer Alkylgruppe oder an Wasserstoff gibt hauptsächlich am Arylamin-N-Atom alkylierte Verbb. Die Erklärung hierfür haben Vff. darin gefunden, daß z. B. Benzenylphenylmethylamidin hauptsächlich nach I u. in geringerem Ausmaß nach II reagiert u. infolgedessen vorzüglich zu III alkyliert wird, während IV lediglich als Nebenprod. auftritt. Diese Anschauung wird durch die Methylierung von *Benzenyl-*p*-nitrodiphenylamidin* (V oder VI) bestätigt, wobei 28,8% *Benzenylmethylphenylamido-*p*-nitrophenylimidin* (VII) u. 24,9% *Benzenylmethyl-*p*-nitrophenylamidophenylimidin* (VIII) entstehen. Da in dem gewählten Beispiel beide N-Atome an Phenylgruppen haften, wird der Unterschied durch die Basizität der Anilin- bzw. *p*-Nitroanilinreste bedingt für die  $K = 4,6 \times 10^{-10}$  u.  $K = 1 \times 10^{-12}$  sind.

**Versuche.** *Benzenyl-*p*-nitrodiphenylamidin*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$  (V oder VI), aus A.





F. 184° (korr.), *Hydrochlorid*, F. 261°. p-Nitrobenzanilidiminochlorid gibt mit Monomethylanilin in äth. Lsg. *Benzenylmethylphenylamido-p-nitrophenylimidin*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$  (VII), aus A. F. 138° (korr.), *Pikrat*, aus A. F. 206° (korr.), *Hydrochlorid* u. *Hydrojodid*. Benzanilid liefert in benzol. Lsg. mit p-Nitromonomethylanilin u.  $\text{PCl}_5$  3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt *Benzenylmethyl-p-nitrophenylamidophenylimidin* (VIII), gelber, nicht krystallisierender Sirup, *Hydrochlorid*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$ ,  $\text{HCl}$ , aus A. mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , F. 226° (korr.) unter Aufschäumen, *Hydrojodid*, aus A. F. 225° (korr.), *Pikrat*, aus A. F. 194° (korr.). Die Methylierung mit  $\text{CH}_3\text{J}$  wurde durch 3-std. Erhitzen unter Druck bei 100° ausgeführt. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2318—23. Manchester, Univ.)

TAUBE.

**Kinsaburo Hirai**, *Über die Synthese des d,l-2,5-Dioxyphenylalanins*. Nach der Synthese des d,l-3,4- u. des d,l-2,4-Dioxyphenylalanins (Biochem. Ztschr. 177. 449; C. 1927. I. 79) wird in derselben Weise jetzt auch das d,l-2,5-Dioxyphenylalanin durch Kondensation des Dimethylesters des Gentisinaldehyds mit Glycinanhydrid zum 2,5-Dimethoxybenzalglycinanhydrid u. Spaltung mit HJ erhalten.

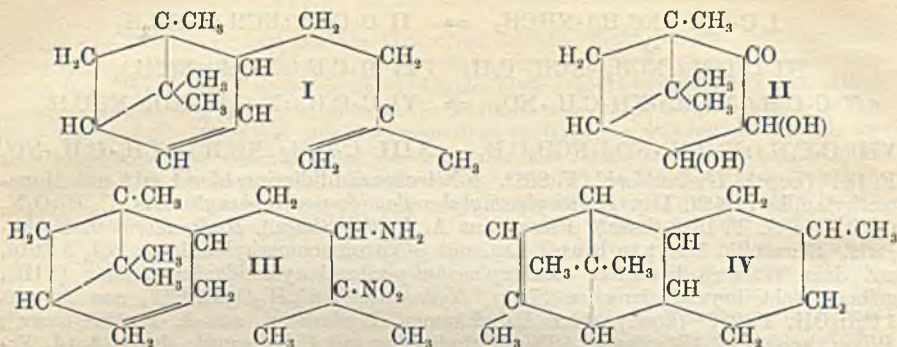
Versuche. *Gentisinaldehyd* wurde am besten nach NEUBAUER u. FLATOW aus Salicylaldehyd mit  $\text{NaOH}$  u. K-Persulfat erhalten. — *Gentisinaldehyddimethylester*, F. 50—51°. — *2,5-Dimethoxybenzalglycinanhydrid*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$ , durch Kondensation mit Glycinanhydrid mit Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid bei 160—170° (7 Stdn.); aus Eg. gelbe Krystalle; F. 278—279° (unkorr.). — *d,l-2,5-Dioxyphenylalanin*,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ , durch Kochen mit rotem P u. HJ. Krystalle aus  $\text{SO}_2$ -haltigem W.; F. 203—204° (unkorr.); unl. in den organ. Lösungsm., ll. in W.; die wss. Lsg. reagiert neutral gegen Lackmus, färbt sich mit  $\text{NH}_3$  allmählich schwarz, mit  $\text{FeCl}_3$  schwärzlich-grün. (Biochem. Ztschr. 189 [1927]. 88—91. Nagasaki, Kinderklinik d. med. Akad.)

LOHMANN.

**Ernst Deussen**, *Untersuchungen in der Mono- und Sesquiterpenreihe*. III. (II. vgl. C. 1926. II. 2898.) (Unter Mitarbeit von **Paul Hacker**, **Felix Weiss** und **Paul Hille**.) I. Caryophyllen. Es werden Verss. beschrieben, die weiteren Aufschluß über die Natur der beiden Doppelbindungen im Caryophyllenmol. u. Unterlagen für die Konst. der Seitenkette geben. — Das bei der katalyt. Hydrierung des  $\alpha,\beta$ -Caryophyllens entstehende einfach ungesätt. Dihydrocaryophyllen ist — im Gegensatz zum Ausgangsmaterial — gegen  $\text{KMnO}_4$  relativ beständig; das analog aus  $\gamma$ -Caryophyllen erhaltene  $\gamma$ -Dihydrocaryophyllen gibt nicht wie  $\gamma$ - u.  $\alpha,\beta$ -Caryophyllen mit  $\text{Hg}$ -Acetat eine Additionsverb.; aus diesen Tatsachen wird geschlossen, daß sich die katalyt. hydrierbare sowie  $\text{Hg}$ -Acetat addierende Doppelbindung in der Seitenkette des Mol. befindet. Bei der Grignardierung von Caryophyllendihydrochlorid nach dem Verf. von HESSE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1127 [1906]) erhält man ein Dihydrocaryophyllen, das eine  $\text{Hg}$ -Additionsverb. liefert u. höchstwahrscheinlich im Ring hydriert ist. Läßt man Diazoessigester auf  $\gamma$ -Caryophyllen einwirken, so entsteht  $\gamma$ -Caryophyllenpropioncarbonsäureäthylester, der nach dem PAALSchen Verf. noch 2 Atome H aufnimmt u. nach der Verseifung bei der Oxydation unter anderem Dimethylbernsteinsäure liefert. — Reines  $\gamma$ -Caryophyllen gibt mit  $\text{O}_3$  ein Ozonid, dessen Zers. mit W.-Dampf zu Formaldehyd, Ameisensäure, einer Verb.  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}$  (die vermutlich aus einer Verunreinigung des Ausgangsmaterials stammt), einem Monoketon  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$  u. Bernsteinsäure führt. Aus dem Vorhandensein dieser Säure leitet Vf. die Konst. I für das  $\gamma$ -Caryophyllen ab, während dem Monoketon dann die Formel II zu erteilen wäre. Bei der Behandlung des blauen  $\beta$ -Caryophyllennitrosits mit Phenyl- u. Äthyl-MgBr wird neben einer nicht näher untersuchten Verb. eine Base III erhalten, die auch mittels  $\text{H}_2\text{S}$  aus dem Nitrosit gewinnbar ist.

Versuche. *Sesquiterpen*  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}$ , Grignardierung von Caryophyllendihydrochlorid in Ä. nach HESSE (l. c.), Zers. des Reaktionsprod. mit Eiswasser u. verd. Eg.,  $\text{Kp.}_{10}$  131°,  $D_{20}^{25}$  0,8965,  $\alpha = -4,97^\circ$ ,  $n_D^{18} = 1,496$ ; liefert eine  $\text{Hg}$ -Verb., daraus mit KJ das *Jodprod.*  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{Hg}(\text{OH})\text{J}$ , F. 131—133°; nimmt  $\text{O}_2$  auf, entfärbt Br, gibt kein  $\text{HCl}$ -Additionsprod., Nitrosit oder Nitrosochlorid. —  $\gamma$ -Caryophyllencyclopropan-





säureäthylester,  $C_{15}H_{30}O_2$ , Erhitzen von  $\gamma$ -Caryophyllen ( $\alpha = -21,6^\circ$ ) u. Cu-Pulver auf  $165^\circ$  unter Zugabe einer Lsg. von Diazoessigsäureäthylester in  $\gamma$ -Caryophyllen. fraktionierte Dest., gelbbraunes Öl, Kp.  $115-115^\circ$  (im Hochvakuum),  $[\alpha]_D^{18} = +38,12^\circ$ . Daraus durch katalyt. Hydrierung mittels Pd-CaCO<sub>3</sub> in A. ein *Hydrierungsprod.*,  $C_{19}H_{32}O_2$ , bräunlichgelbes Öl, Kp.  $117-118^\circ$  (im Hochvakuum),  $[\alpha]_D^{20} = +13,43^\circ$  (in A.); auf gleiche Weise hydriertes  $\gamma$ -Caryophyllen liefert ein  $\gamma$ -Dihydrocaryophyllen, Kp.<sub>14</sub>  $129-130^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{19} = -32,7^\circ$ ; die H<sub>2</sub>-Aufnahme verläuft in den beiden Fällen verschieden. — Die aus ihrem Ester freigemachte  $\gamma$ -Caryophyllencyclopropansäure wird mit KMnO<sub>4</sub> u. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu *as-Dimethylbernsteinsäure*, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, F.  $141^\circ$ , oxydiert. — *Ozonid des  $\gamma$ -Caryophyllens*, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>, aus  $\gamma$ -Caryophyllen in Chlf. bei  $-10$  bis  $-15^\circ$  in 50 Stdn., gelblich weiße voluminöse M.,  $[\alpha]_D^{19} = +23,40^\circ$  (in Chlf.). Das Ozonid wird in strömendem W.-Dampf zersetzt; dabei gehen mit dem W.-Dampf über: sehr wenig *Formaldehyd*, *Ameisensäure* (isoliert als Pb-Salz) u. ein fruchtartig riechendes Öl, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O, dessen *Semicarbazon*, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>, sich bei  $207^\circ$  zersetzt, — während in den mit W.-Dampf nicht flüchtigen in W. l. Anteilen *Bernsteinsäure*, in dem in W. unl. Öl saure u. neutrale Bestandteile nachgewiesen werden; aus letzteren erhält man ein *Semicarbazon* C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, dem ein *Monoketon* C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> zugrunde liegt, aus dem sich durch Dest. im Hochvakuum eine *Verb.* C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> gewinnen läßt. — *Sulfat der Base III*, C<sub>30</sub>H<sub>55</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S, Versetzen von  $\beta$ -Caryophyllennitrosit in absol. A. mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr in Ä., Extrahieren des entstandenen Öls mit PAc., daraus mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; aus Essigester, F.  $117^\circ$ . Die Verb. ist auch durch Einleiten von H<sub>2</sub>S bei  $0^\circ$  in eine alkoh. Suspension des Nitrits, Fällen mit W., Versetzen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhältlich.

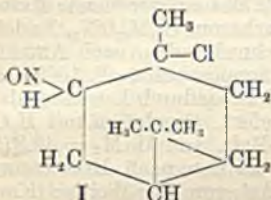
II. *Cedren*. Zur Aufklärung der Konst. des Cedrens wird dieser KW-stoff der Einw. verschiedener Agenzien unterworfen u. Formel IV als die wahrscheinlichste aufgestellt. — *Dihydrocedren*, C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>, Rcd. von Cedren ( $\alpha = -65,85^\circ$ ) mit Na u. Amylalkohol bei  $180^\circ$ , Kp.<sub>12</sub>  $118-124^\circ$ , D.<sup>20</sup> 0,9041,  $\alpha = +33,10^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,48719$ . Der auf diesem Wege gewonnene KW-stoff stimmt im Verh. ziemlich überein mit den mittels HJ u. rotem P sowie durch Erhitzen von Pseudocedrol mit Zn gewonnenen Verb., unterscheidet sich aber von dem aus Cedren durch Pt u. H<sub>2</sub> erhaltenen Dihydrocedren. — *Halogenhaltige Deriv.* Während alkoh. Jodlsg. nicht entfärbt wird, wird Br in CCl<sub>4</sub> bei  $-15^\circ$  glatt aufgenommen; mit HCl entsteht das *Monohydrochlorid*. — Gegenüber der Einw. wss. oder alkoh. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erweist sich Cedren relativ stabil; durch Erhitzen mit S wird es teilweise in eine asphaltartige M. verwandelt. Bei der *Oxydation des Cedrens* mit HNO<sub>3</sub> werden außer einer amorphen *Säure* nur Spuren *Oxalsäure* nachgewiesen, mit MnO<sub>2</sub> u. 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird neben *Essigsäure* u. geringen Mengen *Cedrenketosäure*, C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> (Semicarbazon, F.  $245^\circ$ ), *o-Phthalsäure*, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>, aus W., F.  $198^\circ$ , erhalten. — Bei der *Einw. von Luft auf Cedernholzöl* in Ggw. verschiedener Katalysatoren (Pt-Mohr, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Carlo medicinalis) wird  $n_D$  des Öles nur schwach erhöht; der hohe Brechungsexponent ( $n_D^{20} = 1,51934$ ) des „verdickten“ *Cedernholzöles* beruht wahrscheinlich auf einem Zusatz von kolophoniumartigen Substanzen.

III. *Cadinen*. 1-Cadinendihydrochlorid wird nach HESSE (l. c.) grignardiert u. das entstandene Öl fraktioniert dest., wobei 3 Fraktionen erhalten werden: 1. KW-stoff C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>, Kp.<sub>11</sub>  $130-135^\circ$ , D.<sup>18</sup> 0,9083 (10% der Gesamtmenge); 2. KW-stoff C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>, Kp.<sub>11</sub>  $135-140^\circ$ , D.<sup>18</sup> 0,9128,  $\alpha = -50,75^\circ$ ; 3. Kp.<sub>11</sub>  $140-142^\circ$ , D.<sup>18</sup> 0,9293,  $\alpha = -68,38^\circ$  von nahezu gleicher Elementarzus. wie 2.; letztere Fraktionen bestehen



vermutlich aus Isomeren des Cadinens, da sie *l*-Cadinendihydrochlorid, F. 118,5° liefern. (Journ. prakt. Chem. [2] 117 [1927]. 273—304. Leipzig, Univ.) W. WOLFF.

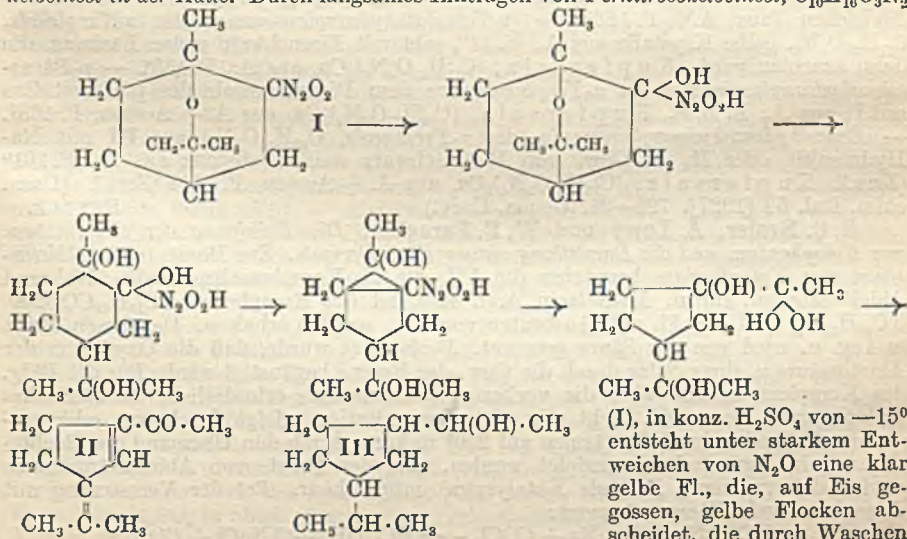
**Marcelle Lagache**, *Untersuchung eines Bestandteiles des ätherischen Öles aus Pinus Longifolia, des Carens*. Ein äther. Öl aus Pinus Longifolia (D.<sup>20</sup> 0,875, n.<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4797, n.<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4803, α<sub>D</sub> = -1,51°, α<sub>v</sub> = -1,18° [10 cm Rohr; j u. v = gelbe bzw. grüne Linie des Hg]) wird einer zweimaligen fraktionierten Vakuumdest. unterworfen u. in folgende Bestandteile zerlegt: 24,8% *l*-Pinen (charakterisiert durch das Nitrosochlorid), 9,7% *Nopinene* (Nopinsäures Na), 37,6% eines *Terpens* + *Caren*, 1,7% eines linksdrehenden *Terpens*, 20,2% *Oxydationsprodd.* + *Longifolen* u. 6,8% *Nachlaufe*. — Nach den Angaben von SIMONSEN (C. 1920. III. 596) werden *Halogen-H-Additionsprodd. des Longifolens* hergestellt. — Das ausfraktionierte *Caren* hat folgende Konstanten: Kp.<sub>10</sub> 70°, D.<sup>25</sup> 0,8635, n.<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4678, n.<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4682, n.<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4700 [α<sub>j</sub> = +17,13°, [α<sub>v</sub>]<sup>25</sup> = +19,88°. *Carennitrosochlorid*, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>NOCl (I), Versetzen eines Gemisches von 5 ccm *Caren*, 5 ccm Eg., 5 ccm A. u. 10 ccm Äthylnitrit unter Kühlung mit Eis-NaCl mit 4—5 ccm HCl, aus A. sehr zersetzliche Krystalle, F. 101—102°, [α<sub>j</sub> = +254,80°, [α<sub>v</sub>]<sub>p</sub> = +288,62° (in Bzl.). — Das



das gleiche Nitrosochlorid. — *Nitrosocaren*, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>NO, Behandeln des Nitrosochlorids mit alkoh. NaOH, Fällen mit W., aus A. Krystalle, F. 89—90°, [α<sub>j</sub> = +160°, [α<sub>v</sub>]<sub>p</sub> = +185° (in A.). — *Carennitrolmethylamin*, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>NO, aus dem Nitrosochlorid mit Methylamin in A., F. 180°, [α<sub>j</sub> = +153,90°, [α<sub>v</sub>]<sub>p</sub> = +188,9° (in A.). — *Carennitroläthylamin*, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>NOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>, analog, F. 155°, [α<sub>j</sub> = +135,6°, [α<sub>v</sub>]<sub>p</sub> = +176° (in A.). — *Carennitrolpropylamin*, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>NO—C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>, F. 95°, [α<sub>j</sub> = +123,4°, [α<sub>v</sub>]<sub>p</sub> = +181,4° (in A.). (Bull. Inst. Pin 1927. 233—39.) W. WOLFF.

**Samuel M. Gordon**, *Die Existenz von Menthon in der Enolform*. Menthon wird in Ggw. von Essigsäureanhydrid zu dem entsprechenden ungesätt. Alkohol enolisiert. Es wurden Verss. mit verschiedenen mol. Mengen vorgenommen. Die sauren Gemische wurden mit W., 10%ig. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. u. wieder mit W. bis zur neutralen Rk. behandelt u. über wasserfreiem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Verseifung mit 1/2-n. alkoh. KOH u. Berechnung des Estergeh. Es ergab sich, daß die Enolisierung abhängt von dem Verhältnis von Menthon zu Essigsäureanhydrid. Äquimol. Mengen begünstigen die Umwandlung der Keto- in die Enolform. (Amer. Journ. Pharmac. 99 [1927]. 599—603. Laboratory of Plant Chemistry, Univ. of Wisconsin.) L. JOSEPHY.

**A. d'Ambrosio**, *Über die Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure auf Pernitrosoketocineol in der Kälte*. Durch langsames Eintragen von Pernitrosoketocineol, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>





mit W. u. Ausziehen der M. mit Ä. gereinigt werden. Man erhält schwach gelbliche Nadelchen (aus A. durch Kühlen mit Eis-NaCl-Mischung) des *1-Acetyl-3-isopropylidencyclopentens-1*,  $C_{10}H_{14}O$  (II), vom F. 90—91°. Zersetzt sich rasch an der Luft, weniger stark im Vakuum, nimmt begierig Brom auf u. entfärbt schnell das BAYERSCHE Reagens. Behandlung mit Na-Hypoiodit liefert rasch Jodoform, was auf die Ggw. einer Acetylgruppe schließen läßt. Die Ketonfunktion läßt sich nachweisen durch die Bldg. des Oxims,  $C_{10}H_{15}ON$ , weiße Substanz aus A., F. 167°, u. des Semicarbazons,  $C_{11}H_{17}O_2N$ , hellgelbes Pulver aus Eg., F. 240° (Zers.). — Red. mit ungenügender Menge  $H_2$ , wie auch mit der berechneten Menge  $H_2$  in Ggw. von Platinschwarz, führte stets zu *1-[ $\alpha$ -Oxyäthyl]-3-isopropylcyclopentan*,  $C_{10}H_{20}O$  (III); Öl vom Kp. 214—215°. Oxydation dieses Alkohols mit eisgekühltem  $KMnO_4$  in Sodalsg. lieferte das entsprechende Keton  $C_{10}H_{18}O$ , den opt. inakt. *Dihydroisocampher*, der als Semicarbazon,  $C_{11}H_{21}ON_3$ , Nadeln aus Bzl., F. 158° (Mischschmelzpunkt mit dem bei 162° schmelzenden, nach ANGELI u. RIMINI, Gazz. chim. Ital. 26 [1896]. II. 84, bereiteten Semicarbazon: F. 160°) isoliert wurde. — Die Lage der semicycl. Doppelbindung in II ist dadurch bewiesen, daß Oxydation von II mit k. sodaalkal.  $KMnO_4$ -Lsg. Aceton liefert. Oxydation mit  $H_2O_2$  ergibt Aceton u. Bernsteinsäure. — Die Werte der Mol.-Refr. von II  $M_x = 45,379$ ,  $M_D = 46,714$ ,  $M_v = 48,080$  stimmen in den Exaltationen zu den nach EISENLOHR berechneten Werten für ein konjugiertes System nach Art von II. Weitere Konstanten von II  $n_D^{27} = 1,593\ 29$ ,  $D^{27} 1,0857$ . — Im Gegensatz zu dem von WALLACH (Terpene u. Campher, S. 260 [1924]) gegebenen Reaktionsverlauf für die Bldg. von Isocampher aus Pernitrosocampher stellt Vf. die Bldg. von II aus I durch obige Reaktionsfolge dar. (Gazz. chim. Ital. 57 [1927]. 717—26.)

BEHRLE.

**A. d'Ambrosio**, Wirkung der Diazoniumsalze auf das Hydroxylaminoxim des  $\alpha$ -Terpineols. Diazoniumsalze reagieren mit dem Hydroxylaminoxim des  $\alpha$ -Terpineols (F. 83°) (I) unter Bldg. von Verb. vom Typus II. Diese bilden Cu-Salze mit 2 Moll.

Terpenverb. auf jedes Atom Cu, wobei es unbestimmt ist, ob das Cu am Oxim- oder am Azohydroxylaminoarrest gebunden sitzt. Sie nehmen bei der Red. nur 2 Atome H auf. — *Benzolazohydroxylaminoxim des  $\alpha$ -Terpineols*,  $C_{16}H_{24}O_3N_4$  (III), aus I mit  $C_6H_5N_3Cl$  unter Eis-NaCl-Kühlung. Ausbeute 80%. Nadelchen aus Methylalkohol. F. 199—200°, unl. in W. u. k. konz. HCl, wird von sd. konz. HCl unter Rotfärbung u. Bldg. von Phenol u.  $N_2$  zers. L. in Alkalien, aus denen es durch  $CO_2$ -Strom gefällt wird. Reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht, gibt mit Eisenchlorid intensive Azurfärbung.

Das mit Cu-Acetat erhaltene Kupfersalz,  $(C_{16}H_{23}O_3N_4)_2Cu$ , bildet rötliche Nadelchen (aus A.), F. 163°. — *p-Toluolazohydroxylaminoxim des  $\alpha$ -Terpineols*,  $C_{17}H_{26}O_3N_4$ , gelbe Krystalle aus A., F. 71°, gibt mit Eisenchlorid grüne Färbung, die dann azurblau wird. Kupfersalz,  $(C_{17}H_{25}O_3N_4)_2Cu$ , aus A., F. 135°. — *p-Phenolazohydroxylaminoxim des  $\alpha$ -Terpineols*, aus dem Diazoniumsalz des p-Phenetidins mit I, aus A., F. 160°. Kupfersalz,  $(C_{18}H_{27}O_4N_4)_2Cu$ , aus A. + Aceton, F. 163°. — *Benzolhydratzohydroxylaminoxim des  $\alpha$ -Terpineols*,  $C_{16}H_{26}O_3N_4$ , aus III mit Na-Hydrosulfit oder  $H_2$  in Ggw. von Platinschwarz weiße Substanz aus A., F. 201° (Zers.). Kupfersalz,  $(C_{16}H_{25}O_3N_4)_2Cu$ , aus A. + Aceton, F. 151° (Zers.). (Gazz. chim. Ital. 57 [1927]. 726—31. Genua, Univ.)

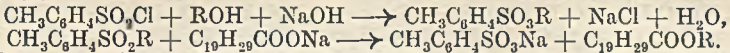
BEHRLE.

**C. C. Kesler, A. Lowy und W. F. Faragher**, Die Reinigung der Abietinsäure aus Kolophonium und die Darstellung einiger ihrer Derivate. Zur Darst. reiner Abietinsäure aus Kolophonium benutzten die Vf. die Na-Komplexsalzmethode. Während Abietinsäure u. ihr n. Na-Salz in A. l. sind, ist das Komplexsalz  $(C_{19}H_{29}COONa \cdot 3C_{20}H_{30}O_2)$  in dieser Fl. unl. Ausbeuten von 80% wurden erhalten. Das Resen bleibt in Lsg. u. wird von der Säure getrennt. Beobachtet wurde, daß die Oxydation der Abietinsäure u. ihrer Salze durch die Ggw. des Resens begünstigt wird. Für die Bldg. des Komplexsalzes ist aber die vorherige Isomerisation erforderlich, da käufliches Kolophonium diesen Nd. nicht gibt. Die Isomerisation erfolgt durch was. oder gasförmige HCl oder durch Erwärmen auf 250° u. kann durch den Übergang der Rechtsdrehung in Linksdrehung verfolgt werden. Bei der Darst. von Abietinsäureestern erwies sich trockener HCl als Katalysator unbrauchbar. Bei der Veresterung mit Phenolen wurde Phosgen benutzt:





Wurden p-Toluolsulfonsäurealkylester mit äquimol. Mengen von Na-Abietat gemischt in W. u. erhitzt, so entstanden gewünschte Ester u. Na-p-toluolsulfonat, das in W. l. ist:

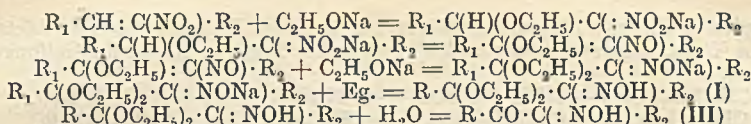


So können aliph. u. Terpenester hergestellt werden. Einige dieser Ester dürften als Plastifizierungsmassen bei der Herst. von Nitrocelluloselacken verwendbar sein.

**Versuche. Abietinsäure.** 1 kg Kolophonium „G“ wurden durch Einleiten von HCl in das geschmolzene Harz unter Rühren oder durch Zusatz von 1% HCl in W. zu einer h. 33<sup>0</sup>/<sub>10</sub> g. Lsg. des Harzes in A. u. Kochen (15 Min.) isomerisiert. Dann wurde mit NaOH die HCl neutralisiert u. ein Überschuß von NaOH zugefügt, so daß auch  $\frac{1}{5}$  der Harzsäure neutralisiert wurde. Nach Abkühlen krystallisiert das Komplexsalz aus, das nach Abtrennen u. Waschen mit A. (F. 177°) mit Eg. zers. wurde. F. der Abietinsäure 166°. Diese wurde in das Na-Salz übergeführt. — *Abietinsäuremethylester*, Kp.<sub>10</sub> 225—226°;  $d_{15}^{15} = 1,050$ ;  $n_D = 1,5344$ . — *Abietinsäureäthylester*. Aus dem Na-Salz u. Diäthylsulfat. Viscoscs, leicht gelbes Öl, Kp.<sub>4</sub> 204—207°;  $d_{15}^{15} = 1,050$ ;  $n_D = 1,5265$ . — *Abietinsäure-n-propylester*. Aus dem Na-Salz u. p-Toluolsulfonsäure-n-propylester. Leicht gelbes, geruchloses Öl, Kp.<sub>4</sub> 237—240°;  $d_{15}^{15} = 1,015$ ;  $n_D = 1,5229$ . — *Abietinsäureisopropylester*. Darst. analog vorst. Verb. ebenso wie die folgenden Ester. Kp.<sub>4</sub> 214—217°;  $d_{15}^{15} = 1,010$ ;  $n_D = 1,5200$ . — *Abietinsäure-n-butylester*, Kp.<sub>3</sub> 247 bis 250°;  $d_{15}^{15} = 1,014$ ;  $n_D = 1,5192$ . — *Abietinsäureisobutylester*, Kp.<sub>4</sub> 222—225°;  $d_{15}^{15} = 1,008$ ;  $n_D = 1,5171$ . — *Abietinsäureisoamylester*, Kp.<sub>4</sub> 254—257°;  $d_{15}^{15} = 1,001$ ;  $n_D = 1,5165$ . — *Abietinsäureallylester*, Kp.<sub>5</sub> 282—285°;  $d_{15}^{15} = 1,024$ ;  $n_D = 1,5242$ . — *Abietinsäurementhylester*, F. 77—83°. — *Abietinsäurephenylester*. Aus dem Na-Salz u. Na-Phenolat (+ Phosgen), ebenso wie die folgenden Verb. Kp.<sub>1</sub> 330—333°;  $d_{15}^{15} = 1,056$ ;  $n_D = 1,5354$ . — *Abietinsäurehexalylester*, C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>COOC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, Kp.<sub>1</sub> 299—302°;  $d_{15}^{15} = 1,061$ ;  $n_D = 1,535$ . — *Abietinsäure-m-tolyester*, Kp.<sub>5</sub> 310—313°;  $d_{15}^{15} = 1,039$ . — *Abietinsäure-α-naphthylester*, Kp.<sub>3</sub> 290° unter Zers.;  $d_{15}^{15} = 1,116$ . — *Abietinsäure-terpineolester*, Kp.<sub>2</sub> 310° unter Zers.;  $d_{15}^{15} = 1,082$ . — *Abietinsäurebornylester*, F. 75—80°. — *Abietinsäurebenzylester*. Aus Abietinsäure in CCl<sub>4</sub> u. Benzylchlorid (+ NaOH); Kp.<sub>1</sub> 294—297°;  $d_{15}^{15} = 1,036$ ;  $n_D = 1,551$ . — *Abietinsäurecholesterylester*. Durch Schmelzen der Säure mit Cholesterin in Ggw. von Zn oder aus dem Na-Salz u. *Cholesterylchlorid*. F. 122—125°. — *Abietinsäurecetylester*. Aus dem Na-Salz u. *Cetyljodid*. F. 42°. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2898—2903. Pittsburgh [Penn.]) KIND.

**J. Dubourg, Über einige Nitrierungsprodukte der Abietinsäure.** Das von JOHANNSSON (C. 1918. II. 1028) beschriebene *Nitrierungsprod. der Abietinsäure* konnte Vf. bei einer Wiederholung der Verss. dieses Autors nicht erhalten. Dagegen entsteht beim Versetzen einer Lsg. von 300 g Abietinsäure in 600 ccm sd. A. mit 120 ccm gewöhnlicher HNO<sub>3</sub> *Dekahydrodinitroretencarbonsäure*, C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, die sich beim Abkühlen der Reaktionsmasse in Krystallen abscheidet, aus A., F. 162—165°, [α]<sub>gelb</sub> = -115,2°, [α]<sub>grün</sub> = -135,9° (in A.); aus der Tatsache, daß die Säure auch bei der Verwendung von Eg. als Reaktionsmedium entsteht, folgert Vf., daß sie durch den A. nicht verestert wurde. *Na-Salz*, C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Na, unl. in organ. Lösungsmm. u. in W. *K-Salz*, ähnlich. *NH<sub>4</sub>-Salz*, C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>. *Zn-Salz*, [C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Zn]. *Mg-Salz*, [C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Mg]. *Methylester*, C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, Versetzen einer alkoh. Suspension des Na-Salzes mit Dimethylsulfat, aus A., F. 135—138°. PCI<sub>5</sub>, SOCl<sub>2</sub> u. Br reagieren mit der freien Säure nicht. — *Monoaminosäure*, C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, Red. der Dinitroverb. mit Zn + Eg., aus A., F. 226—228°. *Acetat*, Lösen der Aminosäure in Eg.; Nadeln, die beim Umkrystallisieren aus A. teilweise die freie Aminosäure regenerieren. — *Trinitrooktahydrodethylphenanthrencarbonsäure*, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COOH, Versetzen von 100 ccm rauch. HNO<sub>3</sub> bei 10° mit 20 g Dinitroverb., Eingießen in W., aus A. Nadeln, F. 156 bis 158°, [α]<sub>gelb</sub> = -136,4°, [α]<sub>grün</sub> = -157,2°, liefert ein *Na-Salz*, wl. in A. u. W. — Versetzt man eine h. alkoh. Lsg. der Trinitroverb. mit Na (oder Na-Äthylat), so fällt zunächst deren Na-Salz, das bei weiterer Zugabe von Na verschwindet; beim Abkühlen der Fl. scheiden sich Krystalle eines Na-Salzes ab, aus dessen wss. Lsg. durch Zugabe von Eg. ein Nd. erhalten wird, den man mittels A. in einen in diesem Lösungsm. swl. Anteil I u. eine l. Partie II zerlegt. I ist ein *Acetal*, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, Prismen, F. 212 bis 215°, das in A. u. eine *Verb.* C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (III), aus A. Nadelchen, F. 130°, hydrolysiert wird. II ist eine *Verb.* der Zus. C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>, aus A. Nadelchen, F. 120°, die bei der Einw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in alkoh. Lsg. in eine *Verb.*, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, F. 97°, übergeht. Der Rk.-Verlauf wird folgendermaßen dargestellt:



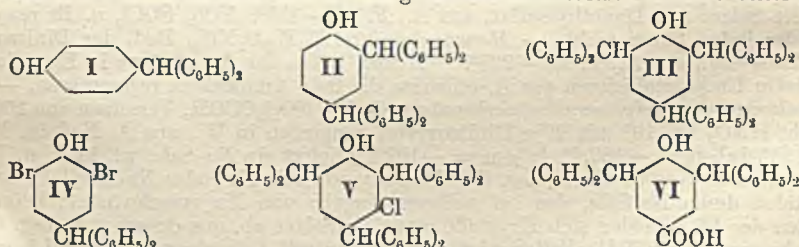


— *Trinitroabietinsäure*,  $C_{20}H_{27}O_2(NO_2)_3$ , Versetzen einer Lsg. von 20 g Abietinsäure in 200 ccm  $CCl_4$  mit 100 ccm gewöhnlicher  $HNO_3$ , Behandeln der ausgeschiedenen viscosen M. mit A., daraus Krystalle, F. 177—178°,  $[\alpha]_{\text{gelb}} = -95^\circ$ ,  $[\alpha]_{\text{grün}} = -125^\circ$ . — *Polynitroprod.*, Fällen einer Lsg. von Abietinsäure in w. rauch.  $HNO_3$  mit W.; gelbes Prod., das in der Wärme explodiert. (Bull. Inst. Pin 1927. 241—46. Lab. des Inst. du Pin.)

W. WOLFF.

**J. van Alphen**, *Über die Wanderung von Diphenylmethyl- und Benzylgruppen im Phenol*. (Vgl. C. 1927. II. 1473.) Während Phenol u. Anilin leicht mit Bromwasser reagieren u. 2,4,6-Tri-bromphenol bzw. 2,4,6-Tribromanilin geben, wobei angenommen wird, daß das Halogenatom zuerst an den Sauerstoff bzw. Stickstoff geht u. dann in den Kern wandert, kann die Methylgruppe im Anisol,  $C_6H_5OCH_3$ , nicht dazu bewegt werden, in den Kern zu wandern. Beim Resorcin oder Phloroglucin jedoch gelingt dies, wenn Methyljodid einwirkt; die beiden, resp. 3 Hydroxylgruppen in Metastellung zueinander erleichtern die Einführung der Methylgruppe in den Kern. Eine ähnliche Wanderung wird beim Anisol durch Veränderung der Methylgruppe möglich, wenn nämlich ein oder mehrere H-Atome der Methylgruppe durch Phenylgruppen ersetzt werden, also die Benzyl- oder Diphenylmethylgruppe entsteht. Es wird gezeigt, daß durch Einw. von Diphenylchlormethan auf Phenol unter Einfl. von HCl oder  $ZnCl_2$  eine, zwei, selbst drei Diphenylmethylgruppen in das Phenol eingeführt werden können. Wenn man Diphenylmethylchlorid auf Na-Phenolat einwirken läßt, so geht die Diphenylmethylgruppe an das Sauerstoffatom, u. es bildet sich *Phenyl-diphenylmethyläther*. Unter dem Einfl. von HCl oder  $ZnCl_2$  wandert diese Gruppe in den Kern in Parastellung unter Bldg. von *4-Oxy-triphenylmethan* (I). Auf dieselbe Weise können 2 oder 3 Diphenylmethylgruppen in den Kern eingeführt werden. Daß diese Gruppen in 2-, 4- u. 6-Stellung treten, ergibt sich aus folgendem: 4-Oxy-triphenylmethan nimmt als Phenolderiv. 2 Atome Brom in 2- u. 6-Stellung zur OH-Gruppe auf, während *2,4,6-Tri-[diphenylmethyl]-phenol* nicht mit Brom reagiert. 3 Diphenylmethylgruppen können beim *m-Chlorphenol* in 2-, 4- u. 6-Stellung eingeführt werden, während nur 2 Gruppen in 2- u. 6-Stellung bei der *p-Oxy-benzoesäure* eingeführt werden können. Die Carboxylgruppe kann nicht durch Diphenylmethyl ersetzt werden, obwohl dies durch Brom geschieht, da aus *p-Oxybenzoesäure* *Tribromphenol* entsteht. Bemerkenswert ist, daß die Verb. mit symmetr. Strukturformeln in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden können, während das *2,4,6-Tri-[diphenylmethyl]-3-chlor-phenol* (V) sehr schlecht kristallisiert.

Es wird eine Theorie über die *Substitution im Benzolkern* in Ggw. von Hydroxyl- oder Aminogruppen aufgestellt, welche als Erweiterung der BLANKSMASCHEN Theorie der indirekten Substitution (Rec. Trav. chim Pays-Bas 21. 281 [1902]; 23. 202 [1904]) folgendes zu erklären ermöglicht: a) Die ausschließliche Bldg. von ortho- u. para-Derivv. beim Anilin in schwach saurer Lsg. u. beim Phenol. b) die Veränderung des Substitutionstypus beim Anilin in stark saurer Lsg. c) die Bldg. von in der Seitenkette substituierten Prodd. u. ihre Umwandlung in kernsubstituierte Derivv. unter dem



Einfl., besonders beim Anilin, von „sauren“ Katalysatoren, wie HCl,  $H_2SO_4$ ,  $ZnCl_2$  u. Anilinhydrochlorid. d) die Wanderung u. der Ersatz von Gruppen in ortho- u. para-Stellung zum Hydroxyl oder zur Aminogruppe. e) die Tatsache, daß Halogenatome in ortho- u. para-Stellung zu einem Hydroxyl oder einer Aminogruppe leicht durch Red. entfernt werden können, u. daß eine Lsg. von ortho- oder para-Halogenanilin

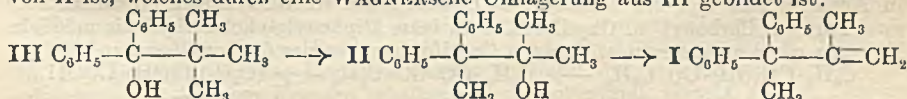


oxydierende Eigg. annimmt, wenn sie mit verdünnten Säuren gekocht wird. VORLÄNDERS (C. 1919. I. 518) Kritik der Theorie der indirekten Substitution wird besprochen u. gezeigt, daß seine experimentellen Ergebnisse tatsächlich eine Stütze für diese Theorie sind.

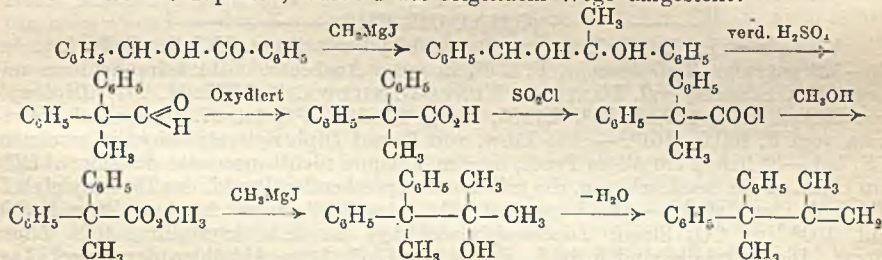
Versuche. 4-Oxy-triphenylmethan (I), F. 109°, aus Phenol u. Diphenylchlor-methan; nebenbei entsteht wahrscheinlich etwas 2,4-Di-[diphenylmethyl]-phenol, C<sub>32</sub>H<sub>20</sub>O (II), F. 128—129°. — Bei weiterer Einw. von Diphenylmethylchlorid entsteht 2,4,6-Tri-[diphenylmethyl]-phenol, C<sub>45</sub>H<sub>30</sub>O (III), F. 168° aus A. — 2,6-Dibrom-4-oxy-triphenylmethan, C<sub>19</sub>H<sub>11</sub>OBr<sub>2</sub> (IV), aus 4-Oxy-triphenylmethan u. Brom in Eisessig. Aus A., F. 130°. — 3-Chlor-2,4,6-tri-[diphenylmethyl]-phenol, C<sub>45</sub>H<sub>35</sub>OCl (V), aus m-Chlorphenol u. Diphenylmethylchlorid. Aus Eg. u. A. F. unscharf bei 88—90°. — 4-Carboxy-2,6-di-[diphenylmethyl]-phenol, C<sub>33</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (VI), aus p-Oxy-benzoesäure u. Diphenylmethylchlorid, aus A. F. 252° (Block Maquenne). — [Diphenylmethyl]-phenyläther, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, nach SCHORIGIN (C. 1927. I. 87) aus Na-Phenolat u. Diphenylmethylchlorid. F. 54°, wie SCHORIGIN angibt. Wenn der Äther auf 160° erhitzt wird, während ein Strom von trockenem HCl durchgeleitet wird, so wandert die Diphenylmethylgruppe in den Kern, u. es bilden sich die vorher genannten Prodd. (Rec. Trav. chim. Pay-Bas 46 [1927]. 799—812. Leiden, Univ.)

FIEDLER.

Dorothy E. Bateman und C. S. Marvel, Die Struktur des durch Dehydratation von tert.-Butyldiphenylcarbinol gewonnenen Kohlenwasserstoffs C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>. Am wahrscheinlichsten war, daß dieser KW-stoff die Struktur I hat, welcher das Dehydrationsprod. von II ist, welches durch eine WAGNERsche Umlagerung aus III gebildet ist:



Um dies nachzuprüfen, wurde I auf folgendem Wege dargestellt:



Der erhaltene KW-stoff stimmte in seinen Eigg. mit dem durch Dehydratation des tert. Butyldiphenylcarbinols erhaltenen überein. Beide geben mit HCl ein Chlorid vom F. 102—106°, mit Ozon Diphenylmethylacetone, welches Keton bei der Oxydation mit NaOBr Diphenylmethyllessigsäure liefert. Der KW-stoff C<sub>17</sub>H<sub>18</sub> aus III besitzt also die Struktur I u. ist nicht 1,1-Diphenyl-2,2-dimethylcyclopropan, wie RANSART-LUCAS (Compt. rend. Acad. Sciences 154 [1912]. 1088) angenommen hat. SCHLENK u. RACKY (LIEBIGS Ann. 394 [1912]. 202) stellten Diphenyl-tert.-butylmethylchlorid aus Diphenyl-tert.-butylcarbinol u. Acetylchlorid her, u. erhielten ein Prod. vom F. 106°, u. glaubten bei der darauffolgenden WÜRTZschen Rk. ein hexasubstituiertes Äthan erhalten zu haben. Nach Vorstehendem ist es wahrscheinlicher, daß ein KW-stoff untenstehender Struktur vorlag.

Versuche. tert.-Butyldiphenylcarbinol (III). Darst. aus Phenyl-MgBr in Ä. u. Trimethyllessigsäureester nach SCHLENK. Kp.<sub>2,5</sub> 148—150°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5748. Liefert bei der Einw. von Acetylbromid in Bzl. ein Prod. vom Kp.<sub>3-5</sub> 125—128°; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,0007; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5730. Dasselbe Prod. entsteht bei Einw. von p-Toluolsulfonsäure. — Diphenylmethyl-essigsäure. Aus Diphenylmethylacetaldehyd u. KMnO<sub>4</sub> (+ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). F. 172—174° aus 95<sup>0</sup>/<sub>100</sub>ig. A.

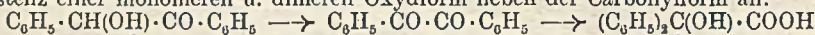
Methylester, Kp.<sub>3</sub> 149—152°; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,1206; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5691. — 3,3-Diphenyl-2-methylbuten-1, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>. Aus vorst. Methylester u. Methyl-MgJ u. H<sub>2</sub>O-Abspaltung aus dem Prod. durch Erhitzen mit p-Toluolsulfonsäure (125°). Kp.<sub>4,5</sub> 132—133°; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,0060; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5757. Liefert mit HCl in A.Ä. ein festes Chlorid vom F. 102—106° aus



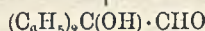
A., bei der Ozonisierung in Eg. u. Zers. des Prod. ein Keton  $C_{16}H_{16}O$  vom Kp.<sub>2</sub> 132 bis 135°,  $d_{20}^{20} = 1,069$ ,  $n_D^{20} = 1,5748$ , das bei der Oxydation mit NaBrO *Diphenylmethyllessigsäure* vom F. 173—174° aus 95%<sub>0</sub>ig. A. gibt. Das Keton ist demnach *3,3-Diphenylbutanan-2*. — Wurde *tert.-Butyldiphenylmethylchlorid* mit mol. Ag in Toluol geschüttelt, so konnte nur der ungesätt. KW-stoff  $C_{17}H_{18}$  isoliert werden. Bei Behandlung des Chlorids mit Mg in Ä. u. dann mit  $CuCl_2$  wurde ebenfalls nur der ungesätt. KW-stoff erhalten. Das Carbinol gab mit  $H_2SO_4$  eine tiefrote Farbe; Vers. aber zur Red. mit  $VCl_2$  mißlang. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2914—19. Urbana [Ill.], Univ.)

KINDSCHER.

S. Danilow, *Isomerisation der Oxyaldehyde*. I. *Umwandlung von Diphenylglykolaldehyd in Benzoin*. Bromdiphenylacetaldehyd (vgl. FRANKE, Monatsch. Chem. 21. 205; C. 1900. I. 1201) gibt beim Verseifen in Ggw. von  $BaCO_3$  *Diphenylglykolaldehyd*. Die Konst. wurde durch Überführung ins Oxim u. Semicarbazon, durch Oxydation zu Benzophenon u. Benzilsäure sowie durch Red. zu assy. Diphenyläthylenglykol bewiesen. Erhitzt man eine alkoh. Lsg. von Diphenylglykolaldehyd mit einigen Tropfen  $H_2SO_4$ , so erfolgt Umlagerung in *Benzoin*. Daneben entsteht wenig *Äthylbenzoin*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_5$  u. vielleicht etwas Benzophenon. In Ggw. von Pyridin findet keine Isomerisation statt. Die Oxydation von Diphenylglykolaldehyd mit  $CuSO_4$  in Ggw. von KOH gibt neben anderen Prodd. bedeutende Mengen Benzil. Ähnlich verläuft die Rk. beim Erhitzen einer alkoh. Lsg. des Oxyaldehyds mit Sublimat. — Die Umwandlung von Diphenylglykolaldehyd formuliert Vf. nach I. Vf. nimmt in Analogie mit den bei Monosen,  $\alpha$ -Oxyaldehyden u.  $\alpha$ -Oxyketonen beobachteten zwei Formen, Carbonyl- u. Oxydform, auch beim Diphenylglykolaldehyd die mögliche Existenz einer monomeren u. dimeren Oxydform neben der Carbonylform an.



I



Versuche. Durch Red. von Benzaldehyd mit Zn u. HCl in alkoh. Lsg. bei 40—50° entsteht *Hydrobenzoin*, F. 136°, in guter Ausbeute. Gibt beim Erhitzen mit krystall. Oxalsäure (vgl. DANILOW, VENUS-DANILOWA, C. 1926. II. 201) *Diphenylacetaldehyd*, Kp.<sub>7</sub> 157,5°,  $D_0^{20} = 1,1185$ ,  $D_{20}^{20} = 1,1048$ ,  $D_{20}^{20} = 1,1027$ . Daraus *Semicarbazon* vom F. 160,5—161°. — Die Einw. von Br auf Diphenylacetaldehyd in trockenem  $CS_2$  bei —3° liefert ein öliges Prod., das im Vakuum nicht unzersetzt destilliert. Gibt ein Oxim u. ein Semicarbazon, die mit den entsprechenden Prodd. des Diphenylglykolaldehyds ident. sind. — Das Bromprod. gibt beim Erhitzen mit frischgefälltem  $BaCO_3$  auf 100° im  $CO_2$ -Strom *Diphenylglykolaldehyd* in teils krystallin., teils öliger Form. Die Krystalle sind ll. in h. Bzl. u. sd. Chlf., beim Abkühlen der benzol. Lsg. scheiden sich große Krystalle aus, die Bzl. enthalten. Die Krystalle verwittern beim Aufbewahren. F. 162° (unscharf). Die benzolhaltigen Krystalle schm. tiefer. Mol.-Gew. Bestst. des Oxyaldehyds lieferten undeutliche Resultate, die Vf. auf die Bldg. von Molekülverbb. zurückführt. *Oxim*,  $C_{14}H_{13}O_2N$ , entsteht aus der krystallin. u. öligen Form. Nadeln (aus Bzl.). Ll. in Ä. F. 124°. Das Mol.-Gew. entspricht der monomeren Form. *Semicarbazon*,  $C_{15}H_{15}O_2N_3$ , entsteht ebenfalls aus beiden Formen. Krystalle (aus 90%<sub>0</sub>ig. Essigsäure). Zll. in Pyridin, swl. in Bzl., etwas leichter in Ä. F. 243° (Zers., Aufschäumen). — Die Red. von Diphenylglykolaldehyd mit tert. Butylmagnesiumchlorid liefert ass. *Diphenyläthylenglykol*,  $C_{14}H_{14}O_2$ , seidige Nadeln (aus Lg. + Bzl.) F. 122°. Daraus *Diacet* vom F. 146° (aus Bzl.). — Die Oxydation mit Silberoxyd liefert *Benzophenon*, mit Permanganat in Pyridinlsg. *Benzilsäure*, mit  $CuSO_4$  in alk. Lsg. *Benzil* u. *Benzilsäure*. — Mit Benzoylchlorid fand keine Veresterung statt. — Isomerisation des Diphenylglykolaldehyds zu Benzil findet statt beim Erhitzen des Aldehyds mit Sublimat in wss.-alkoh. Lsg. Bei Ggw. geringer Mengen  $H_2SO_4$  gelingt in alkoh. Lsg. eine Umwandlung des Aldehyds in Benzoin. Ferner entsteht Benzoin bei der Zers. des Diphenylglykolaldehydoxims. — Beim Erhitzen in Pyridin bleibt der Oxyaldehyd unverändert, beim Erwärmen in Ä. ohne Zusatz von Mineralsäuren wird er zu Benzophenon abgebaut. Das durch Isomerisation erhaltene Benzoin unterscheidet sich vom käuflichen durch das Fehlen jeglicher Färbung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60 [1927]. 2390—2401. Leningrad, Staatsuniv.) BEREND.

Joseph Reilly, P. J. Drumm und K. O'Sullivan, *Die höheren Alkylderivate des Toluol-p-sulfonyl- $\beta$ -naphthylamins*. *2-n-Butyl-2-toluol-p-sulfonyl-1,2-naphthylendiamin*. Vff. haben das *2-Toluol-p-sulfonyl-2-n-butyl- $\beta$ -naphthylamin* (I) u. einige seiner Ab-



kömmlinge (Nitro-, Aminoderiv. u. mehrere aus letzterem erhaltliche Azofarbstoffe) im Hinblick auf den tinktoriellen Effekt einer längeren C-Kette am N (Butylrest) untersucht. —  $\beta$ -Naphthyl-n-butylamin,  $C_{14}H_{17}N$  (II). Erhitzen (18 Stdn.) von  $\beta$ -Naphthylamin,  $n-C_4H_9J$  u.  $n-C_4H_9OH$  u. Aufarbeitung. Kp. 348—350°. D.  $1.02$ . — Hydrochlorid,  $C_{14}H_{17}N \cdot HCl$ . F. aus verd. HCl 176—178°. — *p*-Brombenzoylderiv.,  $C_{21}H_{20}ONBr$ . Prismen aus A., F. 125°. — Toluol-*p*-sulfonyl- $\beta$ -naphthyl-n-butylamin,  $C_{21}H_{23}O_2NS$  (I). Darst. 1. durch 2-std. Erhitzen von II u. *p*-Toluolsulfochlorid in Pyridin. Fällung mit W. u. Waschen mit Sodalg. Nadeln aus A., F. 55—56°. 2. in schlechterer Ausbeute durch 10-std. Erhitzen von Toluol-*p*-sulfonyl- $\beta$ -naphthylamin,  $n-C_4H_9J$  u. KOH in A. Einengen, Ausziehen mit KOH-Lsg. u. Krystallisation des Rückstands aus A., F. 55—56°. — 1-Nitro-2-toluol-*p*-sulfonyl- $\beta$ -naphthyl-n-butylamin,  $C_{21}H_{22}O_4N_2S$ . Aus vorst. Verb. in Eg. mit  $HNO_3$  (1,4) bei 40—50°. Prismen aus A., F. 129—130°. — 2-Toluol-*p*-sulfonyl-n-butyl-1,2-naphthylendiamin,  $C_{21}H_{21}O_2N_2S$  (III). Erhitzen vorst. Verb. in etwas verd. A. mit  $NH_4Cl$  u. Zn-Staub. Nadeln aus h. filtrierter Lsg., F. 119°. — Benzoylderiv.,  $C_{26}H_{26}O_2N_2S$ . Prismen aus A., F. 150°. — Die in Eg. bereitete, gelbe, ziemlich beständige Lsg. des Diazoniumsalzes von III gibt mit  $\beta$ -Naphthol einen scharlachroten (in  $H_2SO_4$  blau l.), mit Chromotropsäure einen purpurroten (ebensolche Wollfärbung) u. mit Gammassäure einen schokoladefarbenen Azofarbstoff. Der violette Azofarbstoff aus Diazosulfanilsäure u. III (in Eg. bereitet) gibt ein scharlachrotes Na-Salz, das in  $H_2SO_4$  mit purpurroter Farbe l. ist. (Journ. Soc. chem. Ind. 46 [1927]. T 436—37. Cork, Univ. Coll.)

HERZOG.

André Kling und Daniel Florentin, Über die Überführung von Phenolen in Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Katalysatoren und Wasserstoff unter Druck. (Vgl. C. 1927. II. 1270.) Kurzes Ref. nach Compt. rend. Acad. Sciences vgl. C. 1927. II. 74. Nachzutragen ist: Die Resultate werden an Hand von Tabellen ausführlicher beschrieben. Das aus den Kresolen erhaltene Hydrierungsprod. besteht aus ca. gleichen Teilen Benzol u. Toluol, da bei der Dehydratisierung das  $CH_3$  teilweise eliminiert wird. Die beim Phenol u. den Kresolen resultierenden Gase enthalten  $CH_4$  u. auch höhere gesätt. KW-stoffe; bei den Kresolen ist der  $CH_4$ -Geh. naturgemäß höher. — Cyclohexanol liefert hauptsächlich Cyclohexan, dem gewisse Mengen *n*-Hexan beigemischt sind. Ein Vers. nach IPATIEV bei nur ca. 350° u. 40 kg/qem Anfangsdruck u. in Ggw. von 10%  $Al_2O_3$  lieferte nach 8 Stdn. 80% eines an Cyclohexen reichen Cyclohexans. — Naphthol wird zu einem Gemisch von Benzol- u. Hydronaphthalin-KW-stoffen hydriert. Ein fester Rückstand vom F. 61° ist ein Gemisch von Naphthalin u. Hydronaphthalin. — Die phenolreichen Teere geben ähnliche Resultate wie die reinen Phenole. — Um den Hydrierungsmechanismus kennen zu lernen, wurde Phenol nicht unter H-, sondern unter N-Druck, sonst wie üblich, in Ggw. von  $Al_2O_3$  erhitzt. Erhalten eine viscosa schwärzliche Fl. u. daraus durch Dest. nur 5% einer leichten Fraktion (D. 0,925), welche höchstens 80% leichte KW-stoffe enthält; außerdem nach Dest. des unveränderten Phenols 15,5% eines schweren, bei 270° nicht übergehenden Rückstands. Daraus folgt, daß Phenol dehydratisiert wird, u. daß die naszierenden Moll. sich in Abwesenheit von H zu schwereren Moll. verbinden, dagegen in Ggw. von H direkt zu  $C_6H_6$  hydriert werden. Unter der kombinierten Wrkg. von Hitze, Katalysator u. H unter Druck erleiden OH-haltige Verbb. Dehydratisierung u. Hydrierung zu gesätt. KW-stoffen. (Bull. Soc. chim. France [4] 41 [1927]. 1341—50.) LINDENBAUM.

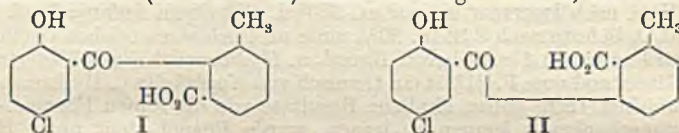
Keizo Nakamura, Über das angebliche isomere Methylfluorenol. Studien in der Fluorenreihe. IV. (III. vgl. C. 1927. II. 241.) Vf. hatte früher für das „isomere Methylfluorenol“ von WIELAND u. KRAUSE (C. 1925. II. 560) ein besseres Darst.-Verf. (Behandlung von Methylfluorenol mit Acetanhydrid, dann A.) aufgefunden. Aber die Analysen des so erhaltenen Prod. stimmten nicht auf ein Methylfluorenol. Bei weiterer Unters. ergab sich, daß die Verb. nicht OH, sondern  $OC_2H_5$  enthält u. Methylfluorenol-äthyläther,  $C_{16}H_{16}O$ , ist. Derselbe entsteht mit noch besserer Ausbeute aus Chlormethylfluorenol u. alkoh.  $NH_3$ . Läßt man auf Methylfluorenol erst Acetanhydrid, dann  $CH_3OH$  einwirken, so erhält man den von WIELAND u. KRAUSE auf anderem Wege dargestellten Methylfluorenolmethyläther,  $C_{15}H_{14}O$ . [Zu demselben Resultat sind WIELAND u. CEREZO (C. 1927. II. 2191) gelangt. D. Ref.] (Journ. pharmac. Soc. Japan 1927. 117—18.) LINDENBAUM.

A. R. Bowen und A. W. Nash, Die Bildung von Anthrachinon durch Oxydation von Toluol und Toluol enthaltenden Petroleumdestillaten in der Dampfphase. Vff. bestätigen die von DOWNS (C. 1927. II. 2589) beobachtete Bldg. von Anthrachinon durch Oxydation von Toluol in der Dampfphase. Beim Überleiten eines Gemisches von Luft



u. Toluoldampf bzw. Dampf eines Toluol enthaltenden Petroleumdestillats über einen aus mit  $V_2O_5$  bedeckten Al-Körnern bestehenden Katalysator haben Vff. kleine Mengen Anthrachinon, Benzoesäure u. Benzaldehyd bei 400° erhalten. Der größte Teil des gebildeten Anthrachinons u. der Benzoesäure krystallisierte in den kühleren Teilen des Katalysatorrohres aus. (Nature 120 [1927]. 621. Birmingham, Univ.) E. JOSEPHY.

**Mosuke Hayashi**, *Eine neue Isomerie von Halogenoxybenzoyltoluylsäuren*. Bei der Synthese des 8-Methylchinizarins (*Shikizarins*) wird 3-Methylphthalsäureanhydrid mit p-Chloranisol in Tetrachloräthanlg. durch  $AlCl_3$  zu einer Chloroxytoluylsäure [wahrscheinlich  $CH_3 \cdot C_6H_3(CO_2H)_2 \cdot CO \cdot C_6H_4Cl \cdot OH^2$ ] kondensiert. Diese Säure zeigt gegen gewöhnliche konz. (98,25%ig.)  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbad ein auffallendes Verhalten. Neben 5-Chlor-8-oxy-1-methylantrachinon werden große Mengen sodal. Prodd. erhalten; der regenerierte Säureanteil läßt sich durch Krystallisieren aus A. in 2 Isomere trennen, die sich durch Löslichkeit, Krystallform u. Wassergeh. der Salze unterscheiden. Die niedrigerschw. (F. 171—171,5°) wird als  $\alpha$ -, die höherschm., mit dem Ausgangsmaterial ident. (F. 238—239°) als  $\beta$ -5'-Chlor-2'-oxy-2-benzoyl-m-toluylsäure (I) bezeichnet. Der Krystallisationsrückstand besteht wahrscheinlich aus einem Gemisch von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Säure. — Wird die  $\alpha$ -Säure auf dem Dampfbad mit konz.  $H_2SO_4$  behandelt, so erhält man Anthrachinonderiv.,  $\beta$ -Säure, unveränderte  $\alpha$ -Säure u. „Rückstand“. Der „Rückstand“ liefert bei gleicher Behandlung ungefähr dieselben Resultate wie  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Säure. Bei Zimmertemp. ergibt die Einw. von konz.  $H_2SO_4$  auf  $\alpha$ -Säure,  $\beta$ -Säure oder Rückstand kein Anthrachinonderiv., sondern nur  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Säure; diese Verss. zeigen, daß der Anthrachinonbdg. aus  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Säure eine umkehrbare Umlagerung von  $\alpha$ - in  $\beta$ -Säure u. umgekehrt vorhergeht. — 5-Brom-2'-oxy-2-benzoyl-m-toluylsäure lieferte ähnliche Resultate. 5'-Chlor-2'-oxy-o-benzoylbenzoesäure ging mit 98,25%ig.  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbad zu 90% in 4-Chlor-1-oxyanthrachinon über, lieferte aber bei gewöhnlicher Temp. über Nacht nur 5%, während 92% unverändert zurückgewonnen wurden. Isomere wurden hier nicht angetroffen. — Vf. erwägt zur Erklärung der Isomerie eine ster. Verschiedenheit im Sinne der Stereoisomerie der Diphenylderivv., hält aber andererseits eine durch Umlagerung bewirkte Strukturverschiedenheit (nach I u. II) nicht für ausgeschlossen; im letzteren Falle



wäre das durch Kondensation erhaltene Chloroxymethylantrachinon ein Gemisch, das nach Erfahrungen in der Anthrachinonchemie ein Individuum vortauschen könnte, das daraus erhaltene Dioxymethylantrachinon wäre einheitlich.

*$\beta$ -5'-Chlor-2'-oxy-2-benzoyl-m-toluylsäure*,  $C_{15}H_{11}O_4Cl$ . Aus 3-Methylphthalsäureanhydrid u. p-Chloranisol oder p-Chlorphenol in Tetrachloräthan mit  $AlCl_3$ . Rhomb. Krystalle aus A. (nach K. KATO). F. 238—239°. Ll. in h., wl. in k. A., Eg., ll. in Aceton, wl. in Bzl.,  $CCl_4$ ,  $CS_2$ , Chlf., swl. in PAe., W. In konz.  $H_2SO_4$  erst gelb, dann rot, in Lauge gelb. Zeigt Absorptionsbanden bei 3350 u. 2860 Å. (nach S. NAGAMI).  $NaC_{15}H_{10}O_4Cl + 6 H_2O$  u.  $Ba(C_{15}H_{10}O_4Cl)_2 + 8 H_2O$ , Krystalle aus W., ll. bzw. zll. in W. — Als Nebenprod. entsteht Chloroxymethylantrachinon. — Einzelheiten der Umlagerungs- u. Ringschlußverss. (Einw. von  $H_2SO_4$ ) s. im Original. —  *$\alpha$ -5'-Chlor-2'-oxy-2-benzoyl-m-toluylsäure*,  $C_{15}H_{11}O_4Cl$ . Rhomb. Krystalle aus verd. A. (nach K. KATO). F. 169—171°. Zll. in Bzl., etwas l. in W., ll. in A., Eg. In  $H_2SO_4$  rot unter Erwärmung, in Lauge gelb. Absorption bei 3390 u. 2860 Å.  $NaC_{15}H_{10}O_4Cl + 4 H_2O$ , ll. in W.,  $Ba(C_{15}H_{10}O_4Cl)_2 + 2 H_2O$ , zll. in W. Die  $\alpha$ -Säure ist meist leichter l. als die  $\beta$ -Säure, ebenso verhalten sich die Salze. — *Chloroxymethylantrachinon*,  $C_{15}H_9O_3Cl$ . Aus der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Säure mit  $H_2SO_4$  bei 115—120°. Gelbe Krystalle aus Eg. F. 223—224°. Ll. in h. Bzl., wl. in h. A. Mit roter Farbe wl. in Laugen, ll. in  $H_2SO_4$ . — *5,8-Dioxy-1-methylantrachinon*, 8-Methylchinizarin (vgl. MAJIMA u. KURODA, C. 1922. III. 677). Chloroxymethylantrachinon wird mit Borsäure in  $H_2SO_4$  bis zum Auflösen der HCl-Entw. auf 150—160° erhitzt. Dunkelrote Krystalle aus Isobutylalkohol oder Eg. F. 233—234°. —  *$\beta$ -5'-Brom-2'-oxy-2-benzoyl-m-toluylsäure*,  $C_{15}H_{11}O_4Br$ . Man setzt  $AlCl_3$  zu einer Lsg. von 3-Methylphthalsäureanhydrid u. p-Bromphenol in Tetrachloräthan. Krystalle aus A. F. 246—246,5°. Ll. in h. A., Eg., Aceton, wl. in  $CS_2$ ,  $CCl_4$ , Bzl., swl. in W., PAe. In konz.  $H_2SO_4$  erst gelb,



dann rot; in Alkali gelb. Absorption bei 3335 Å.  $\text{NaC}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Br} + 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KC}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Br} + 3\text{H}_2\text{O}$ . — Als Nebenprod. *Bromoxymethylanthrachinon*. —  $\alpha$ -5'-Brom-2'-oxyl-2-benzoyl-m-toluylsäure,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Br}$ . Aus der  $\alpha$ -Säure durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Krystalle auf wss. A. F. 163,5—164°. Ll. in A., Eg., Aceton, zll. in Bzl.,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ , swl. in PAc. W., l. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , rot, in Alkali gelb. Absorption 3345 Å.  $\text{NaC}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Br} + 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KC}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$ . — *Bromoxymethylanthrachinon*,  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_3\text{Br}$ . Aus der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Bromoxymethylanthrachinon-m-toluylsäure mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Gelbe Krystalle aus Isobutylalkohol. F. 198—198,5°. Ll. in h. Bzl., Eg.,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ , Aceton, zll. in A., wl. in PAc. Mit roter Farbe wl. in Laugen, ll. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . (Journ. chem. Soc., London 1927. 2516 bis 2527. Sendai [Japan], Tôhoku Imp. Univ.) OSTERTAG.

**George Mac Donald Bennett und Alfred Louis Hock**, *Die Natur des angeblichen Dijodmethylats des Trimethylensulfids*. Dieses Verb. (GRISCHKEWITSCH-TROCHIMOWSKI, C. 1923. III. 773) war bisher die einzige Verb. des Typs  $[\text{SR}_1]_2\text{J}_2$  mit S als Zentrum eines positiven zweiwertigen Ions. Obwohl sie sich nach der Elektronentheorie der Valenz befriedigend formulieren läßt, schien eine genauere Unters. notwendig. Diese Nachprüfung ergab, daß diese Verb. nicht die zugeschriebene Konst. I,



sondern die eines *Dimethyl- $\gamma$ -jodpropylsulfoniumjodids*,  $\text{CH}_3\text{J} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S}(\text{CH}_2)_2\text{J}$ , besitzt; die Jodatome sind nicht, wie GRISCHKEWITSCH-TROCHIMOWSKI angibt, beide ionisiert; es liegt vielmehr ein ionogen gebundenes u. ein sehr reaktionsfähiges Jodatom vor. Bei der Einw. von  $\text{CH}_3\text{J}$  auf Trimethylensulfid spaltet sich das zunächst entstehende Monojodmethylat in Methyl- $\gamma$ -jodpropylsulfid auf, welches ein zweites  $\text{CH}_3\text{J}$  addiert. — Analog ist das *Dijodmethylat des 2-Methyltrimethylensulfids* als Dimethyl- $\gamma$ -jod- $\alpha$ -methylpropylsulfoniumjodid oder als Dimethyl- $\gamma$ -jod-n-propylsulfoniumjodid aufzufassen.

*Trimethylensulfid*. Aus Trimethylenbromid u.  $\text{Na}_2\text{S}$  in W. + A. Ist mit Ä. flüchtig. — *Dimethyl- $\gamma$ -jodpropylsulfoniumjodid*. Aus Trimethylensulfid u.  $\text{CH}_3\text{J}$  oder durch Einw. von HJ auf das rohe, aus Methyl- $\gamma$ -oxypropylsulfid u.  $\text{CH}_3\text{J}$  erhaltene Dimethyl- $\gamma$ -oxypropylsulfoniumjodid. Nadeln aus A. F. 97,5°. Gibt nach Einw. von  $\text{AgCl}$  mit  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  ein *Chloroplatinat*,  $(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{JS})_2\text{PtCl}_6$ , ockerfarbiges Pulver, mit  $\text{AuCl}_3$  ein *Chloraurat*,  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{JSAuCl}_4$ , gelbes Pulver, beide entwickeln beim Erhitzen Jod. Verss., Pikrat,  $\text{HgJ}_2$ -Verb. u. Oxalat darzustellen, waren erfolglos. Mit Dimethylanilin entsteht Dimethylanilinjodmethylat, F. 215—217°. — *Methyl- $\gamma$ -oxypropylsulfid*,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{OS}$ . Aus  $\gamma$ -Oxypropylmercaptan mit wss. NaOH u. Dimethylsulfat. Kp.<sub>21</sub> 102°; D.<sup>20</sup> 1,030. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2496—99.) OST.

**N. Williams**, *Über die Reduktion einiger Furanderivate*. I. Vorl. Mitt. *Tetrahydrofurfuroloxim*,  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ , aus dem Aldehyd u. Hydroxylamin-Hydrochlorid u. aus *Tetrahydrofurfuroldiacetat* durch Kochen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im  $\text{CO}_2$ -Strom u. Einw. von  $\text{NH}_4\text{OH}$ , HCl in fast theoret. Ausbeute. Kp.<sub>8</sub> 110°. Brechungsexponent  $n_D^{18} = 1,4845$ , Mol.-Refr. 29,099, spez. Gew. D.<sup>18</sup> 1,1314. Durch Red. mit Na in A. erhält man nach dem Reinigen über das Hydrochlorid u. Destillation des freienamins im Vakuum 2 Fraktionen: I. *Tetrahydro- $\alpha$ -furfurylamin*,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ON}$ , Kp.<sub>30</sub> 54—56°. *Pt-Salz*,  $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ON})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , vierkantige, zu Drusen vereinigte Prismen. II.  *$\epsilon$ -Oxy-n-amylamin*,  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{ON}$ , Kp.<sub>10</sub> 110—112°,  $n_D^{17} = 1,4618$ . Das *Hydrochlorid* ist eine dicke, schlecht kristallisierende gelbliche M. *Pt-Salz*,  $(\text{C}_5\text{H}_{13}\text{ON})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , Krystalle. — Das *Tetrahydro- $\alpha$ -furfurylamin* wurde auch erhalten durch katalyt. Red. des  $\alpha$ -Furfurylamins (in Ggw. von palladierter Tierkohle);  $n_D^{17} = 1,4580$ , Mol.-Refrakt. 28,14, D.<sup>17</sup> 0,9792. *Chloraurat*, gelbe, schräge, rhomb. Krystalle, sl. in W. u. absol. A. — *Tetrahydrofuran- $\alpha$ -carbonsäurenitril*,  $\text{C}_5\text{H}_9\text{ON}$ , aus Tetrahydrofurfuroloxim mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat, Kp.<sub>23</sub> 80—82°,  $n_D^{25} = 1,4351$ , Mol.-Refrakt. 24,607, D.<sup>25</sup> 1,0295. Durch Red. mit Na in alkoh. Lsg. wird allerdings in ganz geringer Ausbeute, ebenfalls Tetrahydro- $\alpha$ -furfurylamin erhalten. — *Di- $\alpha$ -furfurylamin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ , entsteht bei der katalyt. Red. von *Furfuroloxim* (in Ggw. von palladierter Tierkohle). — *Hydrochlorid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$ , aus absol. A. gelbliche unregelmäßige Rhomben, F. 170—172°. — In einer Tabelle sind physikal. Konstanten einiger Furanderivv. zusammengestellt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60 [1927]. 2509—14. Moskau, Landwirtsch. Akademie.) FIED.

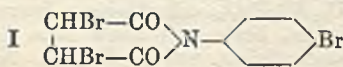
**Andrea Sanna**, *Untersuchung über die Verseifungsgeschwindigkeit der Nitro- und Halogenphenylsuccinimide in Beziehung zum Molekülbau*. Die Einführung von  $\text{NO}_2$  u. von Halogenen in den Benzolkern des N-Phenylsuccinimids vermindert dessen Stabilität erheblich u. zwar gilt dies besonders für die ortho-Reihe. Obgleich die Verseifungsgeschwindigkeit speziell bei den o- u. p-Verbb. mit dem Gewicht des substitu-



ierenden Halogenatoms zunimmt, läßt sich doch nicht behaupten, daß eine klare Beziehung bestehe, denn die Nitrogruppe hat eine geringere Wrkg. als das Chlor, obgleich  $\text{NO}_2$  schwerer ist als Cl. — Die Bestst. wurden bei 25° in  $\frac{1}{200}$ -n. alkoh. Lsg. ausgeführt. Zu 190 cem einer  $\frac{1}{190}$ -n. alkoh. Lsg. des Halogenphenylsuccinimids wurden 10 cem  $\frac{1}{10}$ -n. alkoh. NaOH-Lsg. zugegeben u. in bestimmten Intervallen 20 cem herauspipettiert u. auf Alkaligeh. titriert. Aus durchschnittlich 8 aufeinanderfolgenden Bestst. wurde der Durchschnittswert der Verseifungskonstante (Verseif.-Konst.) ermittelt. — Für *N*-Phenylsuccinimid wurde ein Wert von 0,0563 gefunden (GILBODY u. SPRANKLING, Journ. chem. Soc., London 81 [1902]. 787, geben als Mittelwert 0,0557 an). — *o*-Nitrophenylsuccinimid, F. 156°, Verseif.-Konst. 0,4609. — *m*-Nitrophenylsuccinimid, F. 175—176°, Verseif.-Konst. 0,3319. — *p*-Nitrophenylsuccinimid, aus Bernsteinensäure u. *p*-Nitroanilin durch Zusammenschmelzen bei 180—185° (Ölbad), F. 205—208°, Verseif.-Konst. 0,1941. — *o*-Chlorphenylsuccinimid,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{NCl}$ , analog mit *o*-Chloranilin bei 175—185°, Nadelchen aus verd. A., F. 75°, Verseif.-Konst. 0,4966. — *m*-Chlorphenylsuccinimid, mit *m*-Chloranilin. Nadelchen aus W., F. 142°, Verseif.-Konst. 0,3426. — *p*-Chlorphenylsuccinimid, mit *p*-Chloranilin, Nadelchen aus verd. A., F. 170°, Verseif.-Konst. 0,4381. — *o*-Bromphenylsuccinimid, mit *o*-Bromanilin, F. 91°, Verseif.-Konst. 0,5250. — *m*-Bromphenylsuccinimid, mit *m*-Bromanilin, Nadelchen aus A., F. 118°, Verseif.-Konst. 0,4799. — *p*-Bromphenylsuccinimid,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{NBr}$ , mit *p*-Bromanilin, Prismen aus A., F. 171°, Verseif.-Konst. 0,4426. — *o*-Jodphenylsuccinimid, Verseif.-Konst. 2,4838. — *m*-Jodphenylsuccinimid, Verseif.-Konst. 0,2393. — *p*-Jodphenylsuccinimid,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{NJ}$ , wurde infolge der leichten Zersetzlichkeit aus der *p*-Jodphenylsuccinamidsäure (aus den Komponenten in sd. Bzl., F. 153°) durch langes Erhitzen in Bzl. hergestellt. Nadeln aus A., F. 86°, schmilzt also niedrig wie auch die beiden Isomeren. Die Verseifung bot Anomalien. (Gazz. chim. Ital. 57 [1927]. 761—71.)

BEHRLE.

**Anrea Sanna und Enrico Macciotta, Darstellung der Monohalogenphenylimide der Dichlormaleinsäure, Tetrachlorbernsteinsäure, Dibrombernsteinsäure und deren Molekülstabilität.** *N-p*-Bromphenyl- $\alpha,\beta$ -dibromsuccinimid,  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{NBr}_3$  (I), durch Erhitzen



von *p*-Bromphenyldibromsuccinamidsäure (F. 130°) mit Essigsäureanhydrid 20 Min. am Rückflußkühler. Krystalle aus Bzl., F. 155°, unl. in W., wl. in h. A. — *N-m*-Bromphenyl-

$\alpha,\beta$ -dibromsuccinimid,  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{NBr}_3$ , analog aus *m*-Bromphenyldibromsuccinamidsäure (F. 125°). Nadelchen aus A., mit W., F. 74—75°, wl. in W. — *N-o*-Chlorphenyldichlormaleinimid,  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_2\text{NCl}_3$ , aus *o*-Chlorphenylsuccinimid mit  $\text{PCl}_5$  bei 140°. Rhomboedr. Krystalle aus Bzl., F. 120°, unl. in W., wl. in h. A. — *N-o*-Chlorphenyltetrachlorsuccinimid,  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_2\text{NCl}_5$ , aus der vorhergehenden Verb. mit  $\text{PCl}_5$  bei 100°. Gelbliche Krusten aus Bzl., F. 132—133°. — *N-m*-Chlorphenyldichlormaleinimid, aus *m*-Chlorphenylsuccinimid mit  $\text{PCl}_5$  bei 180°, aus Bzl. F. 172—173°. Daraus mit  $\text{PCl}_5$  bei 150° *N-m*-Chlorphenyltetrachlorsuccinimid, aus Bzl. F. 185°. — *N-p*-Chlorphenyldichlormaleinimid, aus *p*-Chlorphenylsuccinimid mit  $\text{PCl}_5$  bei 140°, Nadeln aus Bzl., F. 212°. — *N-p*-Chlorphenyltetrachlorsuccinimid, wie oben bei 200°, gelbliche Nadelchen aus Bzl., F. 205°. (Gazz. chim. Ital. 57 [1927]. 772—76.)

BEHRLE.

**Andrea Sanna und Giovanna Repetto, Darstellung der Halogendiphenylsuccinamide.** Die Verb. wurden durch Erhitzen von Bernsteinensäure mit Halogenanilin im Ölbad im Verhältnis 1:2 dargestellt. — *Bis*-[*o*-chlorphenyl]-succinamid,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2 = [\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2]_2$ , weiße Nadeln aus A., F. 202° (Zers.), unl. in W., A., Bzl., l. in Säuren. — *Bis*-[*m*-chlorphenyl]-succinamid,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$ , Nadeln aus A., F. 232°. — *Bis*-[*p*-chlorphenyl]-succinamid,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$ , Nadeln, F. 246°, swl. in Aceton u. h. A. — *Bis*-[*m*-bromphenyl]-succinamid,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$ , leicht grau gefärbte Krystalle, F. 222°. — *Bis*-[*p*-bromphenyl]-succinamid,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$ , Krystalle, F. 271°. (Gazz. chim. Ital. 57 [1927]. 777—80. Sassari, Univ.)

BEHRLE.

**E. Wedekind und K. A. Klatte, Über die Aktivierung einer asymmetrischen Tertiärbasis in Gestalt von Salzen mit optisch-aktiven Säuren.** 54. Mitt. über das asymmetrische Stickstoffatom. (53. vgl. C. 1925. II. 1680.) Zwecks Lsg. der bei der Diskussion der Aktivierung von Abkömmlingen des dreiwertigen N auftretenden Frage, ob auch nicht-quartäre Salze aktivierbar sind, d. h. ob das an Stelle eines Alkylradikals vorhandene H-Atom des quartären Salzes wesentlich ist für das Bestehen von opt.-akt. Verb. dieser Klasse, erwiesen sich die *d*-Camphersulfonate u. *d*-Bromcampher- $\pi$ -sulfonate des 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-äthylmethylamino-5-pyrazolons für Spaltungsverss. wegen



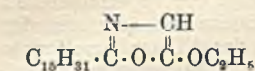
ihres guten Krystallisationsvermögens als sehr geeignet. Infolge der experimentellen Schwierigkeiten zeigten die verschiedenen Versuchsreihen erhebliche Abweichungen der molekularen Drehwerte. Bei der fraktionierten Krystallisation des d-Camphersulfonats aus Essigester wurde in einigen Versuchsreihen eine Reihe von Fraktionen gewonnen, die das sicherste Anzeichen von eingetretener Spaltung zeigten, nämlich einen deutlichen Gang der Molekulardrehungen in wss. Lsg. Im Falle des d-Camphersulfonats wurde z. B. eine wl. Spitzenfraktion von  $[M]_D = +86,6^\circ$  erhalten, die in den nachfolgenden Fraktionen über  $+63,4^\circ$ ,  $+59,6^\circ$ ,  $+50,2^\circ$ ,  $+36,1^\circ$  auf  $+35,6^\circ$  herunterging. Ähnliches zeigte sich beim d- $\pi$ -Bromcamphersulfonat, dessen schwerlöslichste Fraktion I,  $[M]_D = +322,3^\circ$ , auf  $[M]_D = +270^\circ$  in Fraktion IX allmählich herunterging. — Nach Abzug der bekannten Molekulardrehungen für das d-Camphersulfonsäureion bzw. für das d-Bromcampher- $\pi$ -sulfonsäureion mit  $+51^\circ$  bzw.  $+273^\circ$  verblieben also für das akt. Kation in der Reihe des Camphersulfonats Molekulardrehungen von  $+35,6^\circ$  bis  $-15,6^\circ$  in den äußersten Fraktionen, u. in der Reihe des Bromcamphersulfonats eine entsprechende Molekulardrehung von  $+49^\circ$  in Fraktion I. — In einem einzelnen, nicht reproduzierbaren Fall, einer Fraktion des Camphersulfonats, gelang die Isolierung einer Schlußfraktion mit einer Molekulardrehung von  $-202^\circ$ , einer Zahl, die zu einer Molekulardrehung von  $-253^\circ$  für das akt. Kation führt; diese Fraktion zeigte Veränderung der Drehung mit der Zeit, u. zwar zunächst ansteigend ( $-202^\circ$ ), u. dann fallend bis zur Drehung 0. — Stets reproduzierbar ist die Tatsache, daß Fraktionen, die nach Abzug der Molekulardrehungen der Camphersulfonsäure als linksdrehend für das Kation zu bezeichnen waren, eine zeitliche Drehungsänderung in dem Sinne aufwiesen, daß die Drehung von (—) nach (+) oder in anderen Fällen nach ( $\pm$ ) übergeht, u. zwar erreichte sie im ersten Falle einen Maximalwert von  $+17^\circ$  (für das Kation), während im zweiten Falle die unmittelbar beobachtete Molekulardrehung ( $+51^\circ$ ) die Drehung des Camphersulfonsäureions darstellt; man kann also in diesen Fällen von einer Racemisation des opt.-akt. N-haltigen Kations sprechen. Diese Umlagerungserscheinungen treten nur auf bei denjenigen Fraktionen, deren Kation nach der Berechnung linksdrehend ist. Fraktionen mit rechtsdrehendem Kation zeigen zeitlich beständige Drehwerte; sie sind auch beständig gegen H-Ionen, sowie gegen Temp.-Erhöhung. — Spaltungsvers. mit dem 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-benzyläthylamino-5-pyrazolon mit Hilfe des d-Camphersulfonats führten zu einer Spitzenfraktion mit einer Molekulardrehung von  $[M]_D = +75,6^\circ$ , woraus sich eine Molekulardrehung für das N-haltige Kation von  $[M]_D = +24^\circ$  berechnet. — Der Ersatz des C-akt. Anions durch einen inaktiven Säurerest, z. B. durch das Perchloration, gelang nicht, da das gewonnene Perchlorat sich als inaktiv erwies. — Es ist also eine Aktivierung nicht quartärer Ammoniumsalze in besonders günstigen Fällen möglich; damit ist nicht gesagt, daß 3-wertiger N in akt. Form erhalten wurde, die bisher übliche Unterscheidung zwischen quartären u. tertiären Salzen in bezug auf die Aktivierbarkeit ist aber nicht zutreffend. — Anscheinend stabilisiert die rechtsdrehende Säurekomponente den rechtsdrehenden N, während der linksdrehende N infolge der entgegengesetzten Schraubendrehung leicht der Racemisation verfällt.

Versuche. 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-äthylmethylamino-5-pyrazolon,  $C_{14}H_{19}ON_3$ , aus 4-Monomethylaminoantipyrin +  $C_2H_5J$  bei Siedetemp. u. 10%/ig. KOH; Krystalle aus Lg., F.  $92^\circ$ . — 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-methyläthylamino-5-pyrazolon-d-camphersulfonat,  $C_{24}H_{35}O_5N_3S$ , aus Camphersulfonsäure in wenig w. Essigester + Tertiärbasis im Vakuum bei ca.  $25^\circ$ ; Krystalle, aus Essigester, F.  $142-143^\circ$ . — 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-äthylmethylamino-5-pyrazolon-d-bromcampher- $\pi$ -sulfonat,  $C_{24}H_{31}O_3N_3BrS$ , aus der Tertiärbasis in verd. HCl u. Behandlung des trocknen Hydrochlorids in  $CH_3OH$  mit d-bromcamphersulfonsäurem Ag, Eindampfen im Vakuum bei  $25-30^\circ$ ; aus Essigester-Aceton, F.  $187-188^\circ$ . — Wurde aus Essigester + Aceton fraktioniert krystallisiert. — Perchlorat, aus A., F.  $189-191^\circ$ . — 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-benzylmethylamino-5-pyrazolon-d-camphersulfonat,  $C_{28}H_{35}O_5N_3S$ , aus Essigester, F.  $132-133^\circ$ . — Die fraktionierte Krystallisation aus Essigester führte zu 4 Fraktionen, die in wss. Lsg. polarisiert,  $[M]_D = +75,6^\circ$ ,  $+61,5^\circ$ ,  $+52,1^\circ$  u.  $+44,6^\circ$  ergaben; nach Abzug der Molekulardrehung für das d-Camphersulfonsäureion ergibt sich für die schwerlösliche Fraktion (I) ein  $[M]_D$  von  $24,4^\circ$  für das akt. Kation. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60 [1927]. 2325-34. Hann.-Münden, Forstl. Hochsch.)

BUSCH.

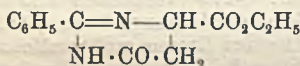
E. Miyamichi, Über die Anhydrierung des Palmitylglykokollsters. Während KARRER u. Mitarbeiter (C. 1925. I. 2228) die Anhydrierung der Acylglykokolläthylester zu Oxazolderivv. nur bei den niedrigeren Gliedern der Reihe (bis zum Capronyl-





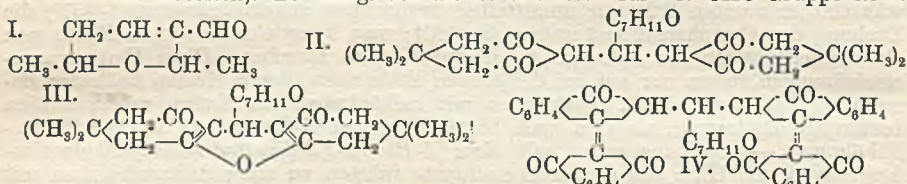
alkal., übelriechend, l. in A., A., Chlf. Kp.<sub>5</sub> 180—190° unter Zers. Wird von Säuren zum Ausgangsester hydrolysiert. *Pikrat*, gelbe Krystalle, F. 60°. (Journ. pharmac. Soc. Japan 1927. 116.)

**E. Miyamichi**, *Über Pyrimidinringschluß von acylierten Aminosäurederivaten*. (Vgl. C. 1927. I. 1471.) Läßt man auf das nach PAULY u. WEIR (Ber. Dtsch. chem. Ges. 43. 661 [1910]) dargestellte *Benzoylasparaginsäure-α-äthylester-β-amid*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·NH·CH(CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·CH<sub>2</sub>·CO·NH<sub>2</sub>, PCl<sub>5</sub> in Chlf. einwirken, so entsteht *2-Phenyl-6-oxo-tetrahydropyrimidin-4-carbonsäureäthylester*, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (nebenst.), Nadeln aus W., F. 132°, l. in h. W. (neutral), A., A., Chlf. Daraus mit NaOH die *freie Säure*, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Nadeln aus W., F. 159°.



l. in h. W., A., Chlf., wl. in Ä. (Journ. pharmac. Soc. Japan 1927. 116—17.) LB.

**Mircea V. Ionescu**, *Über das sogenannte Dimere des Crotonaldehyds*. (Vorl. Mitt.) Der von DELÉPINE entdeckte u. nach I. formulierte sogen. *dimere Crotonaldehyd* wird in etwas größerer Menge erhalten, wenn man — einer Beobachtung DELÉPINES folgend — vom Aldol ausgeht. I. kondensiert sich mit Dimethyldihydroresorcin zu einer Verb., welcher nur Formel II. zukommen kann. Denn dieselbe läßt sich erstens zum Hydroxanthenderiv. III. cyclisieren, u. zweitens können die Dimethyldihydroresorcinreste durch Biindonreste verdrängt werden unter Bldg. von IV. (vgl. dazu C. 1927. II. 69. 71 u. frühere Arbeiten). Die Bldg. von II. ist beweisend für die CHO-Gruppe in I.



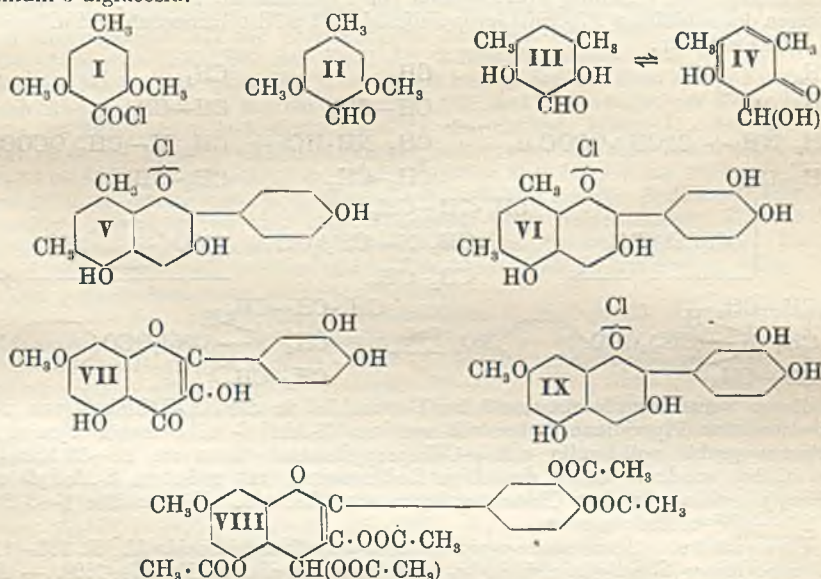
Versuche. *Dimerer Crotonaldehyd* (I.). Acetaldehyd mittels Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> aldehydieren, ausäthern, äth. Lsg. bis 70° abdest., Rückstand unter Rückfluß 30 Min. auf 135° erhitzen. Das Dimerer kann aus den Fraktionen 104—150° (730 mm) isoliert werden. — *Verb.* C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub> (II.). Lsg. von I. (Fraktion 104—106°) u. Dimethyldihydroresorcin in absol. A. mit etwas Piperidin versetzen, nach 3 Tagen abkühlen u. reiben, krystallin. Prod. mit W. auskochen. F. 190°, unl. in W., l. in wss. Alkalien. Aus h. NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Lsg. fällt das Na-Salz aus. Entfärbt KMnO<sub>4</sub>. — *Verb.* C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub> (III.). Aus II. in sd. A. + etwas Piperidin, in sd. Eg. oder in k. Eg. + konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Platten, nach Waschen mit A. oder Krystallisieren aus Bzl. F. 176°, unl. in Alkalien. — IV. entsteht aus II. u. Indandion in sd. A. + etwas Piperidin. Eigclb, wl. Lsg. in sd. alkoh. Lauge indigblau. (Bull. Soc. chim. France [4] 41 [1927]. 1314—18. Cluj, Univ.)

LINDENBAUM.

**Alexander Robertson und Robert Robinson**, *Eine Synthese von Pirylium-salzen des Anthocyanidintyps*. XIV. (XIII. vgl. IRVINE u. ROBINSON, C. 1928. I. 62.) Sämtliche Anthocyanine, welche sich vom Cyanidinchlorid (3,5,7,3',4'-Pentoxylavylumchlorid) ableiten, geben mit FeCl<sub>3</sub> eine starke Rk., u. infolgedessen ist ein Haften des Zuckerrestes in den 3'- u. 4'-Stellungen sehr unwahrscheinlich. Andererseits ist bekannt, daß die freie Hydroxylgruppierung (3,7,3',4'-) zu einer Alkalifarbrk. führt, welche prakt. der (3,5,7,3',4'-) Gruppierung gleichkommt, während die (5,7,3',4'-) Gruppierung einen anderen Effekt hervorruft. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich nun mit der Wrkg. der (3,5,7,3',4'-) Gruppierung, deren Kenntnis für die obige Schlußfolgerung von Wert ist. Das Experiment zeigt, daß die Gruppierung in ihrer Wrkg. zwischen (3,7,3',4') u. (5,7,3',4') liegt u. sich bindende Schlüsse aus den Farbrk. nicht ziehen lassen. Der zu der Synthese benötigte 2,6-Dioxybenzaldehyd bzw. seine Derivv. ließen sich nicht durch Red. nach ROSENMUND des 2,6-Dimethoxy-4-methylbenzoylchlorids (I), bzw. durch Red. des Iminochlorids des entsprechenden *p*-Toluidids nach SONN gewinnen. Die Red. des Nitrils führte zu dem gesuchten Aldehyd II, doch war die Ausbeute unbefriedigend. Es gelang aber durch GATTERMANN-Synthese, aus *m*-Xylorcin *m*-Xylorcytaldehyd (III) zu erhalten, der auf Grund seiner intensiv gelben



Farbe eventuell auch nach IV zu formulieren ist. Durch Kondensation mit  $\omega$ -4-Dimethoxyacetophenon oder  $\omega$ -Methoxyacetoveratron u. HCOOH entstanden die *Flavyliumsälze* V u. VI. Die Rkk. von V deuten an, daß das Pelargonin ein Pelargonidin-5-diglycosid u. Callistephin ein Pelargonidin-3-glucosid sind, obwohl die 7-Saccharid-konfiguration, wegen der problemat. Wrkg. der Methylgruppe, sich nicht vollkommen ausschließen läßt. Um ein Flavyliumsalm mit freien 3,5,3',4'-Hydroxylen zu erhalten, welches einem Cyanidin-7-glucosid näher verwandt ist, wurde das Flavonolrhamnetin (VII) zu *Rhamnetinidinchlorid* (IX) reduziert. Rhamnetin wurde acetyliert u. mit Zn u. sd. Acetanhydrid nach HERZIG reduziert. Das Reaktionsprod. (wahrscheinlich VIII enthaltend) wurde mit wss.-alkoh. HCl versieft. Die Farbbrk. mit Alkali des Rhamnetinidins liegen näher zum Cyanidin u. Cyanin, als zum Mekoocyanin. Vff. schließen hieraus, daß Mekoocyanin, Chrysanthenin, Asterin, Idacain, Keracyanin u. Prunicyanin Cyanidin-3-saccharide sind. Für das Cyanin spricht die Wahrscheinlichkeit für ein Cyanidin-5-diglycosid.



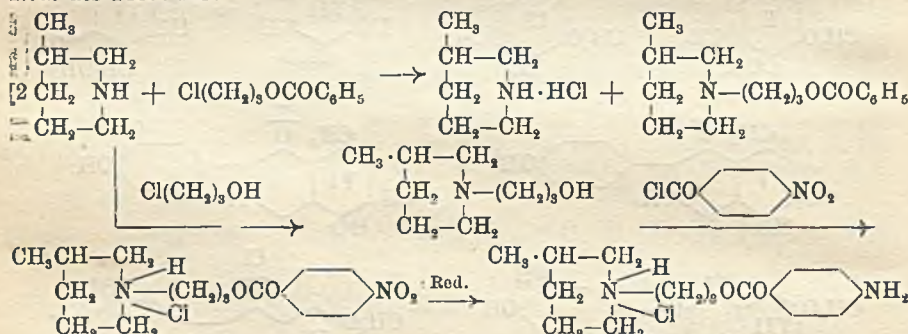
Versuche. Aus *p*-orsellinsäurem Ag u.  $\text{CH}_3\text{J}$  der Methyl ester, aus PAe., F. 93 bis 94°, Äthylester, F. 62°, mit Dimethylsulfat *p*-Orsellinsäuremethyl esterdimethyläther, F. 86°, freie Säure, F. 180—182° (Zers.). Aus *p*-Orcylaldehyd mit Dimethylsulfat 2,4-Dimethoxy-6-methylbenzaldehyd (*Orcylaldehyddimethyläther*), aus PAe., F. 64—65°.  $\text{PCl}_5$  u. *p*-Orsellinsäuremethyläther geben in  $\text{CCl}_4$  2,6-Dimethoxy-4-methylbenzoylchlorid (I), F. 84—85°. *p*-Toluidid,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}$ , aus Bzl. u. PAe., F. 168—169°. Hieraus in Bzl. mit  $\text{PCl}_5$  das *Iminochlorid*. Aus 2,6-Dimethoxy-4-methylbenzoylchlorid u.  $\text{NH}_3$  in Bzl. 2,6-Dimethoxy-4-methylbenzamid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ , aus Bzl., F. 199°, u. hieraus mit Thionylchlorid das *Nitril*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ , aus Bzl.-PAe., F. 138—139°. Aus dem Nitril in Chlf. mit einer äth. Lsg. von  $\text{SnCl}_2$  u. HCl 2,6-Dimethoxy-4-methylbenzaldehyd,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$  (II), aus PAe., F. 90—91°, *p*-Nitrophenylhydrazon. 4-Nitro-6-oxy-*m*-xylyl gibt diazotiert u. verköcht *m*-Xylorcin u. dieses mit HCN u. HCl in Ä. über das Aldiminhydrochlorid *m*-Xylorcyaldehyd,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$  (III), aus 40% A., F. 155—156°. Aus Salicylaldehyd u.  $\omega$ -4-Dimethoxyacetophenon in Ä. mit HCl 3,4'-Dimethoxyflavylumchlorid,  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{Cl}$ , aus 80% HCl rote Nadeln mit  $2\text{H}_2\text{O}$ , *Ferrichlorid*, F. 151—152°. Mit HJ in Phenol entmethyliert 3,4'-Dioxyflavylumchlorid,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{Cl}$ , aus 5—6% HCl rote Platten mit goldenem Reflex, enthält  $5\text{H}_2\text{O}$ , *Jodid*. *m*-Xyrcylaldehyd u.  $\omega$ -4-Dimethoxyacetophenon kondensieren sich in HCOOH-HCl zu 5-Oxy-3,4'-dimethoxy-6,8-dimethylflavylumchlorid,  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{Cl}$ , aus 80% HCl dunkelbraune, verfilzte Nadeln mit  $1\text{H}_2\text{O}$ . *Ferrichlorid*, aus Eg., F. 211—212°. Durch Entmethylierung hieraus 3,5,4'-Trioxy-6,8-dimethylflavylumchlorid,  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{Cl}$  (V), aus 80% HCl glitzernde violette Nadeln. Wie oben aus *m*-Xylorcyaldehyd u.  $\omega$ -Methoxyacetoveratron 5-Oxy-3,3',4'-trimethoxy-



6,8-dimethylflavyliumchlorid, rote verfilzte Nadeln, Ferrichlorid,  $C_{20}H_{23}O_6Cl_2Fe$ , aus Eg. rotbraune rhomb. Platten vom F. 200—203°. Hieraus mit HJ-Phenol 3,5,3',4'-Tetroxy-6,8-dimethylflavyliumchlorid,  $C_{17}H_{16}O_6Cl$  (VI), dunkelrote Nadeln mit  $1 H_2O$ , Jodid. Reines Rhamnetin liefert mit K-Acetat u. Acetanhydrid 2—3 Min. aufgekocht, mit Zn-Staub versetzt u. das Reaktionsprod. mit wss.-alkoh. HCl verkocht Rhamnetinidinchlorid,  $C_{16}H_{15}O_6Cl$  (IX), aus wss.-alkoh. HCl gelbrote Prismen mit  $2 H_2O$ , mit  $Na_2CO_3$  entstehen blaue Lsgg., blauer als Mekocyanin u. roter als Cyanidin, Cyanin oder Fisetinidin; dicke Schichten sind rotviolett. Mit  $FeCl_3$  in alkoh. Lsg. eine blaue, in wss. Lsg. eine violette Farbrk. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2196—2206. Manchester, Univ.)

TAUBE.

S. M. Mc Elvain, Piperidinderivate. IV. Substituierte Piperidinalkylbenzoate und *p*-Aminobenzoate. (III. vgl. C. 1927. II. 420.) Die Benzoate wurden durch Kondensation von substituierten Piperidinen mit Chloralkylbenzoaten gewonnen. Die *p*-Aminobenzoate stellt der Vf. durch Kondensation von Piperidin mit Trimethylenchlorhydrin, Acylieren des gebildeten Piperidinopropylalkohols mit *p*-Nitrobenzoylchlorid u. katalyt. Red. des Prod. her:



Bei diesen Verss. konnte ein deutlicher Unterschied in der Rk.-Fähigkeit von 2- u. 3-substituierten Piperidinen festgestellt werden. 3-Methyl- u. 3-Carbäthoxy-piperidin reagierten prakt. vollständig mit  $\gamma$ -Chlorpropylbenzoat, wenn sie 20—30 Min. auf  $100^\circ$  erhitzt wurden. Unter denselben Bedingungen trat zwischen 2-Methyl- oder 2-Propylpiperidin mit dem Chlorester kaum eine Rk. ein. Hier mußte 1—3 Stdn. auf  $125$ — $150^\circ$  erhitzt werden.

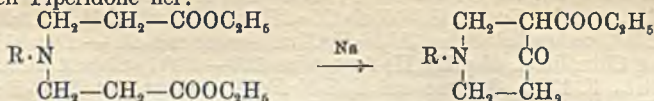
Versuche. Benzoesäure- $\gamma$ -piperidino-*n*-propylesterhydrochlorid, F. 186—188°. — Benzoesäure- $\gamma$ -[2-methylpiperidino]-*n*-propylesterhydrochlorid, F. 167—169°. — Benzoesäure- $\gamma$ -[2-*n*-propylpiperidino]-*n*-propylesterhydrochlorid, F. 184—186°. — Benzoesäure- $\gamma$ -[3-methylpiperidino]-*n*-propylesterhydrochlorid, F. 178—180°. — Benzoesäure- $\beta$ -[2-methylpiperidino]-äthylesterhydrochlorid, F. 134—136°. — Benzoesäure- $\gamma$ -[3-carbäthoxy-piperidino]-*n*-propylesterhydrochlorid, F. 161—163°. — *p*-Nitrobenzoesäure- $\gamma$ -piperidino-*n*-propylesterhydrochlorid, F. 201—203°. — *p*-Nitrobenzoesäure- $\gamma$ -[3-methylpiperidino]-*n*-propylesterhydrochlorid, F. 190—192°. — *p*-Nitrobenzoesäure- $\gamma$ -[3-carbäthoxy-piperidino]-*n*-propylesterhydrochlorid, F. 177—179°. — *p*-Aminobenzoensäure- $\gamma$ -piperidino-*n*-propylesterhydrochlorid, F. 214—216°. — *p*-Aminobenzoensäure- $\gamma$ -[3-methylpiperidino]-*n*-propylesterhydrochlorid, F. 158—160°. — *p*-Aminobenzoensäure- $\gamma$ -[3-carbäthoxy-piperidino]-*n*-propylesterhydrochlorid, F. 113—115°. — Die anästhet. Wrkg. dieser Verbb. wurde durch die Dauer der Anästhesie einer 2%ig. Lsg. auf die Kaninchenhornhaut bestimmt. Es ergab sich, daß die alkylsubstituierten Piperidinverbb. mit 3 Methylengruppen zwischen dem N u. der Benzoylgruppe als Anästhetika wirken, während die entsprechenden unsubstituierten u. carbäthoxysubstituierten Piperidinderivv. nicht wirksam sind. Die Toxizität der Verbb. wurde durch subcutane Injektion an weißen Mäusen u. intravenöse Injektion an weißen Ratten bestimmt. Im allgemeinen waren die substituierten Piperidinderivv. weniger tox. als die entsprechenden unsubstituierten Verbb. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2835 bis 2840.)

KINDSCHER.

J. R. Taylor und S. M. Mc Elvain, Piperidinderivate. V. Die Darstellung und Reduktion gewisser phenylsubstituierter 3-Carbäthoxy-4-piperidone. 1-Cyclohexyl- und 1-Phenyläthyl-3-carbäthoxy-4-piperidyl-*p*-aminobenzoat. (IV. vgl. vorst. Ref.) Zur



Darst. von 1-Aryl- u. 1-Arylalkylpiperidinverb. stellen die Vff. zunächst die entsprechenden Piperidone her:



u. reduzierten letztere Verb. katalyt. mit ADAMS Pt-Oxyd-Pt-Schwarz. Hierbei ergab sich, daß 15—20 Stdn. erforderlich waren, um die Ketongruppe soweit zu reduzieren, daß keine Färbung mit  $\text{FeCl}_3$  auftrat. Weiterhin war hierfür im allgemeinen ein Überschuß von 10—20% an Wasserstoff notwendig. Das 1-Phenylderiv. absorbierte in den ersten 3 Stdn. der Red. ca. 50% der theoret. Menge Wasserstoff, die zur Red. der Ketongruppe u. des Bzl.-Rings erforderlich war. Nach dieser anfänglichen raschen Absorption fiel dieses etwas ab, die Red. war aber nach 12—15 Stdn. vollständig. In welcher Reihenfolge die Ketongruppe u. der Bzl.-Ring reduziert werden, ist schwer zu entscheiden. Entweder werden sie gleichzeitig reduziert oder der Ring wird eher reduziert als die Ketongruppe. Das Red.-Prod. war 1-Cyclohexyl-3-carbäthoxy-4-oxypiperidin. Bei der Red. des 1-Benzylpiperidins trat anfänglich keine besonders rasche Absorption des Wasserstoffs auf, so daß der Ring u. die Ketongruppe gleichzeitig reduziert zu werden scheinen. Die Red. zum negativen  $\text{FeCl}_3$ -Test trat in ca. 24 Stdn. ein u. erforderte 65—75% der theoret. Menge H. Aus dem Red.-Prod. konnten keine kristallinen Verb. isoliert werden. Im Falle des 1-Phenyläthyl-3-carbäthoxy-4-piperidons wurde der negative Test für Ketone nach 10—12 Stdn. erreicht u. es waren etwa 20% Wasserstoffüberschuß für die Red. der Ketongruppe absorbiert. Dann wurde aber kein Wasserstoff mehr aufgenommen. Eine Red. des arom. Kerns trat bei dieser Verb. nicht in bemerkenswertem Umfange ein. Die Red.-Prod. der Piperidone wurden mit p-Nitrobenzoylchlorid acyliert u. diese Verb. zu den p-Aminobenzoaten katalyt. reduziert.

Versuche.  $\beta$ -Carbäthoxyäthylphenylamin,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$  (I). Darst. aus  $\beta$ -Brompropionsäureäthylester u. Anilin. Ausbeute 72—75%. Kp.<sub>2</sub> 133—135°;  $n_D^{20} = 1,5315$ ;  $d_{20}^{20} = 1,0709$ . Hydrochlorid, F. 98—99°. —  $\beta$ -Carbäthoxyäthylbenzylamin,  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$  (II). Analog vorst. Verb. (+  $\text{Ag}_2\text{O}$ ). Ausbeute 60—65%. Kp.<sub>2</sub> 132—134°;  $n_D^{20} = 1,5059$ ;  $d_{20}^{20} = 1,9126$ . Hydrochlorid, F. 147—149°. —  $\beta$ -Carbäthoxyäthylphenyläthylamin,  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$  (III). Analog vorst. Verb. Ausbeute 62—65%. Kp.<sub>2</sub> 145—147°;  $n_D^{20} = 1,5040$ ;  $d_{20}^{20} = 1,0098$ . Hydrochlorid, F. 161—163°. —  $\beta, \beta'$ -Dicarbäthoxydiäthylphenylamin,  $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$ . Aus  $\beta$ -Brompropionsäureäthylester u. I. Kp.<sub>2</sub> 182—184°;  $n_D^{20} = 1,5176$ ;  $d_{20}^{20} = 1,0948$ . —  $\beta, \beta'$ -Dicarbäthoxydiäthylbenzylamin,  $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}$ . Aus II analog vorst. Verb. (+  $\text{Ag}_2\text{O}$ ). Ausbeute 62—65%. Kp.<sub>2</sub> 181—182°;  $n_D^{20} = 1,4942$ ;  $d_{20}^{20} = 1,0598$ . —  $\beta, \beta'$ -Dicarbäthoxydiäthylphenyläthylamin. Aus III analog vorst. Verb. Ausbeute 50—52%. Kp.<sub>2</sub> 190—193°;  $n_D^{20} = 1,4990$ ;  $d_{20}^{20} = 1,0454$ . — 1-Phenyl-3-carbäthoxy-4-piperidonhydrochlorid,  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{NCl}$ . Ausbeute 70%. F. 144—145°. — 1-Benzyl-3-carbäthoxy-4-piperidonhydrochlorid,  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{NCl}$ . Ausbeute 50%; F. 170—172°. — 1-Phenyläthyl-3-carbäthoxy-4-piperidonhydrochlorid,  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{NCl}$ . Ausbeute 40%. F. 165—167°. — p-Nitrobenzoesäure-1-cyclohexyl-3-carbäthoxy-4-piperidylesterhydrochlorid,  $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{O}_6\text{N}_2\text{Cl}$ . Durch Acylieren des Red.-Prod. des 1-Phenylpiperidons. F. 188 bis 190°. — p-Nitrobenzoesäure-1-phenyläthyl-3-carbäthoxy-4-piperidylesterhydrochlorid,  $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{O}_6\text{N}_2\text{Cl}$ . Darst. analog vorst. Verb. F. 195—197°. — p-Aminobenzoensäure-1-cyclohexyl-3-carbäthoxy-4-piperidylesterdihydrochlorid,  $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$ . Durch katalyt. Red. der entsprechenden Nitroverb. F. 220—222°. — p-Aminobenzoensäure-1-phenyläthyl-3-carbäthoxy-4-piperidylesterdihydrochlorid,  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$ . Darst. analog vorst. Verb. F. 215—218°. — Die anästhet. Wrkg. mit 1% ig. Lsg. (pH 5) u. die Toxizität der p-Aminobenzoate wurde in der früher beschriebenen Weise geprüft. Es ergab sich, daß das 1-Cyclohexylderiv. etwas wirksamer, das 1-Phenyläthylderiv. über 2 × wirksamer als Cocain ist. Die Toxizität des 1-Cyclohexylderiv. ist etwas größer, diejenige des 1-Phenyläthylderiv. etwa  $\frac{1}{5}$  derjenigen des Cocains. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2862—69. Madison, Wisconsin, Univ.)

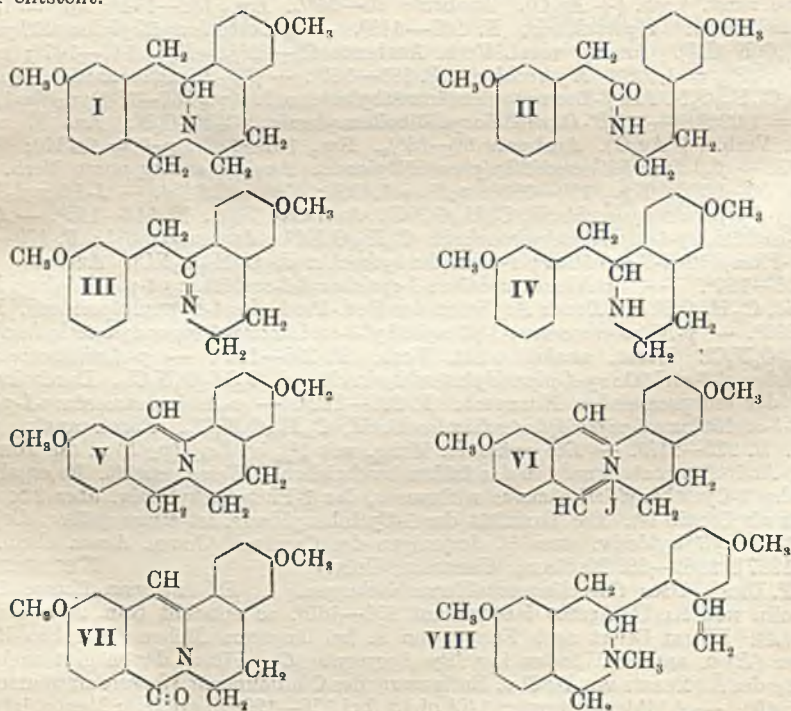
KINDSCHER.

T. Ukai, Über Chinolinquecksilberverbindungen. I. Erhitzt man überschüssiges Chinolin mit  $\text{Hg(II)-Acetat}$  5 Stdn. auf 150—160°, so entsteht beim Abkühlen ein Nd. (A). Filtrat liefert nach Zusatz von A. bei längerem Stehen amorphes Bodenkörper (B) u. an den Wänden kugelige Aggregate (C). Filtrat davon gibt nach Verjagung des A., Zusatz von  $\text{NaCl}$  u. Entfernung des C hinolinsmit Wasserdampf amorphes Prod. (D). — A bildet sich unter 140° nicht, bei 170—195° in größerer Menge, ist meist



unl. u. schm. nicht bei 260°. Stimmt nach Waschen mit Ä. auf  $C_9H_8N(HgO \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . Liefert mit Br ein Prod. von F. ca. 60°. — *B* ist mit *A* ident. — *C* bildet Schuppen aus W., F. 222°, von der Zus.  $C_9H_8N(HgO \cdot CO \cdot CH_3)$ . Gibt mit HCl krystallin. Pulver von F. 268—270°, wahrscheinlich  $C_9H_8N \cdot HgCl$  u. isomer mit *D*. — *D* erhält man am besten aus 74 g Chinolin u. 43 g Hg(II)-Acetat bei 150—160° (5 Stdn.). Ausbeute 11 g. Nadeln aus Bzl., F. 179°. Stimmt auf  $C_9H_8N \cdot HgCl$ . Liefert mit Br 3-Bromchinolin (Kp. 302°). Dieses wurde wegen geringer Abweichungen von den Literaturangaben nach SKRAUP synthetisiert. Hydrochlorid,  $C_9H_8NBr \cdot HCl + 2H_2O$ , F. 79—80°, wasserfrei 170°. Chloroplatinat,  $(C_9H_8NBr)_2PtCl_6 + 2H_2O$ , rotgelbe Krystalle, F. 230° (Zers.). Chloroaurat, wasserfrei, F. 241—242°, zers. Bichromat, orangefot, krystallin., F. 159 bis 160°. (Journ. pharmac. Soc. Japan 1927. 119—20.) LINDENBAUM.

Satyendra Nath Chakravarti, Robert Downs Haworth und William Henry Perkin jr., *Synthetische Versuche in der Isochinolinreihe*. VII. Eine Synthese von 3,11-Dimethoxyprotoberberinumsalzen. (VI. vgl. C. 1926. I. 2797.) Die Synthese des 3,11-Dimethoxytetrahydroprotoberberins (I) gelingt auf folgendem Wege:  $\beta$ , $m$ -Methoxyphenyläthylamin kondensiert sich mit  $m$ -Methoxyphenylessigsäure zu  $m$ -Methoxyphenylaceto- $\beta$ , $m$ -methoxyphenyläthylamid (II) u. dieses gibt mit  $POCl_3$  eine Base, wahrscheinlich 6-Methoxy-1-(3'-methoxybenzyl)3,4-dihydroisochinolin (III), welche sich mit  $Zn-H_2SO_4$  zu 6-Methoxy-1-(3'-methoxybenzyl)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (IV) reduzieren läßt. Der Ringschluß läßt sich durch Umsetzung des Formylderiv. mit  $POCl_3$  erreichen, es resultiert 3,11-Dimethoxydihydroprotoberberin (V). Die Annahme, daß bei den Ringschlüssen  $II \rightarrow III$  u.  $IV \rightarrow V$  diese in  $p$ -Stellung zu den Methoxygruppen stattfinden, ermangelt zur Zeit noch eines strengen Beweises. V läßt sich mit  $Zn-H_2SO_4$  zu I reduzieren; I entsteht auch aus IV mit Formaldehyd. Die Oxydation von I mit  $J_2$  in alkoh. Lsg. liefert 3,11-Dimethoxyprotoberberiniodid (VI), welches mit KOH zersetzt 3,11-Dimethoxyoxyprotoberberin (VII) neben V gibt. 3,11-Dimethoxytetrahydroprotoberberiniodmethylat existiert in einer  $\alpha$ - u. einer  $\beta$ -Form, ebenso die Chlormethylate. Ersteres gibt mit alkoh. KOH Anhydromethyl-3,11-dimethoxytetrahydroprotoberberin B (VIII), welches auch durch Umsetzen des Iodmethylates mit  $Ag_2O$  zu dem Methylhydroxyd u. Verdampfen der wss. Lsg. unter stark vermindertem Druck entsteht.

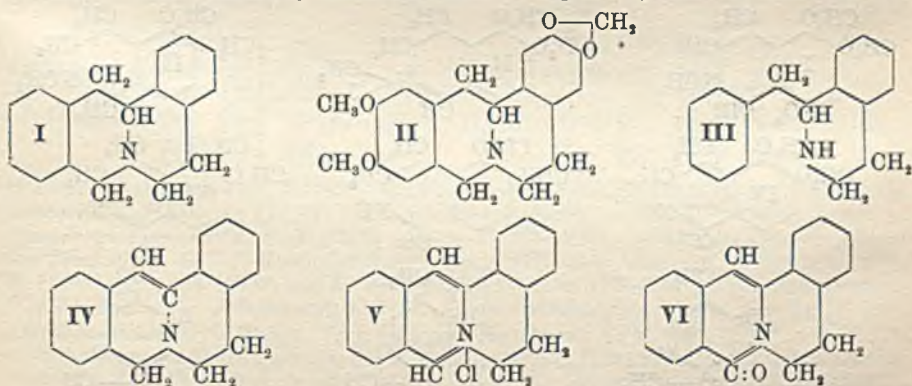




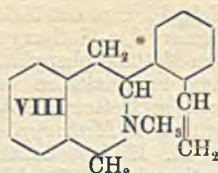
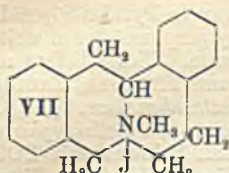
Versuche. *m*-Methoxybenzaldehyd liefert mit Malonsäure in Pyridin-Piperidin erhitzt *m*-Methoxyzimtsäure, diese reduziert  $\beta$ ,*m*-Methoxyphenylpropionsäure u. weiter nach HELFER (C. 1924. II. 2481)  $\beta$ ,*m*-Methoxyphenyläthylamin. Dieses liefert mit *m*-Methoxyphenyllessigsäure (nach einem modifizierten Verf. von PSCHORR, LIEBIGS Ann. 391. 41; C. 1912. II. 1278 hergestellt; *m*-Methoxyphenylbrenztraubensäure,  $C_{10}H_{10}O_4$ , aus Eg. F. 150°) 3 Stdn. auf 180° erhitzt *m*-Methoxyphenylaceto- $\beta$ ,*m*-methoxyphenyläthylamid (II), nicht krystallisierendes Öl. Hieraus durch 2-std. Erhitzen mit  $POCl_3$  auf dem Wasserbad 6-Methoxy-1-(3'-methoxybenzyl)-3,4-dihydroisochinolin (III), Pikrat,  $C_{24}H_{22}O_9N_4$ , aus Eg. F. 155°. Aus III durch Red. mit  $Zn-H_2SO_4$  6-Methoxy-1-(3'-methoxybenzyl)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (IV), Hydrochlorid,  $C_{18}H_{22}O_2NCl$ , aus HCl F. 192° (Zers.), Sulfat, Pikrat,  $C_{24}H_{24}O_9N$ , aus Eg. F. 148°. IV gibt in benzol. Lsg. mit  $HCOOH$  behandelt ein *N*-Formylderiv. u. dieses in Toluol mit  $POCl_3$  zum Sieden erhitzt 3,11-Dimethoxydihydroprotoberberin,  $C_{19}H_{19}O_5N$  (V), aus A. oder Bzl. F. 130°, wl. in A., ll. in Chlf. u. Bzl., Hydrochlorid, aus HCl mit 4  $H_2O$ , Hydrojodid, Pikrat, aus Eg. F. 232°. Aus V durch Red. mit  $Zn-H_2SO_4$  3,11-Dimethoxytetrahydroprotoberberin,  $C_{19}H_{21}O_2N$  (I), aus A. oder Bzl. gekerbte Prismen vom F. 111°, ll. in Chlf., Methylalkohol u. A., Hydrochlorid, Rosetten, F. 199°, Hydrojodid, F. 205°, Pikrat, aus Eg. oder A. gelbe Nadeln vom F. 139—140° (Zers.). I gibt in A. mit  $J_2$  bei Ggw. von Na-Acetat oxydiert 3,11-Dimethoxyprotoberberiniumjodid, mit  $SO_2$  das Jodid,  $C_{19}H_{18}O_2NJ$  (VI), aus W. hellgelbe Nadeln vom F. 242°, Chlorid, aus verd. HCl mit 3  $H_2O$  F. 200° (Zers.), Pikrat, aus Eg. lange gelbe Nadeln F. 238°. Aus dem Chlorid mit sd. wss. KOH 3,11-Dimethoxyoxyprotoberberin,  $C_{19}H_{17}O_3N$  (VII), aus verd. Eg. farblose Nadeln vom F. 143°. Aus I u.  $CH_3J$  das 3,11-Dimethoxytetrahydroprotoberberin- $\beta$ -jodmethylat,  $C_{20}H_{21}O_2NJ$ , aus W. farblose Prismen vom F. 245° (Zers.). u. das  $\alpha$ -Jodmethylat, aus W. F. 224° (Zers.). Aus den Jodmethylaten mit  $AgCl$  das  $\beta$ -Chlormethylat,  $C_{20}H_{24}O_2NCl$  aus A.-A. F. 245° (Zers.) u. das  $\alpha$ -Chlormethylat, nicht krystallisierendes Öl. Das Gemisch der Chlormethylate liefert mit 25% Methylalkohol. KOH 2 Stdn. zum Sieden erhitzt Anhydromethyl-3,11-dimethoxytetrahydroprotoberberin B (VIII) nicht krystallisierendes Öl. Hydrochlorid,  $C_{20}H_{24}O_2NCl$ , aus W. kleine Nadeln vom F. 236° (Zers.); mit Benzopersäure konnte keine krystallin. Verb. isoliert werden. Wird die Zers. der Chlor- oder Jodmethylate mit Silberhydroxyd vorgenommen, so entsteht neben VIII 3,11-Dimethoxytetrahydroprotoberberinmethylcarbonat,  $C_{21}H_{25}O_5N$ , F. 216° (Journ. chem. Soc., London 1927. 2265—74.)

TAUBE.

Satyendra Nath Chakravarti, Robert Downs Haworth und William Henry Perkin jr., Synthetische Versuche in der Isochinolinreihe. VIII. Eine Synthese von Protoberberiniumsalzen. (VII. vgl. vorst. Ref.) Phenylaceto- $\beta$ -phenyläthylamid, aus Phenyllessigsäure u.  $\beta$ -Phenyläthylamin, wurde mit  $P_2O_5$  in 1-Benzyl-3,4-dihydroisochinolin übergeführt u. dieses mit  $Zn-H_2SO_4$  zu 1-Benzyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (III) reduziert. Der Übergang von dieser Verb. zu I war mit großen Schwierigkeiten verbunden, offenbar hatten in früheren, ähnlichen Fällen (vgl. Tetrahydro-*w*-berberin II) die Methylendioxy- bzw. Methoxygruppen diese Ringschlüsse wesentlich erleichtert. Unter bestimmten Bedingungen gab das *N*-Formylderiv. mit  $POCl_3$  in 10% Ausbeute Dihydroprotoberberin (IV) u. dieses konnte mit  $Zn-HCl$  zu Tetrahydroprotoberberin (I) reduziert werden. Durch Oxydation von I in alkoh. Lsg. mit  $J_2$  konnte Protoberberinium-







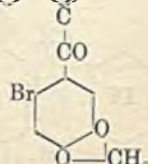
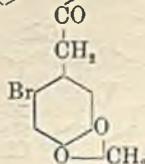
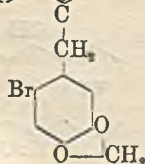
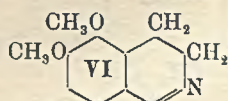
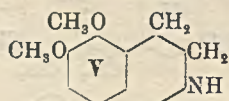
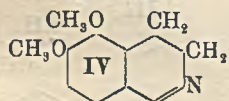
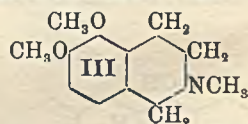
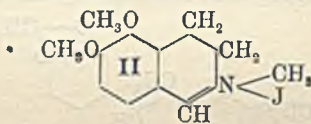
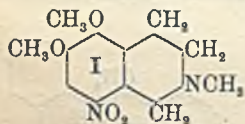
jodid gewonnen werden, welches mit  $\text{AgCl}$  das Chlorid V lieferte. Die für das analoge Berberiniumchlorid charakterist. gelbe Farbe war bei V ganz bedeutend abgeschwächt.  $\text{KOH}$  reagierte wie üblich unter Bldg. von *Oxyprotoberberin* (VI). Das aus der Base

mit  $\text{CH}_3\text{J}$  leicht zugängliche *Tetrahydroprotoberberinjodmethylat* (VII) ließ sich glatt in die  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Formen spalten u. gab mit alkoh.  $\text{KOH}$  *Anhydromethyltetrahydroprotoberberin* (VIII).

Versuche. Phenylaceto- $\beta$ -phenyläthylamid bildet in Xylol gel. u. mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  15 Min. gekocht 1-Benzyl-3,4-dihydroisochinolin, nicht krystallisierendes Öl, Sulfat,  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , F. 216°. Durch Red. mit  $\text{Zn-H}_2\text{SO}_4$  1-Benzyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (III), Sulfat,  $(\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ , 5  $\text{H}_2\text{O}$ , F. 191° (Zers.): III gibt mit  $\text{HCOOH}$  3 Stdn. im Ölbad auf 200—205° erhitzt u. das Reaktionsprod. in Toluol mit  $\text{POCl}_3$  1½ Stdn. gekocht, mit PAe. gefällt u. mit  $\text{Zn-HCl}$  reduziert *Tetrahydroprotoberberin*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}$  (I), aus A. F. 85°, ll. in organ. Lösungsm., Hydrochlorid,  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NCl}$ , F. 232°, Hydrojodid, Pikrat, F. 151°. III liefert in sd. A. mit J bei Ggw. von Na-Acetat ein Perjodid u. dieses mit  $\text{SO}_2$  *Protoberberiniumjodid*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{NJ}$ , F. 232° (Zers.), u. mit  $\text{AgCl}$  das Chlorid (V), aus W. Nadeln mit 4  $\text{H}_2\text{O}$ , Pikrat, aus Eg., F. 192—193°. Aus Protoberberiniumchlorid u. wss.  $\text{KOH}$  auf dem Wasserbad *Oxyprotoberberin*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ON}$  (VI), aus Eg. mit wenig W. gefällt, Nadeln vom F. 102°. I gibt mit  $\text{CH}_3\text{J}$  erhitzt *Tetrahydroprotoberberin- $\beta$ -jodmethylat*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{NJ}$  (VII), aus W., F. 230—232° (Zers.), u.  $\alpha$ -Jodmethylat, aus A., F. 212°. Das durch  $\text{AgCl}$  zugängliche *Chlormethylat* scheidet sich aus W. als Sirup ab. VII bildet mit 10% methylalkoh.  $\text{KOH}$  3 Stdn. erhitzt *Anhydromethyltetrahydroprotoberberin* (VIII), Hydrochlorid,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{NCl}$ , aus W. kleine Prismen vom F. 234—235° (Zers.). Dieselbe Base entsteht bei der Behandlung des Jodmethylats mit  $\text{Ag}_2\text{O}$ , als Nebenprod. bildet sich das *Methylhydroxyd* von I. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2275—81. Oxford, DYSON PERRINS Lab. u. Newcastle Univ.)

TAUBE.

Robert Downs Haworth, 5,6-Dimethoxy-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin und einige Derivate. (Vgl. vorst. Ref.) Die vorliegende Arbeit wurde unternommen, um festzustellen, ob die Einführung einer Nitrogruppe in den Benzolkern eines 2-Methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolinderiv. die 1-Methylengruppe stark aktiviert. Zu diesem Zwecke mußte die Synthese des 8-Nitro-5,6-dimethoxy-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolins (I) durchgeführt werden. 2,3-Dimethoxyzimtsäure gab mit Na-Amalgam reduziert  $\beta$ -2,3-Dimethoxyphenylpropionsäure, deren Amid mit  $\text{NaOCl}$  behandelt,  $\beta$ -2,3-Dimethoxyphenyläthylamin gab. Das *N-Formylderiv.* hiervon lieferte mit  $\text{POCl}_3$  5,6-Dimethoxy-3,4-dihydroisochinolin, dessen Jodmethylat II sich mit  $\text{Zn-H}_2\text{SO}_4$  zu 5,6-Dimethoxy-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (III) reduzieren ließ. Die Nitrierung in Eg. führte schließlich zu I, jedoch kondensierte sich die Nitroverb. nicht mit Piperonal oder Veratrumaldehyd bei Ggw. von Piperidin oder methylalkoh.  $\text{KOH}$ , eine Aktivierung der Methylengruppe fand also nicht statt. Ferner wurde 6'-Brom-

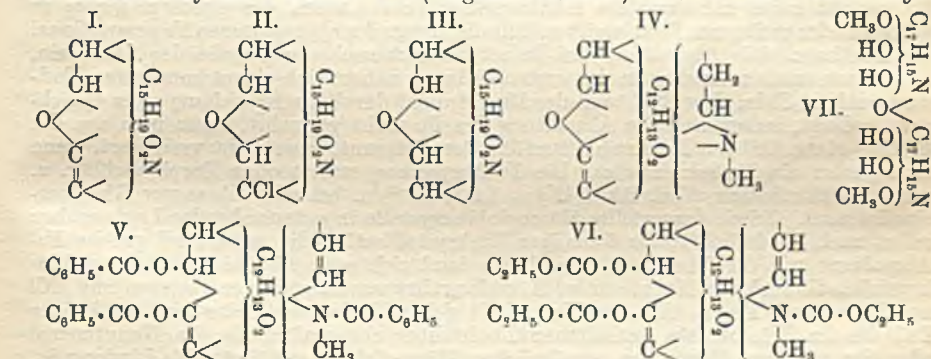




5,6-dimethoxy-3',4'-methylendioxy-1-benzyl-3,4-dihydroisochinolin (IV) aus 3',4'-Methylendioxy-6'-bromphenylacetato- $\beta$ -2,3-dimethoxyphenyläthylamid (V) hergestellt; die Verb. wird durch Luftsaurestoff zu 6'-Brom-5,6-dimethoxy-3',4'-methylendioxy-1-benzyl-3,4-dihydroisochinolin (VI) oxydiert.

Versuche. Aus  $\beta$ -2,3-Dimethoxyphenylpropionsäure mit Thionylehlorid u. Eintragen des Chlorids in Ammoniak das Amid,  $C_{11}H_{15}O_3N$ , aus Bzl., F. 99—100°. Das Amid gibt, mit wss. NaOCl geschüttelt,  $\beta$ -2,3-Dimethoxyphenyläthylamin,  $C_{10}H_{14}O_2N$ , Kp.<sub>70</sub> 190°, Hydrochlorid, Pikrat, aus A., F. 174—176°. Das Amin gibt mit HCOOH ein N-Formylderiv. u. dieses reagiert mit POCl<sub>3</sub> in Toluol zu 5,6-Dimethoxy-3,4-dihydroisochinolin, nicht krystallisierendes Öl, Jodmethylat,  $C_{12}H_{16}O_2NJ$  (II), aus Methylalkohol mit A. gefällt, F. 174—175°. Die Red. von II in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Zn gibt 5,6-Dimethoxy-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (III), nicht krystallisierendes Öl, Hydrochlorid, Hydrojodid,  $C_{12}H_{18}O_2NJ$ , aus A. Nadeln vom F. 201° (Zers.). Die Tetrahydrobase gibt, in Eg. mit HNO<sub>3</sub> bei Ggw. von Harnstoff nitriert, 8-Nitro-5,6-dimethoxy-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin,  $C_{12}H_{16}O_4N_2$  (I), aus verd. Methylalkohol farblose Prismen vom F. 104—105°. Äquimolekulare Mengen von  $\beta$ -2,3-Dimethoxyphenyläthylamin u. 6-Bromhomopiperonylsäure geben 1½ Stde. auf 180° erhitzt 6'-Brom-3',4'-methylendioxyphenylacetato- $\beta$ -2,3-dimethoxyphenyläthylamid,  $C_{19}H_{20}O_6NBr$  (V), aus A., F. 131°, u. hieraus mit POCl<sub>3</sub> in Toluol 6'-Brom-5,6-dimethoxy-3',4'-methylendioxy-1-benzyl-3,4-dihydroisochinolin,  $C_{18}H_{18}O_4NBr$  (IV), aus A. rhombische Platten vom F. 134—135°. Alkoh. Lsgg. der Base oxydieren sich an der Luft zu 6'-Brom-5,6-dimethoxy-3',4'-methylendioxy-1-benzyl-3,4-dihydroisochinolin,  $C_{18}H_{16}O_4NBr$  (VI), aus A. Warzen vom F. 168°, mit Acetanhydrid erwärmt, intensiv grüne Färbung. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2281—84. Newcastle, Univ. of Durham.) TAUBE.

H. Kondo und K. Yano, Über die Alkaloide von *Cissampelos insularis*, Makino. I. XV. Mitt. über die Alkaloide von *Sinomenium*- und *Cocculuser*arten von H. Kondo. (XIV. vgl. KONDO u. NARITA, C. 1927. II. 264.) Aus den Wurzeln genannter, in SüdJapan wild wachsender Pflanze wurden 2 Alkaloide isoliert: 1. F. 160°, II. in absol. Ä. F. 240°, wl. in absol. Ä. Ersteres,  $C_{19}H_{21}O_3N$ , *Insularin* genannt, ist hellgelb, amorph, gibt keine krystallisierten Salze.  $[\alpha]_D^{25} = +27,95^\circ$ . Jodmethylat,  $C_{20}H_{24}O_3NJ + H_2O$ , Schuppen, Zers. bei 300°. Der N ist tertiär u. trägt 1 CH<sub>3</sub>. Ferner sind 2 OCH<sub>3</sub> vorhanden. Das 3. O-Atom ist ätherartig gebunden. Nach WIJS ist eine, aber schwer hydrierbare Doppelbindung feststellbar. — Mit PCl<sub>5</sub> liefert *Insularin* (aufgelöst nach I.) bei mehrstd. Erhitzen *Chlorhydroinsularin*,  $C_{19}H_{23}O_3NCl$  (II.), Zers. bei 150°. Daraus mit Na u. A. *Hydroinsularin*,  $C_{19}H_{23}O_3N$  (III.), F. 135°,  $[\alpha]_D^{10} = +3,47^\circ$ . — Benzoesäureanhydrid führt *Insularin* (aufgelöst nach IV.) bei 160° über in *Tribenzoyl-*



*insularin*,  $C_{40}H_{35}O_7N$  (V.), F. 165°. Analog erhält man mit Cl·CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> *Tricarboäthoxyinsularin*,  $C_{28}H_{35}O_{10}N$  (VI.), F. 185°,  $[\alpha]_D^{18} = +58,55^\circ$ . — Mit HBr liefert *Insularin* *Anhydrotrioxyinsularin*,  $C_{36}H_{40}O_7N_2$  (VII.), F. 200—226°. — HOFMANN'SCHER Abbau des *Insularins*: Das Jodmethylat liefert mit AgOH oder Alkali: 1.  $\alpha$ -*Insularimethin*, F. 115°,  $[\alpha]_D^{18} = +110,6^\circ$ , l. in Ä. Jodmethylat, Zers. bei 199—200°. 2.  $\beta$ -*Insularimethin*, F. 185°, unsl. in Ä. Jodmethylat, F. 112°. Beide Jodmethylate werden von AgOH oder Alkali gespalten in  $N(CH_3)_3$  u. Verb.  $C_{18}H_{16}O_3$ , Nadeln aus Ä., F. 208°,  $[\alpha]_D^{18} = +73,37^\circ$ . — Oxydation der Verb.  $C_{18}H_{16}O_3$  mit KMnO<sub>4</sub> in Aceton führt zunächst zu den neutralen Verbb. A, F. 131°, l. in Ä., u. B, F. 115°, unsl. in Ä. Bei weiterer Oxydation liefert A



Säure  $C_{17}H_{10}O_7$ , Zers. bei  $115^\circ$ , l. in Ä., inakt., u. Säure  $C_{17}H_{16}O_8$ , F.  $240^\circ$ , unl. in Ä. B liefert Säure  $C_{16}H_{14}O_8$ , Zers. bei  $300^\circ$ , l. in Ä. — Säure  $C_{17}H_{16}O_7$  geht mit  $Cl \cdot CO_2C_2H_5$  in Verb.  $C_{20}H_{18}O_8$ , Zers. bei  $180^\circ$ , mit Acetanhydrid in eine lactonartige Verb., Zers. bei  $70^\circ$ , über u. ist daher wahrscheinlich aufzulösen nach  $C_{14}H_7(OH)_2(OCH_3)_2(>O)(CO_2H)$ . — Insularin ist offenbar ein N-Methyltetrahydroisochininderiv. (Journ. pharmac. Soc. Japan 1927. 107—10.)

LINDENBAUM.

**H. Hérissé** und **R. Boivin**, Die Darstellung des Sinigrins (myronsaures Kalium, Sinigrin). Darst. des reinen Sinigrins geschah nach folgendem Verf.: Erhitzen von schwarzem Senfmehl mit einem Gemisch von 1 Teil W. u. 3 Teilen Aceton, nach dem Erkalten filtrieren, zum Teil abdampfen u. Trennung der zurückbleibenden wss. Fl. von dem darin enthaltenen Öl. Zerstörung der Saccharose durch alkoh. Gärung nach Zusatz von frischer Bäckerhefe. Nach 2—3 Tagen Neutralisieren der Fl. durch Erhitzen mit  $CaCO_3$  auf dem Wasserbad, Filtrieren u. Konzentrieren bis zur Sirupkonsistenz. Sodann 24-std. Erhitzen des erhaltenen Extrakts mit A. am Rückflußkühler, Filtrieren u. eindampfen. Wiederholung der Behandlung des Rückstandes mit A. 6- oder 7-mal. Das so erhaltene krystallin. Glucosid ist fast völlig rein. Ausbeute 11—12 g/kg Senfmehl, jedoch kann diese noch durch geeignete Behandlung der alkoh. Krystallisationsfl. erhöht werden.  $[\alpha]_D$  in  $82-83\%$ ig. A. =  $-17,42$ . (Journ. Pharmac. Chim. [8] 6 [1927]. 337—39.)

L. JOSEPHY.

**H. Hérissé** und **R. Boivin**, Die chemische Natur des schwefelhaltigen Glucosids von *Alliaria officinalis* D. C. Dasselbe Verf. wie für Senfmehl (vgl. vorst. Ref.) wurde zur Extraktion des schwefelhaltigen Glucosids aus den Samen von *Alliaria officinalis* angewendet. Das erhaltene Prod. nach Umkrystallisieren aus  $80\%$ ig. A. war farblos u. hatte  $[\alpha]_D = -17,56^\circ$  (Sinigrin =  $-17,42^\circ$ ). Vff. schließen daraus, daß das Schwefelglucosid in *Alliaria* ebenfalls Sinigrin (Sinigrin) ist. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 6 [1927]. 385—87.)

L. JOSEPHY.

**Georg Barkan**, Eisenstudien. II. Mitt. Über das leicht abspaltbare Bluteisen und sein Verhältnis zum Hämoglobin. (I. vgl. C. 1926. I. 965.) Die früher (l. c.) im Ultrafiltrat einer schwach sauren Blutlg. als  $Fe(SCN)_3$  nachgewiesene Menge ionisiertes Fe ließ sich auch mit Hilfe der Berlinerblau-Rk. feststellen. Im Rinderblut findet man mit großer Regelmäßigkeit etwa  $0,3 \times 10^{-7}$  Mol. Fe pro 1 ccm der 10-fachen Blutverdünnung; das sind etwa 17 mg leicht abspaltbares Fe im Liter unverdünnten Blutes. Die Werte für Gänseblut sind ungefähr gleich, für Pferde- u. Hundblut etwas höher, bei Menschen u. Kaninchen etwas niedriger. Werte unter etwa 8 mg im Liter wurden bis jetzt nicht beobachtet. Beim gleichen unbeeinflussten Individuum zeigt sich auffallende Konstanz. Zwischen dem Hämoglobingeh. u. der Menge leicht abspaltbarem Fe besteht keine zahlenmäßige Abhängigkeit. Bei Unters. des gleichen Blutes in größerer oder geringerer Verd. steigt u. fällt die Menge des abgespaltenen Fe proportional der Blutkonz. Die Abspaltung des Fe setzt sofort nach der Zugabe der Säure ein, zeigt einen raschen Anstieg in den ersten Stdn. u. nähert sich einem konstanten Endwert nach 24 Stdn. Der Stillstand der Rk. ist nicht durch die Erreichung eines Gleichgew. bedingt, indem sich die Abspaltung des Fe nicht vermehrt, wenn man aus der Blutlg. einen Teil des Fe durch Ultrafiltration abtrennt, bzw. nicht verringert, wenn man vorher ein Fe-Salz zusetzt. Die Fe-Abspaltung erfolgt ohne Porphyrinbildg. u. verläuft bei schwach alkal. Rk. ( $[H^+] = 1,8 \times 10^{-8}$ ) u. bei schwach saurer Rk. übereinstimmend. Frisch dargestellte Hämoglobinkristalle in entsprechender Lsg. ergaben selbst nach wiederholter, bis 5-maliger Umkrystallisation die annähernd gleiche Fe-Abspaltung wie die Blut-Lsgg. Porphyrin fand sich auch hier nicht. Hämoglobinkristalle, die mehrere Monate unter A. aufbewahrt waren, spalteten dagegen mit HCl nur Spuren von Fe ab. Aus den Verss. läßt sich schließen: entweder wird ein kleiner Teil des im Hämoglobin enthaltenen Fe leichter abgespalten als die Hauptmenge oder der größeren Menge des gewöhnlichen Hämoglobins mit fester Fe-Bindung ist eine kleine wechselnde Menge mit lockerer Fe-Bindung beigemischt. Gegen beide Annahmen spricht das Fehlen der Porphyrin-Bldg. u. der Umstand, daß die Abspaltung des Fe sowohl bei schwach saurer wie schwach alkal. Rk. in gleicher Weise stattfindet. Vf. glaubt daher eher, daß das in den Blutkörperchen befindliche Hämoglobin geringe Mengen einer anderen Fe-haltigen Verb. adsorbiert enthält, aus der bei den angewandten Behandlungsmethoden das Fe abgespalten wird. (Ztschr. physiol. Chem. 171 [1927]. 179—93.)

GUGGENHEIM.

**Georg Barkan**, Eisenstudien. III. Mitt. Die Verteilung des leicht abspaltbaren Eisens zwischen Blutkörperchen und Plasma und sein Verhalten unter experimentellen



*Bedingungen.* (II. vgl. vorst. Ref.) Vom leicht abspaltbaren Blut-Fe entfällt der weitaus größte Teil auf die Blutkörperchen. Seine Menge, berechnet auf deren Trockensubstanz, entspricht in der Größenordnung dem Nichthämoglobin-Fe anderer tier. Zellen. Eine Anreicherung von Fe an den Blutkörperchen in vitro gelang nicht. Die hämoglobinfrei gewaschenen Erythrocytenstromata (Zelltrümmer nach ELLINGER) enthalten ihr gesamtes Fe in leicht abspaltbarer Form; es beträgt nur Bruchteile des in den unversehrten Blutkörperchen vorhandenen, genügt aber, um die Verbrennung von organ. Material an den Zelltrümmern zu ermöglichen. Plasma u. Serum enthalten regelmäßig kleine Mengen Fe, etwa  $\frac{1}{250}$  des im Blute vorhandenen Hämoglobin-Fe. Beim Stehenlassen ungerinnbar gemachten Blutes erfolgt durch Übertritt aus den Blutkörperchen eine allmähliche Zunahme des Plasma-Fe. Im Stadium der Anämisierung u. der Blutregeneration zeigt sich die Zunahme der Blutkörperchenatmung weitgehend unabhängig vom Geh. an leicht abspaltbarem Fe u. dieses unabhängig vom Hämoglobingeh. Verfütterung hoher Fe-Dosen scheint nur auf besonders niedrige Fe-Werte von Einfluß zu sein, indem es solche zur Norm hebt. Das gesamte leicht abspaltbare Blut-Fe wird als zum Komplex des „Transport-Fe“ gehörig angesehen. Über den Mechanismus des Fe-Transportes wird auf Grund der Verss. eine hypothet. Vorstellung entwickelt, wonach das leicht abspaltbare Blut-Fe sowohl den Fe-Transport in der Blutfl., wie auch die O-Übertragung in den Blutzellen vermittelt. (Ztschr. physiol. Chem. 171 [1927]. 194—221. Frankfurt a. M., Univ.) GUGGENHEIM.

**Svedberg** und **J. B. Nichols**, *Anwendung des Ölturbinentyps einer Ultrazentrifuge beim Studium des Stabilitätsbereichs von Kohlenoxydhämoglobin.* (Vgl. C. 1926. I. 2721. II. 614.) Vff. benutzten für ihre Verss. eine Ultrazentrifuge von 42 000 Touren pro Minute, die eine Zentrifugalkraft des 104 000-fachen des Gewichts lieferte. Die Best. des Einflusses der  $p_H$  auf die Diffusionskonst., des Mol.-Gew. u. spezif. Sedimentationsgeschwindigkeit von Kohlenoxydhämoglobin wurden im  $p_H$ -Bereich 5,4—10,2 durchgeführt. Die Diffusionskonst. u. die Sedimentationsgeschwindigkeit sind normal, bzw. 0,071 ccm pro Tag u.  $5,46 \times 10^{-13}$  cm/sek. bei 30° im  $p_H$ -Bereich 6,0—7,56; auch das Mol.-Gew. ist normal, wenigstens von  $p_H$  6,0—9,05. Bei  $p_H$  9,05 scheint das Hämoglobinmol. eine monomol. Wasserschicht auf der Oberfläche festzuhalten. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2920—34. Upsala, Schweden, Univ.) KINDSCHER.

**St. Goldschmidt**, *Zur Konstitution der Proteine.* III. Mitt. (II. vgl. C. 1927. II. 91.) Nach Richtigstellung eines Fehlers in der kurvenmäßigen Darst. der früheren Mitt. (C. 1927. II. 92), ergibt sich, daß das Carbonyldiglycylglycin mit Hypobromit reagiert u. somit eine Ausnahme darstellt von der allgemeinen Regel zum Unterschied von anderen offenen Verbb., welche die -NH-CO-Gruppe in einer offenen Kette enthalten. (Ztschr. physiol. Chem. 170 [1927]. 183—85.) GUGGENHEIM.

**S. P. L. Sørensen**, *Untersuchungen über die Proteine.* XI. **M. Mächeboeuf**, **Margrethe Sørensen** und **S. P. L. Sørensen**, *Über den Phosphorgehalt und die Löslichkeit des Eialbumins.* (Vgl. C. 1927. I. 1684.) Zweck der Arbeit ist zunächst festzustellen, ob die P-haltigen Substanzen des Eialbumins Verunreinigungen sind oder ob P einen integrierenden Bestandteil der Moll. oder des Molekelkomplexes des Eialbumins bildet. Weiterhin soll aufgeklärt werden, ob die Löslichkeit des Eialbumins unter gegebenen Bedingungen konstant u. unabhängig von dem P-Geh. des betreffenden Präparats ist. — Vff. führen außer der Best. des „koagulierbaren P“ (vgl. M. SØRENSEN, C. 1925. II. 1546) die Best. des „durch A. fällbaren P“ ein. (a—5 ccm Proteinlsg. werden mit 5 ccm eines Gemischs gleicher Voll. 1-n. Na-Acetatlg., 1-n. Essigsäure u. gesätt.  $Na_2SO_4$ - $K_2SO_4$ -Lsg. versetzt, bei Eialbumin mit 3 a, bei Serumproteinen mit 4 a ccm A. bei gewöhnlicher Temp. gefällt; am nächsten Tag wird auf dem sd. W.-Bad erhitzt, die Fl. 5 Min. am Kp. gehalten, filtriert, mit h. A., h. W., wieder mit h. A. u. h. W. gewaschen u. der Nd. wie bei der Best. des „koagulierbaren P“ weiterbehandelt.) Bei den Serumproteinen werden nur 2—3% des hitzekoagulierbaren P durch A. gefällt; der größte Teil der P-haltigen Bestandteile des Serums scheint daher nur ziemlich schwach gebunden zu sein. Durch Behandlung des Serums mit Ä. bei 0° wird nur ein Teil des koagulierbaren P entfernt. Dagegen läßt sich nach dem Verf. von HARDY u. GARDINER (Journ. Physiol. 40. 68 [1910]) durch Fällung des Serums mit A. bei -4°, Filtrieren, Waschen mit A. u. Ä. u. Extraktion mit Ä. im Soxhlet fast der gesamte koagulierbare P eliminieren, ohne daß die Proteine ihre charakterist. Eigg. verlieren. So gereinigstes Serumalbumin u. Euglobulin haben annähernd dieselbe Löslichkeit wie die entsprechenden P-haltigen Substanzen. Vff. schließen, daß die P-haltigen Bestandteile der in der üblichen Weise erhaltenen Serumproteine als Verun-



reinigung zu betrachten sind, die mit den charakterist. Eigg. der Proteine in keiner Beziehung stehen u. deren Löslichkeit u. Fallbarkeit nicht wesentlich beeinflussen.

Frisch hergestelltes, gut gereinigtes krystallisiertes Eialbumin hat einen annähernd konstanten P-Geh. (0,111—0,123% = 7,1—7,9 mg P pro g Albumin-N); eine Differenz zwischen „Gesamt-P“ u. „koagulierbarem“ oder „durch A. fallbaren P“ ließ sich nicht beobachten. Bei Eialbumin scheint also eine P-haltige Substanz als integrierender Bestandteil vorzuliegen. Da der gefundene Mittelwert von 7,5 g P pro g Albumin-N merklich höher ist als der P-Geh. (5,8 mg pro g Albumin-N), der sich bei Annahme von 1 Atom P, 380 Atomen N in der Eialbuminmol. u. einem Mol.-Gew. von 34 000 ergibt, haben Vff. auf verschiedene Weise versucht, den P-Geh. des Eialbumins herabzusetzen, ohne daß letzteres seine Krystallisationsfähigkeit verliert. Die Prodd. der fraktionierten Krystallisation des Eialbumins bei verschiedener  $p_H$  unterschieden sich nicht im P-Geh. Durch 24-std. Behandlung mit  $NH_3$  ( $p_H$  ca. 9,7) bei gewöhnlicher Temp., Neutralisation u. Krystallisation des Eialbumins nahm der P-Geh. nicht ab. Fällung mit A. bei  $-10^{\circ}$  u. Waschen mit A. u. Ä. führte zur Denaturierung; P-haltige Substanzen wurden dabei nicht extrahiert. Bei der Elektrolyse nach PAULI mit 2 Kolloidmembranen zeigte das in das Anodenabteil übergegangene Eialbumin einen etwas höheren, das in der Mittelzelle verbliebene einen etwas niedrigeren P-Geh. als das Ausgangsmaterial. Aus jahrelang im Eisschrank aufbewahrten Lsgg. von dialysiertem Eialbumin hatte sich ein Teil des Eialbumins in denaturiertem Zustande abgeschieden; der übrige, gut krystallisierende Teil wies einen unter dem n. liegenden P-Geh. (4,7—6,7 mg P pro g Albumin-N) auf. Der P-haltige Komplex läßt sich also nur schwer aus der Eialbuminmol. entfernen. — Die Löslichkeit des Eialbumins in konz.  $(NH_4)_2SO_4$ -Lsgg. hängt sehr stark von der  $p_H$  ab; auch die Proteinkonz. ist von Einfluß (vgl. SØRENSEN u. HÖYRUP, C. 1918. II. 825). Vff. deuten letztere Tatsache jetzt als eine Fraktionierung des Eialbumins. Eine solche Fraktionierung ist möglich, weil die Eialbuminmol. aus einer gewissen Anzahl in ziemlich schwacher Weise vereiniger Komplexe besteht, die sich soweit ähneln, daß einer durch den anderen ersetzbar ist, ohne daß dadurch die Krystallisationsfähigkeit verloren geht; bei fraktionierter Krystallisation scheidet sich zuerst diejenige Verb. der Komplexe ab, die das am schwersten l. Prod. liefert. Ein Verf. zur Best. der Löslichkeit von Eialbumin bei  $p_H$  4,90 u. konstanter Albuminkonz. wird genau beschrieben. Wenn die Best. unter den von Vff. gewählten Bedingungen erfolgt, besteht zwischen der Löslichkeit  $s$  (g Eihydrat in 100 g Mutterlauge) eines n. Eialbumins in ziemlich konz.  $(NH_4)_2SO_4$ -Lsgg., dem  $(NH_4)_2SO_4$ -Geh.  $S$  (g pro 100 g Mutterlauge) u.  $p_{aH}$  die Beziehung:  $\log s = -0,22 S + 5,41 + 1,7 (p_{aH} - 4,90)$ . Mit Hilfe dieser Gleichung werden 2 für  $p_{aH} = 4,90$  gültige Standardkurven,  $\log s - S$  bzw.  $s - S$ , für n-Eialbumin festgelegt. Vergleich der bei verschiedenen Eialbuminpräparaten unter den gleichen Bedingungen gefundenen Löslichkeiten mit den Standardkurven läßt erkennen, ob die Löslichkeit des Präparats n. ist oder nicht. Ein durch 4 Krystallisationen gereinigtes Eialbumin ließ sich durch fraktionierte Fällung mit  $(NH_4)_2SO_4$  in Fraktionen von gleichem P-Geh. aber verschiedener Löslichkeit zerlegen; die 1. Fraktion hatte die n. Löslichkeit, die 2., aus dem Filtrat erhaltene, eine etwas höhere u. die 3., der Menge nach sehr geringe Fraktion eine deutlich höhere Löslichkeit. Die bei der Elektrodialyse nach PAULI gewonnenen Fraktionen mit verschiedenem P-Geh. besaßen die gleiche, n. Löslichkeit. Bei sehr langer Elektrodialyse, wobei nicht nur das Albumin der inneren Fl. sondern schließlich auch dasjenige der Anodenfl. verhältnismäßig arm an P war, wurden dagegen Fraktionen erhalten, deren Löslichkeit um so höher über der n. lag, je geringer der P-Geh. war. Das gleiche zeigte sich bei den durch Elektrodialyse gewonnenen Fraktionen alter Eialbuminproben. Der bei der Elektrolyse stets beobachtete geringe Nd. bestand nicht aus denaturiertem Globulin, sondern aus denaturiertem Albumin mit n. P-Geh. Eialbuminlsgg., die jahrelang bei Ggw. von Toluol im Eisschrank gestanden hatten, gaben stets leichter l. Prodd., u. zwar schien bei alten dialysierten Eialbuminlsgg. die Löslichkeit mit abnehmendem P-Geh. zu steigen. In der  $(NH_4)_2SO_4$ -Mutterlauge aufbewahrtes krystallisiertes Eialbumin besaß bei n. P-Geh. höhere Löslichkeit. Vff. schließen, daß die Löslichkeit des in ziemlich konz.  $(NH_4)_2SO_4$ -Lsgg. krystallisierten Eialbumins unter gegebenen Bedingungen u. für frisch hergestellte u. in der üblichen Weise gereinigte Präparate als konstant anzusehen ist. Zwischen dem P-Geh. u. der Löslichkeit scheint kein deutlicher Zusammenhang zu bestehen. Allerdings liegt die Löslichkeit aller Prodd. mit weniger als ca. 6 mg P pro g N über der n. u. zwar um so mehr, je geringer der P-Geh. ist. Dies erklärt sich



leicht unter obiger Annahme, daß die Eialbuminmol. n. Weise 5,8 mg P pro N enthält. — Das hohe Drehungsvermögen der Albuminpräparate von HEWITT (C. 1927. II. 2746) beruht möglicherweise auf beginnender Denaturierung. (Ann. Acad. Scient. Fennicae. Seria A. [KOMPPA-Festschrift] 29. Nr. 19. 54 Seiten. Sep. Compt. rend. Lab. Carlsberg 16 [1927]. Nr. 12. 1—53.) KRÜGER.

**J. Kapfhammer** und **R. Eck**, *l-Oxyprolin und l-Prolin. Ihre Darstellung aus Eiweiß mit Hilfe der Reineckesäure*. Läßt man Casein u. Gelatine bei schwach alkal. Rk. mit Cyanamid stehen, so findet man in der Argininfraktion neben Arginin nicht die erwartete  $\alpha$ -Amino- $\varepsilon$ -guanidocapronsäure, deren Bldg. aus Lysin möglich wäre. In Hydrolysaten von Gelatine, denen das Arginin als Flavianat entzogen wurde, lassen sich *l-Oxyprolin* u. *l-Prolin* als kristallisierte Reineckat-Verbb. niederschlagen. Die Methode eignet sich zur präparativen, jedoch nicht zur quantitativen Gewinnung von Prolin u. Oxyprolin. Aus 200 g Handelsgelatine mit 14% N erhält man ca. 14 g *l-Oxyprolin* u. ca. 8 g *l-Prolin*. Zur Überführung der Reineckate in freies Prolin u. Oxyprolin wird aus deren wss. Lsgg. die Reineckesäure mit  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  oder am besten mit einem Cu'-Salz (dargestellt durch Einleiten von  $\text{SO}_2$  in eine Suspension des Reineckates in einer wss.  $\text{CuSO}_4$ -Lsg.) als schwerl. Metallverb. abgeschieden. Im Filtrat finden sich die freien Aminosäuren neben geringen Mengen von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HSCN}$  u. Cr, die von einer Zers. des Reineckates herrühren. Die  $\text{HSCN}$  läßt sich mit  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  leicht entfernen, das Ag u. Cu mit  $\text{H}_2\text{S}$ , die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. das Cr mit Baryt. Behandelt man das nach dem Eindampfen erhaltene Gemisch von *l-Prolin* u. *l-Oxyprolin* mit A., so hinterbleibt reines *l-Oxyprolin*, während *l-Prolin* mit etwas Oxyprolin in Lsg. geht. Die Reindarst. des *l-Prolins* gelang durch Fällen mit  $\text{CdCl}_2$  in alkoh. Lsg. Pikrolonsäure u. Imidazoldicarbonsaure geben weder mit *l-Prolin* noch mit *l-Oxyprolin* schwerl. Verbb. Dagegen liefern beide gut kristallisierende Pikrate. Sowohl *l-Prolin* wie *l-Oxyprolin* geben in schwefelsaurer Lsg. mit Phosphorwolframsäure Ndd., jedoch keine quantitative Abscheidung. — *l-Prolin*,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$  läßt sich in alkoh. Lsg. mit n. NaOH gegen Phenolphthalein quantitativ titrieren.  $[\alpha]_D^{20}$  in wss. Lsg. = -84,9°, in alkal. wss. Lsg. = -95,24°, in 20%/ig. HCl = -54,46°. Absol. A. gibt bei 19° 1,5%/ig. Lsgg. Aus h. n-Propyl- u. n-Butylalkohol läßt sich *l-Prolin* gut umkristallisieren. CdCl<sub>2</sub>-Verb.  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Prismen aus A. In W. u. Eg. ll., in A. u.  $\text{CH}_3\text{OH}$  fast unl., in Aceton, Chlf., Bzl., PAe. unl. Pikrat  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_4$ . Nadeln aus A. F. 152—154°. Reineckat  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{S}_4\text{Cr}$ . Nadeln, rechtwinklig abgestumpfte Prismen aus W. F. 199° unter Zers. ll. in Aceton, A., swl. in Essigester, unl. in Eg., Bzl., PAe., Ä., Chlf. *p-Toluolsulfo-l-prolin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{NS}$ , aus der alkal. Lsg. beim Ansäuern erst ölig, dann rosettenförmige schwach doppelbrechende Krystalle. F. 130—133°. ll. in A., Aceton, Chlf., Eg., wl. in Ä., swl. in W. u. Bzl., unl. in PAe. *Prolinearbonsaures Ca* nach SIEGFRIED u. NEUMANN. Der Quotient  $\text{CO}_2 : \text{N} = 1 : 1,02$ . *2,4-Dinitrophenylprolin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_3$ , aus Prolin u. 1-Chlor-2-dinitrobenzol bei Ggw. von  $\text{NaHCO}_3$ . 6-seitige schwach doppelbrechende Tafeln aus Eg. + W. F. 136°. Sil. in A., Chlf., Aceton, unl. in Bzl. — *l-Oxyprolin*,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ . In wss. alkoh. Lsg. mit NaOH gegen Phenolphthalein quantitativ titrierbar.  $[\alpha]_D^{20}$  in wss. Lsg. = -80,60°. Alkoh. Lsgg. von *l-Prolin* lösen *l-Oxyprolin* u. zwar konz. Lsgg. mehr als verd. Chlorhydrat,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$ . Zers. oberhalb 190°. Sil. in W., wl. in A., in Eg. u. Essigester swl. Pikrat,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_4$ . Büschelförmige Nadeln aus W. F. 188°. ll. in W., wl. in A., Aceton, Eg., Essigester, unl. in Ä., PAe., Chlf., Bzl. Reineckat,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{S}_4\text{Cr}$ .  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_7\text{S}_4\text{Cr} \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_7\text{O}_4\text{S}_4\text{Cr}_2$ . Aus wss. Lsg. Aggregate aus rechteckigen Tafeln. Bei 20° l. sich 1,13 g in 100 g W. F. 248° unter Zers. ll. in A. u. Aceton, wl. in Essigester, unl. in Eg., Bzl., PAe., Ä., Chlf. *l-Oxyprolinearbonsaures Ca*, Quotient  $\text{CO}_2 : \text{N} = 1 : 1,02$ . — Mit Dinitrochlorbenzol konnte keine Verb. erhalten werden. — *Reinecke-Salz*  $[(\text{SCN})_2\text{Cr}(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{NH}_4$ . Zur Darst. werden 200 g  $\text{NH}_4\text{CNS}$  geschmolzen u. mit 34 g  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  versetzt. Nach dem Erkalten wird die zerriebene Masse mit 150 cm<sup>3</sup> k. W. ausgelaugt, der Rückstand in 400 ccm W. bei 50° gel., worauf bei 0° das Reineckesalz auskristallisiert. Ausbeute 15 g. (Ztschr. physiol. Chem. 170 [1927]. 294—312. Leipzig, Univ.) Gv.

**Harry D. Baernstein**, *Leitfähigkeitsmethode und Proteolyse. I. Versuche mit Pepton*. Bei der pept. Verdauung von Eieralbumin nimmt die elektr. Leitfähigkeit bei  $\text{pH} > 3$  zu, bei  $\text{pH} < 3$  ab. Das Leitfähigkeitsminimum wurde bei etwa  $\text{pH} = 1,3$  gefunden, ohne daß jedoch diese [H] das  $\text{pH}$ -Optimum für die pept. Verdauung ist. Die Zunahme der Leitfähigkeit wird mit der Dissoziation der Aminosäuren erklärt, die Abnahme als abhängig von der Menge des Amino-N u. der verfügbaren HCl an-



gesehen. (Journ. biol. Chemistry 74 [1927]. 351—62. Madison, Lab. of Physiol. Chem., Univ. of Wisconsin.)

LOHMANN.

**A. Fodor und R. Schoenfeld**, *Vergleichende Versuche über die Spaltung von Seidenpepton und Dipeptide durch sogenannte Glykokolleluate*. Die optimale ( $H^+$ ) für die hydrolyt. Fähigkeit des sogenannten Glykokolleluates (FODOR u. SCHOENFELD, C. 1927. I. 460) liegt sowohl für Seidenpepton Hoechst wie auch *Glycyl-dl-leucin* bei  $pH$  8, das Optimum für Hefetrypsin bei  $pH$  7 (GRASSMANN u. HAAG, C. 1927. II. 1153). Die Spaltungsintensitäten sind beim Pepton u. beim Dipeptid verschieden. Die Unterschiede zeigen sich schon gegenüber den gewöhnlichen Hefemacerationssäften, welche die 1,7%ig. Lsg. des Peptons mit der 5-fach größeren Anfangsgeschwindigkeit spalten als eine 2%ig. Dipeptidlg. Auch bei dl-Leucylglycin verläuft die Spaltung langsamer. Vff. schließen daraus, daß die Anwesenheit des Glykokolls im Glykokolleluat die Spaltung des Dipeptids stärker hemmt als diejenige des Seidenpeptons. Während ein Zusatz von Glykokoll u. Leucin die Spaltung von Glycylleucin durch Macerate kaum beeinflußt, die Spaltung von Seidenpepton sogar fördert, wird die Spaltung des Peptons durch Glykokolleluat merklich gehemmt, wenn man die Glykokollkonz. von 1 auf 2% erhöht. Unter gleichen Umständen wird die Spaltung des Dipeptids vollständig gehemmt. Noch empfindlicher ist das *Glycylglycin*, das durch Glykokolleluat überhaupt nicht gespalten werden kann. Das unterschiedliche Verh. des Glykokolleluates gegenüber den verschiedenen Substraten erklärt sich durch die Annahme, daß die Peptonmoleküle die an das Glykokoll verankerte zymophat. Substanz rascher zu dislozieren vermögen als einfache Peptide. Adsorbiert man die zymophat. Substanz aus der Glykokoll-Lsg. mit Kaolin, so vermischt sich an dem Kaolin-Absorbat die verschiedenen Diskrepanzen. Das Verhältnis von 4:1 verwandelt sich in 3:1. Das Verhältnis der Spaltungsgeschwindigkeit variiert also je nach der Natur des Trägers der zymophat. Substanz. Durch vorsichtige partielle Adsorption aus saurer Lsg. gelingt es im Glykokolleluat mittels Kaolin die Peptidspaltung sehr stark, in einzelnen Fällen bis 0 herabzudrücken, während die Peptonspaltung weniger stark zurückgeht. Dieses Verh. beruht jedoch nicht auf einer Trennung zweier verschiedener Fermente, sondern auf dem Umstand, daß sich die partielle Adsorption an der ohnehin schwachen u. gegenüber dem Glykokolldipeptid empfindlichen Spaltung stärker auswirkt als gegenüber der Peptonspaltung. In ähnlicher Weise kann Chlf. das Spaltungsvermögen des Glykokolleluates fraktioniert aufheben, indem partielle Ausflockung die Dipeptidspaltung, vollständige Ausflockung die Peptonspaltung sistiert. Die Ausflockungen geben die Rkk. des Eiweißes. Aufbewahrung des Eluates bei niedriger Temp. erhöht die Aktivität gegenüber Pepton u. Dipeptid gleichsinnig, so daß das Verhältnis der beiden Aktivitäten unverändert 1,27 bleibt. Auch der fördernde Einfluß der Chloride zeigt einen symbaden Verlauf. Mit Seidenpepton Hoechst ausgeführte kryoskop. Bestst. ergaben ein Mol.-Gew. von 232, was für das Vorwalten von Dipeptiden spricht. (Journ. physiol. Chem. 170 [1927]. 231—46. Jerusalem, Hebräische Univ.) GU.

**A. Kossel und W. Staudt**, *Die Gewinnung eines Argininpeptids aus Clupein*. Unterwirft man *Clupein* der prothabierten Hydrolyse — 11—36 Tage — mit 70 Vol.-%  $H_2SO_4$  bei 37°, so kann man nach der Entfernung der  $H_2SO_4$  mit Baryt mit Hilfe der Flaviansäure eine Fraktion mit 100% Arginin-N fallen, wahrscheinlich *Arginylarginin*, mit wenig freiem Arginin verunreinigt. Das zuerst abgeschiedene Flavianat wird aus 4%ig.  $H_2SO_4$  als gelbes kristallines Pulver ohne scharfen F. erhalten. Nach Zerlegung des Flavianates mit 33%ig.  $H_2SO_4$  gewinnt man die freie Base durch Eindampfen als lackartige M. Geschmack bitter, leimartig. 15% des N sind nach VAN SLYKE bestimmbar, nach Hydrolyse 25%. Biuretrk. rötlich  $[\alpha]_D = +29,8^\circ$ . Mol.-Gew. 304,2. Pikrinsäurerk. schwach +. Pikrat ölig, Pikrolonat erstarrt allmählich.  $Cu(NO_3)_2$  u.  $AgNO_3$ -Doppelsalz amorph. Die Clupeinbase ist nicht ident. mit dem von E. FISCHER u. SUZUKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 4173 [1905]) u. von EDLEBACHER u. BONEM (C. 1925. II. 1605) aus Argininmethylester dargestellten peptidartigen Prod. Dieses zeigt die Formolzahl 13,3 u. 14,01 u. den VAN SLYKE-Wert 13,15 bzw. 13,44. Diese N-Werte bleiben nach 20—32-std. Hydrolyse mit 25%ig.  $H_2SO_4$  unverändert. Argininflavianat konnte nach der Hydrolyse nicht abgeschieden werden. Das Pikrolonat, rotgelbes Pulver, sintert bei 225° u. zers. sich bei 251—252°, das Pikrat verfärbte sich bei 200° unter Sintern u. zers. sich gegen 218°. Die opt. Drehung betrug vor u. nach der Hydrolyse  $[\alpha]_D = +20,13^\circ$ . Biuretprobe negativ, Pikrinsäureprobe stark positiv. *Arginincarbonat* zeigte  $[\alpha]_D = +40,49^\circ$ . (Ztschr. physiol. Chem. 170 [1927]. 91—105. Heidelberg, Univ.)

GUGGENHEIM.



**A. Fodor und Chasava Epstein**, *Über den Abbau der Gelatine durch Essigsäureanhydrid*. Bei der Behandlung lufttrockener Gelatine mit sd.  $\text{CH}_3(\text{CO})_2\text{O}$  erhält man etwa 60% des Ausgangsmaterials in Form eines acetylfreien Prod. Zur Fraktionierung des Rk.-Prod. wird das  $\text{CH}_3(\text{CO})_2\text{O}$  abdestilliert, der Rückstand mit A. u. Chlf. extrahiert u. die Auszüge mit A. bzw. Pae. fraktioniert gefällt. Die Charakterisierung der einzelnen Ndd. erfolgte durch Best. der opt. Drehung. Die in A. leichter l. Anteile, körnig-krystallin. Körper, zeigen ein  $[\alpha]_D$  von  $-78$  bis  $-88,9^\circ$ . Zus. u. Molckulargröße entsprechen einem tetramolekularen *Oxypropylalanin* ( $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ )<sub>4</sub>. Ninhydrin-Rk. negativ, kein l. Cu-Salz, kein Amino-N. Beim Erhitzen auf  $100^\circ$  erfolgt Abspaltung von 1—3 Moll. W., wahrscheinlich unter Bldg. von anhydrid. Formen. Die in A. wl. Fraktion zeigt ein  $[\alpha]_D$  von  $-101,4^\circ$  u. stimmte analyt. mit 4 (1 Mol. Oxypropylalanin + 3 Moll. Oxypropylglycin)  $-3\text{H}_2\text{O}$ . Unter den Hydrolyseprodd. wurde Oxyprolin nachgewiesen. Bei der Titration mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH wird der größere Teil sofort verbraucht, was auf das Vorhandensein titrierbarer Carboxylgruppen u. auf die Abwesenheit von Diketopiperazinen deutet. Die aus der alkal. Lsg. wiedergewonnenen Prodd. besitzen die ursprüngliche Drehung. Überschüssige Lauge wirkt dagegen depolymerisierend u. racemisierend, teilweise auch hydrolyt. Nach den aus den Bestst. des Mol.-Gew., des Gesamt-N u. des Amino-N errechneten Werten scheinen bei der Hydrolyse von elf Moll. des Hydrolysates 5 Moll. in je 20 Moll. Oxyprolin + Alanin zu zerfallen, während 6 Moll. unverändert bleiben. Zur Darst. dieser Verhältnisse werden im Original provisor. Konst.-Formeln entwickelt, welche auf der Anschauung beruhen, daß sich in der Gelatine u. in anderen Proteinsubstanzen die Dipeptide zu Polymerisaten vereinigen, welche eine chem. Einheit darstellen. Ein Multiplum dieser Polymerisate, worunter sich chem. differente befinden können, würde dann assoziativ zu kolloiden Micellen führen, die sich ihrerseits zu höheren kolloiden Aggregaten vereinigen können. Andererseits bestünde die Wirkungsweise der proteolyt. Fermente in einer Desaggregation, Desassoziatioin u. Depolymerisation u. schließlich in einer Hydrolyse zu Aminosäuren. (Ztschr. physiol. Chem. 171 [1927]. 222—41. Jerusalem, Hebräische Univ.) GU.

**R. Garzuly**, Organometalle. Stuttgart: F. Enke 1927. (II, 110 S.)  $4^\circ$ . Sonderausg. aus d. Sammlg. chem. u. chem.-techn. Vorträge. Bd. 29. H. 10/12.

**Maurice Laboureur**, Initiation à la chimie organique; cours donnés très rapidement sous une forme simple et imagée et précise les méthodes de préparation et de synthèse des corps organiques. Paris et Liège: Ch. Béranger 1927. (126 S.)  $8^\circ$ .

**Julius Schwyzer**, Die Fabrikation der Alkaloide. Berlin: J. Springer 1927. (IV, 123 S.) gr.  $8^\circ$ . M. 10.50; Lw. M. 12.—.

## E. Biochemie.

**A. Sartory, R. Sartory und J. Meyer**, *Die Wirkung des Radiums auf die morphologische und biologische Konstitution der ausgewachsenen vegetabilischen Zelle*. (Vgl. C. 1927. II. 584.) Bestrahlungsverss. mit Zellen von *Tradescantia virginia*, *Scilla bifolia*, *Saccharomyces cerevisiae* u. *Aspergillus fumigatus* ergaben folgendes: Im ersten Stadium Verminderung der Zellpermeabilität, Aufblähen der Zellwand, Vermehrung der Vakuolen u. Auftreten von Fetteilchen. In diesem Stadium wurde bei *Aspergillus* sexuelles Fortpflanzungsvermögen erreicht. Bei stärkerer Bestrahlung zeigt sich im zweiten Stadium Vermehrung der Permeabilität der Zellmembran, Dehydrierung, Flockenbildg. des Plasmas u. Veränderung des Zellkerns durch Aussendung von Fäden in das Protoplasma u. Zusammenballen der Chromatinkörper. Die Kennzeichen des ersten Stadiums verschwinden später, so daß die Zellen sich wieder n. entwickeln. (Bull. Sciences pharmacol. 34 [1927]. 553—64.) L. JOSEPHY.

**C. Ciaccio**, *Die Lipide als wesentliche Bestandteile der Zelle [Histolipoide]*. II. Mitt. Verteilung der Histolipoide in den morphologischen Bestandteilen der Zelle. (I. vgl. C. 1927. I. 298.) Boll. d. soc. di biol. sperim. 1 [1926]. 144—46; Ber. ges. Physiol. 39 [1927]. 30—31. Messina, Univ. Ref. CLARA.) HAMBURGER.

**C. V. Taylor und D. M. Whitaker**, *Potentiometrische Bestimmungen im Protoplasma und Zellsaft von Nitella*. Beschreibung einer nicht polarisierbaren Pt-Mikroelektrode, die sich in einer Art Quarzmikropipette befindet. Messungen am Protoplasma von *Nitella* ergaben ein Potential von  $+93$  bis  $+30$  MV, das wohl nicht auf die  $[\text{H}^+]$ , sondern auf das Oxydo-Reduktionspotential des Protoplasmas zurückzuführen ist. Im Zellsaft wurde ein pH von 5,47 u. 6,16 gefunden, von denen der letztere Wert als der wahrscheinlichere angesehen wird. (Protoplasma 3 [1927]. 1—6.) LOHMANN.



**H. Schade** und **L. Weiler**, *Beiträge zur Kenntnis des Protoplasmaverhaltens menschlicher Zellen bei physikochemischer Beeinflussung*. Unterss. über die BROWNSche Bewegung im Protoplasma menschlicher Einzelzellen (Speichelzellen, Leukozyten, Leberzellen) bei Einw. von osmot. Hypotonie. (Protoplasma 3 [1927]. 43—67.) LOHMANN.

### E<sub>1</sub>. Enzymchemie.

**St.-J. Przylecki**, *Die enzymatischen Reaktionen in einem makroskopisch heterogenen Milieu*. Das Massenwirkungsgesetz kann auch auf die enzymat. Rkk. angewandt werden, sowohl im makroskop. heterogenen Milieu, wie in einem fast homogenen, unter der Voraussetzung, daß das absorbierte Ferment akt. ist, was aber nicht immer der Fall ist. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 935—36. Warschau, Biochem. Lab. Veterinair Facultat.) REWALD.

**St.-J. Przylecki**, **J. Niedzwiecka** und **I. Majewski**, *Die enzymatischen Reaktionen in einem makroskopisch heterogenen Milieu*. (Vgl. auch vorst. Ref.) Die Unterss. wurden ausgeführt 1. am System: Urease-Tierkohle-Harnstoff. Propylalkohol u. Butylalkohol bewirken keine Veränderung in der Absorption der Urease. Die Schnelligkeit der Wrkg.: Urease-Harnstoff hängt nicht von der Ggw. von Absorptionsmitteln, wie Tierkohle, ab. 2. Beim System Amylase-Tierkohle-Polysaccharide zeigt sich, daß freie Amylase u. absorbierte gleich stark wirken. Hier hängt ferner die Schnelligkeit der Rk. nicht ab von der Menge der Amylase, die nicht absorbiert ist, bei Zugabe von Alkoholen, sondern von der Unlöslichkeit der Polysaccharide oder von der Vergrößerung der Kontaktflächen: Amylase-Polysaccharide. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 937—39. Warschau, Biochem. Lab. Veterinairfacultat.) REWALD.

**W. Ssadikow**, *Über die Einwirkung des elektrischen Stroms auf Proteinsubstanzen und Fermente*. Vf. unterwarf vss. Lsgg. verschiedener biolog. wichtiger Substanzen einer Elektrolyse zwischen Cu-, Ni-, Pt- u. anderen Elektroden u. untersuchte danach die resultierende Fl. chem. u. biolog. Die Fermente werden durch diese Behandlung nicht zerstört. Im Gegenteil: der elektr. Strom soll nach Vf. etwa enzymat. wirken. (Bull. Acad. Sciences Leningrad [russ.][6] 1927. 385—96.) BIKERMAN.

**Erwin Adler**, *Über Serumlipase und ihre Beeinflussung durch chemische und physikalische Angriffe*. Zur Feststellung der Veränderungen wurde die Methode von RONA u. MICHAELIS benutzt. Die Verss. erstreckten sich auf das Verh. der Serumlipase nach Injektion von Proteinkörpern, bei Veränderungen des Mineralstoffwechsels u. nach sogenannten spezif. Reizen durch Fettzufuhr mittels Duodenalsonde, parenteral u. als Fettscheinfütterung in Hypnose. Bei den Verss. mit Proteinkörpern ergab sich übereinstimmend sowohl nach intravenöser Injektion von *Saprovitan* wie nach intramuskulärer Einspritzung von *Cibalumin* u. Milch eine Wrkg.-Verminderung der Serumlipase. Bei Zufuhr von Fett mittels Duodenalsonde wie bei Scheinfütterung in Hypnose blieb das Verh. der Serumlipase unverändert, bei intramuskulärer Einverleibung war teils eine Zunahme, teils eine Abnahme der Lipasewrkg. festzustellen. Der Grad der Abweichung war dort, wo eine Beeinflussung der Lipasewrkg. eintrat, individuell ganz verschieden. (Dtsch. med. Wchschr. 53 [1927]. 1987—88. Berlin-Wilmersdorf, Städt. Krankenh.) FRANK.

**Ludwig Klar**, *Ketonaldehydmutase in Weizen- und Roggenkörnern, sowie in Sojabohnen*. Die Ggw. von Ketonaldehydmutase in Weizen- u. Roggenkörnern, sowie in Sojabohnen wurde an der quantitativ erfolgenden Umwandlung von Phenylglyoxalhydrat in opt.-akt. Mandelsäure ermittelt, wobei stets (im Gegensatz zu den Verss. mit Bakterien von MAYER, C. 1926. II. 2925) die linksdrehende Form erhalten wurde. Das Ferment, das mit W. aus Roggen extrahiert wurde, dismutiert auch Methylglyoxal. Die quantitative Umwandlung einer 1<sup>0</sup>/<sub>100</sub>ig. Lsg. von Phenylglyoxalhydrat war bei Roggen u. Weizen in 2—3 Tagen, bei Sojabohnenmehl in 138 Stdn. erfolgt. (Biochem. Ztschr. 186 [1927]. 327—30. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biochemie.) HESSE.

**Ugo Lombroso**, *Über die proteolytische Wirksamkeit des Pankreassaftes und die Rolle der Enterokinase*. Vf. verteidigt seine Ansicht (Archivio di Fisiologia 10 [1912]. 318) gegen die Meinung von TERROINE (C. 1926. II. 1955). Pankreassaft spaltet Gliadin, Fibrin, Zein, die von Darmsaft nicht angegriffen werden. CaCl<sub>2</sub> ist nur von geringer u. nicht konstanter Wrkg. Eieralbumin wird nur in Ggw. von Enterokinase gespalten, die nicht durch CaCl<sub>2</sub> ersetzt werden kann. [Vgl. hierzu die vom Vf. nicht erwähnten Arbeiten von WALDSCHMIDT-LEITZ, C. 1927. I. 905 u. früher. Der Ref.] (Arch. Int. Physiol. 29 [1927]. 213—26. Palermo, Univ.) HESSE.



**K. Schlossmann**, *Die Rolle der Mikrobenfermente in der Chemie*. Die von den Mikroorganismen abgesonderten Fermente sind in stände, außerordentlich große Mengen organ. Substanzen zu zersetzen. Sie vermögen selbst solche Moll., die von starken Chemikalien nicht angegriffen werden, leicht abzubauen. Andererseits sind sie viel empfindlicher als chem. Agentien. Eine bekannte Tatsache ist, daß sie bei der Zers. der an der Erdoberfläche sich ansammelnden organ. Prodd. eine große Rolle spielen. Eine eingehendere Erforschung derselben könnte für die Chemie, besonders für das Studium verschiedener analyt. u. synthet. Prozesse von großer Wichtigkeit werden. (Acta Comment. Univ. Dorpatensis 11 [1926]. IV. 3—18.) HILLGER.

### E<sub>3</sub>. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

**Nicolai Iwanow**, *Der Harnstoff der Pilze und dessen Bedeutung*. Mittels der Xanthydrolmethode, mit welcher man Harnstoff in einer Verdünnung von 1 : 1 000 000 u. u. d. M. noch in einer Menge von 0,01 mg nachweisen kann, wurden Bldg. u. Vork. von Harnstoff während der verschiedenen Entwicklungsstadien von Lycoperdon verfolgt. Während des Reifens steigt die Harnstoffmenge in den Fruchtkörpern des Pilzes. Der Harnstoffgeh. der Sporen ist geringer als der des Capillciums. In den reifen Exemplaren sinkt der Harnstoffgeh. allmählich wieder. Der Harnstoffgeh. der Fruchtkörper schwankt je nach der Lycoperdonart zwischen 1,16 u. 11,16% der Trockensubstanz. Im jüngeren u. reifen Stadium kann der Geh. bis auf 0 sinken. Außer vom reifen Zustand hängt der Harnstoffgeh. auch vom Gesamt-N u. von der N-Zufuhr ab. Ist letztere klein, so kann der Harnstoff auch vor der Reife fehlen. Die Harnstoff-bldg. wird angeregt, wenn man die Fruchtkörper mit gasförmigem NH<sub>3</sub> oder Ammonsalzen behandelt. Der Harnstoff reichert sich namentlich im Hymeniumteil des Fruchtkörpers an. Alle Feststellungen lassen sich dahin deuten, daß der aufgespeicherte Harnstoff als Vorrat-N der künftigen Eiweißbldg. dient. In künstlich gezüchteten Champignons entstehen jedoch bei den autolyt. Reifeprozessen reichliche Mengen von Harnstoff, die nicht weiter verwertet werden. Auch bei Kultur des Champignons auf Gelatine + Malzextrakt wird im Mycel Harnstoff gespeichert. Der auf kohlehydratfreier Nährslg. gezüchtete *Aspergillus niger* bildet in 100 cem Nährfl. 48,6 mg Harnstoff, die sich in der Nährfl. fanden. Sein 0,63 g wiegendes Mycem war harnstofffrei. Urease war nicht vorhanden. Sind Kohlehydrate anwesend, so wird bei vermehrtem Wachstum des Pilzes der Harnstoff rasch verbraucht. Verschiedene Bakterien bilden auf 10% Gelatinepepton Harnstoff in einer Menge von 12,8—15,15 mg pro 10 cem Nährfl. Zusatz von Kohlehydrat u. Mannit führt auch hier zum Verschwinden des Harnstoffs. (Ztschr. physiol. Chem. 170 [1927]. 274—88. Petersburg-Leningrad, Univ.) GUGGENHEIM.

**Et. Barral**, *Reduktion der Pikrinsäure durch Pflanzen*. Durch höhere Konz. von Pikrinsäure werden die untersuchten Pflanzen getötet, bei Konz. von ca. 0,1 bis 0,01% in der Nährfl. färben sich die Blüten gelb, es findet sich in ihnen, Pikraminsäure als Reduktionsprod. meist nur in den Ovarien, deren Größe zunimmt. Bei der Befegung werden größere Mengen Pikraminsäure gebildet. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 753—55. Lyon.) MEIER.

**St. Ionesco**, *Bildung der roten Anthocyanpigmente in den roten Blättern von *Amelopsys hederacea**. Die Darst. des Chromogens geschah in früher beschriebener Weise (C. 1927. II. 267). Der Körper ist ein feines Pulver gelblicher Farbe. Er löst sich in A. mit schwach gelber Farbe, er ist unl. in H<sub>2</sub>O, Äther etc. In alkoh. Lsg. gibt er mit Fe-Perchlorid keine Färbung, mit Cu-Acetat tritt grünblaue Färbung ein, ohne Nd. Unter dem Einfluß von Alkalien (NH<sub>3</sub>, NaOH, KOH) tritt keine Gelbfärbung ein. Hierdurch unterscheidet es sich von den Flavonen u. Flavonolen. Mit ammoniakal. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. tritt nur sehr langsam Reduktion ein. Mit neutralem Pb-Acetat erhält man einen gelblichen Nd. Die neue Substanz wird *Leukoanthocyanidin* genannt, da sie durch einfaches Erwärmen in ein echtes Anthocyanidin übergeführt wird. Auf folgende Weise kann man das Chromogen in ein rotes Pigment überführen 1. mit naszierendem H<sub>2</sub>, 2. durch Behandlung mittels Gemisches aus BaO<sub>2</sub> u. MnO<sub>2</sub> in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3. Erwärmen im Wasserbad, 5—10 Min. mit HCl, 20%. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 975—77. Bukarest, Univ.) REWALD.

**H. Rebecca Dane**, *Die Wirkung von ultravioletten Strahlen auf Sojabohnen*. Ultraviolette Strahlen wirken erheblich auf das Längen- u. Dickenwachstum von *Sojabohnen* sowie auf die Differenzierung ihres Zellgewebes. (Science 66 [1927]. 80. Chicago, Univ.) RÖLL.



**S. R. de Boer**, *Der Einfluß der Temperatur auf die Atmung von Phycomyces Blakesleanus Burgeff*. Verss. mit ölichem (Leinsaatmehl) u. Stärkemehlboden, Kurvenzeichnungen für O<sub>2</sub> u. CO<sub>2</sub>. Es scheint, daß Schimmel bei höherer schädigender Temp. besser Kohlehydrate als Fette veratmen kann. Bei Änderung der Temp. stellt sich die Atmung sofort, nicht langsam, auf die neue Temp. ein. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. 36 [1927]. 650—57. Utrecht, Botan. Lab.)

GROSZFELD.

**Herwigh Rieger** und **Richard Trauner**, *Über die Wirkung des Wasserstoffsperoxyds auf aerobe Sporenbildner*. Die Desinfektionswrkg. des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf verschiedene aerobe Sporen ist abhängig von Zeit u. Konz.; dabei sind aber auch in höchsten Konz. keine kurzen Abtötungszeiten zu erreichen, während bei längerer Einwirkungsdauer geringe Konz. genügen. (Arch. Hygiene 98 [1927]. 176—91. Wien, Hyg. Inst. d. Univ.)

SPLITTGERBER.

**F. Dienert** und **P. Etrillard**, *Über die Wirkung von freiem Chlor auf Mikroben*. Verss. der Vf. ergeben, daß es sich bei der sterilisierenden Wrkg. von freiem Chlor um eine rein chem. Wrkg. handelt, um Chlorierung u. Oxydation der Mikrobenmaterie gemäß der BARKERschen Theorie u. nicht um eine indirekte Wrkg. durch Strahlung des chlorhaltigen Milieus, wie die Theorie von BUNAU-OARILLA behauptet. (Compt. rend. Acad. Sciences 185 [1927]. 621—23.)

HAMBURGER.

**A. Dietrich** und **G. Fleischhauer**, *Neue Desinfektionsversuche mit Rein- und Rohchloramin-Heyden unter besonderer Berücksichtigung anaerober Sporenbildner*. Neben zahlreichen pathogenen Kokken u. a. Bakterien aus tier. Erkrankungen (Milzbrand, Paratyphus B, Rotlauf, Abortus-Bang) wurden Sporen von Tetanus u. Rauschbrand (KITT bzw. FOTII) nach der Suspensions- u. Keimträgermethode geprüft. Das Rohchloramin ist im ganzen dem reinen Präparat in seiner Desinfektionswrkg. etwas unterlegen. Während die vegetativen Formen durch 1<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. bis 0,1<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Lsgg. relativ schnell abgetötet werden, werden Sporen schwerer angegriffen, aber bei einem Chloramingeh. von 5—10<sup>0</sup>/<sub>10</sub> doch innerhalb von 2—16 Stdn. abgetötet. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. 104 [1927]. 429—35. Berlin, Bakt. Inst. Landwirtschaftskammer.)

SCHNITZER.

**M. Gutstein**, *Zur Theorie der Desinfektion. Mikrochemische Untersuchungen über die Wirkung von Schwermetallen und Farbstoffen auf lebende Bakterien*. Farbverss., an Hefe, Milzbrand, Staphylokokken u. a. Keimen nach Vorbehandlung mit Schwermetallen. Berlinerblauk. an vital behandelten Keimen zeigt die Aufnahme der Ferriverb. in der inneren, schwächer auch in der äußeren Ektoplasmaschicht. Mercurioverb. wurden nach vitaler Behandlung mit HgNO<sub>3</sub> mit Alkali gleichfalls im Ektoplasma nachgewiesen. Besonders geeignet erwies sich nach Vorbehandlung mit Schwermetallen (FeCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, Bi-Mannose, SnCl<sub>4</sub>, u. a.) die nachfolgende *Hämatoxylinfärbung*, die gleichfalls die Aufnahme der Metalle in der inneren Ektoplasmaschicht zeigt. Supravitalfärbungen mit verschiedenen Triphenylmethanfarbstoffen hatten das gleiche Ergebnis. Vf. schließt daraus, daß die Phosphatide der Membran sich mit Metallen u. bas. Farbstoffen imprägnieren u. zwar auf Grund chem. Umsetzungen. Für den Desinfektionserfolg ist die Lipidlöslichkeit von entscheidender Bedeutung; auch der chemotherapeut. Effekt von Schwermetallverb. beruht auf einer direkten chem. Bindung. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. 104 [1927]. 410—29. Berlin, Path. Inst.)

SCHNITZER.

**Pierre Suiffet**, *Baktericide Wirkung einiger Jodpräparate*. Die bakterientötende Wrkg. zahlreicher Jodpräparate wurde nach der Fadenmethode von KOCH geprüft u. ergab folgende Resultate: Von den 4 untersuchten Bakterien, Colibacillus, Streptococcus, Staphylococcus u. Pyocyanebacterius zeigten die Jodpräparate die stärkste Wrkg. auf den Colibacillus u. zwar wirkte jodhaltiges W. (durch Behandeln von J im Überschuß mit W.) am stärksten, dann Jodgummi, Jodtannin, Jodstärke usw., je nach dem Geh. an freiem J. Der antisept. Wert des jodhaltigen W. ist jedoch wegen der chem. Unbeständigkeit in der Zus. nicht sehr groß. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 6 [1927]. 398—401. Montpellier.)

L. JOSEPHY.

**Erwin Zimmermann**, *Über die Stoffwechselregulation der Bakterien. Bact. Coli, Mäuse typhus u. Bact. suispestifer* wurden auf synthet. Nährboden aus 1/2<sup>0</sup>/<sub>10</sub> NaCl, 1<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Ammoniartrat u. 1/4<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Kaliumbiphosphat unter Zusatz verschieden großer Mengen (2—1/4<sup>0</sup>/<sub>10</sub>) Glucose, Maltose oder Lactose gezüchtet, die Bakterienzahl bestimmt u. die nicht verbrauchten Kohlehydrate nach ALLIHN ermittelt. Es zeigte sich, daß der Zuckerverbrauch unabhängig von der disponiblen Menge nur entsprechend



dem Bedarf erfolgt. „Ruhende“ Bakterien (Coli) in w. Zuckerlsg. aufgeschwemmt scheinen keinen Zucker aufzunehmen. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. 104 [1927]. 451—56. Freiburg i. Br., Hyg. Inst.)

SCHNITZER.

**František Polák**, *Der Einfluß verschiedener chemischer Stoffe auf den Metabolismus leuchtender Bakterien*. Die Wrkg. verschiedener chem. Agentien auf Wachstum, Atmung u. Leuchtkraft wird geprüft. KCN erhöht die Leuchtkraft, Phenol, weniger A. Chinin u. Resorcin hemmen sie. Formiate stimulieren alle drei Funktionen. Agglutinierende Immunsera beeinflussen Wachstum, Atmung u. Leuchtkraft nicht. Die das Leuchten bedingenden Stoffe sind nicht bei allen Leuchtbakterien ident., wahrscheinlich infolge der veränderten Rk. des Mediums. (Spisy lékařské faculty Masarykovy university v Brne 4 [1926]. 1—18 u. dtsch. Zusammenfassung 19. [tschech.]; Ber. ges. Physiol. 41 [1927]. 412—13. Ref. KLOPSTOCK.)

HAMBURGER.

**Frederick S. Paine**, *Die Zerstörung von Acetylmethylcarbinol durch Keime der Coli-Aerogenes-Gruppe*. (Journ. of bacteriol. 13 [1927]. 269—74; Ber. ges. Physiol. 41. 409—10. Iowa city, Univ. Ref. SCHNITZER.)

HAMBURGER.

**S. P. Kramer**, *Bakterienfilter*. Als besonders geeignetes, positiv geladenes Material für Bakterienfilter (die gewöhnlichen Filter bestehen aus elektronegativem Material) erwies sich eine Mischung aus CaCO<sub>3</sub>-haltigem Gips mit einem Zusatz von 25% MgO, gebrannt bei 1300°. Negativ geladene Farbstoffe werden damit zurückgehalten, die Berkefeldfilter passieren. Mischungen aus Kieselgur u. CaCO<sub>3</sub> ergaben unwirksame Filter, aber mit einem CaCO<sub>3</sub>-Mantel umgebene Birkefeldfilter filtrieren positiv u. negativ geladene Farbstoffe. Bei neurotox. wirkenden Giften u. Bakterientoxinen wurde die narkotisierende Komponente von positiv, die krampferzeugende Komponente von negativ geladenen Filtern zurückgehalten. Hieraus ist der Schluß auf verschiedene, entsprechende Ladungsverhältnisse der empfindlichen Nervenzellen zu ziehen. (Journ. of infect. dis. 40 [1927]. 343—47; Ber. ges. Physiol. 41. 410. Washington, U. S. hyg. laborat. Ref. KLOPSTOCK.)

HAMBURGER.

**Hermann Hees und Caspar Tropp**, *Vergärung substituierter Kohlehydrate durch Bakterien der Coli- und Caltis aerogenes-Gruppe*. Zur schärferen biol. Trennung von Bacterium lactis aerogenes (ESCHERIG), Bac. acidi lactici (HÜPPE) u. Bac. coli commune wird die Vergärung von den schwer angreifbaren S-Zuckern u. der LEVINEsche Nährboden vorgeschlagen. (Zentralbl. f. Bakteriol., Parasitenk. u. Infektionskrankh. 100 [1926]. 273—84; Ber. ges. Physiol. 41 [1927]. 409. Ref. KRAUSPE.) HAMB.

**W. H. Peterson, P. W. Wilson, Elizabeth Mc Coy und E. B. Fred**, *Das Vorkommen von Calciumcitratkrystallen in Kulturen von Buttersäure bildenden Bakterien und das Krystallwasser des Calciumcitrats*. Wird die Milch oder Kartoffel (mit CaCO<sub>3</sub> versetzt) durch bestimmte Rassen von Buttersäurebakterien fermentiert, so bilden sich weiße Körnchen im Medium, die als Ca-Citrat erkannt wurden. Diese Körnchen werden durch beide Gruppen anaerobe Buttersäurebakterien gebildet, wie z. B. *Clostridium acetobutylicum* (WEIZMANN) u. *B. saccharobutyricus* (KLECKI). Verss. ergaben, daß die Bakterien als solche nicht in direktem Zusammenhang mit der Bldg. der Krystalle stehen, sondern daß sie Änderungen in der Zus. der Milch bewirken, welche die Bldg. der Krystalle aus dem vorhandenen Ca u. der Citronensäure begünstigen. Die Wrkg. der Bakterien wurde auch erzielt, wenn die Milch mit einer Menge Essig- oder Buttersäure angesäuert wurde, die der durch die Bakterien gebildeten äquivalent war. Bessere Ergebnisse wurden erhalten, wenn die Milch erst mit *Trypsin* digeriert u. dann angesäuert wurde. Unter diesen Bedingungen entstanden mehr u. größere Krystalle, als in der fermentierten Milch. Der Umfang u. die Geschwindigkeit der Bldg. scheint von den kolloiden Eigg. u. der [H<sup>+</sup>] der Milch abhängig zu sein. Die Literaturangabe, daß Ca<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O beim Erhitzen auf 125° 2 Moll. H<sub>2</sub>O zurückhält, ist nicht richtig. Schon bei 110° wurde alles H<sub>2</sub>O abgespalten. (Journ. Amer. chem. Soc. 49. [1927]. 2884—88. Madison, Wisconsin, Univ.)

KINDSCHER.

**A. J. Kluyver und A. P. Struyk**, *Die erste Phase des Dissimilationschemismus der Hexosen*. (Vgl. Naturwiss. 14. 882; C. 1926. II. 2453.) Es wird bestätigt, daß bei der zellfreien Gärung unter Phosphatzusatz von Mazerationssäften aus bestimmten Hefen eine überwiegende Bldg. von Hexosemonophosphorsäure stattfindet, die aber auch bei derselben Heferasse ein schwankendes Verhältnis der gleichzeitig gebildeten Hexosemono- u. -diphosphorsäure zeigen. Dabei hatte das Phenylosazon einer gereinigten Hexosemonophosphorsäure aus einem Ansatz, bei dem keine Hexosediphosphorsäure gebildet war, den von ROBISON angegebenen F. von 139—140°, das Osazon aus einem Ansatz, bei dem etwa zur Hälfte auch Hexosediphosphorsäure



entstanden war, jedoch den von LEBEDEFF angegebenen von 151°. Ein der Theorie der Vff. entsprechender Triosephosphorsäureester konnte bisher nicht isoliert werden; dagegen wurde aus einem Gäransatz nach IVANOFF bei der Dest. mit  $H_2SO_4$  im Destillat eine Triose als *Methylglyoxal-p-nitrophenylhydrazon* nachgewiesen. Es scheint so, als ob in den Gäransätzen mit gleichzeitiger Hexosediphosphorsäurebildung diese Triose regelmäßig zu finden ist, jedoch nicht in Gäransätzen mit ausschließlicher Hexosemonophosphorsäurebildung. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. 36 [1927]. 608—21. Delft, Lab. v. Microbiol. d. Techn. Hochsch.) LOHMANN.

**Alfred Gottschalk**, *Die Angriffspunkte der Co-Zymase bei der Vergärung von Traubenzucker und Hexose-di-phosphorsäure*. Schon die geringfügige Co-Zymasemenge in gekochter Milch genügt, um das Dismutationsvermögen ausgewaschener Trockenhefe gegenüber Acetaldehyd zu aktivieren, während die Gärung von Traubenzuckerkörlsg. hierdurch nicht aktiviert wird. Ein Co-Zymase-armes Hefepräparat vergäret Hexosediphosphorsäure u. dismutierte Acetaldehyd, ließ jedoch Glucoselsg. unbeeinflusst. Vf. schließt aus diesen Ergebnissen, daß sich die Co-Zymase beim Phosphorylierungsakte als Co-Phosphatase betätigt, doch kommt ihr wahrscheinlich auch eine Mitwirkung, bei der der Phosphorylierung vorangehenden Umwandlung der Gleichgewichtsglucose zu. Bei der Vergärung der Hexosediphosphorsäure genügt eine geringe Menge von Co-Zymase, welche ausschließlich dismutativ wirkt. Co-Zymase-freie Hefe vermag Hexosediphosphat nicht zu vergären. (Ztschr. physiol. Chem. 170 [1927]. 264—73. Stettin, Stadt. Krankenh.) GUGGENHEIM.

**T. Benedek**, *Schizosaccharomyces hominis nov. spec., die erste menschenpathogene Spaltheefe*. Aus einer Gruppe ekzematöser Hauterkrankungen züchtete Vf. eine Spaltheefe, deren morpholog. u. kulturelle Eig. zum Zweck der Klassifizierung genau beschrieben werden. Ein optimaler Nährboden ist der *Glucoseagar* nach Vf., der 8% Glucose enthält, doch wachsen die Keime auch auf den sonst üblichen Nährböden. Wachstumstemp. 15—37°. Sporenhaltige Kulturen vertragen 10 Min. lange Erhitzung auf 90°, sporenlöse eine 5 Min. lange Erhitzung auf 85°. Die Hefe spaltet Glucose, Galactose, Lävulose, Saccharose, Maltose, Lactose, Dextrin, Inulin, Amylum, Mannit, Glycerin, aber niemals Dulcit. Gelatine wird verflüssigt, Milch koaguliert u. dann wieder verflüssigt, gekochtes Eiweiß geklärt, rote Blutkörperchen aufgelöst. Dialysate fl. Kulturen rufen Entzündungen der Haut hervor. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. 104 [1927]. 291—303. Leipzig.) SCHNITZER.

**P. A. Levene**, *Ein Ausblick der Biochemie der Zucker*. Den Ansichten von ROBINSON (vgl. C. 1927. II. 1245) widersprechen die Befunde, daß Glucose-3-phosphorsäure ebenso schnell vergärt wie Glucose, während die Gärungsgeschwindigkeit kleiner sein müßte als bei Glucose, wenn Glucose-3-phosphorsäure bei der Hydrolyse in Alloose übergehen würde. Glucose-6-phosphorsäure vergärt langsamer als Glucose. In der Pentosephosphorsäure der Hefenucleinsäure wird die Phosphorsäure am symm. C-Atom(5) angegriffen. — **A. L. Raymond** u. der Vf. haben gefunden, daß bei der Hydrolyse der *Glucose-3-phosphorsäure* nur ein Zucker, Glucose, entsteht. (Nature 120 [1927]. 621. New York, ROCKEFELLER Inst. for Med. Res.) E. JOSEPHY.

**R. Robinson**, *Ein Ausblick der Biochemie der Zucker*. Erwiderung auf die Einwände von LEVENE (vorst. Ref.), die Vf. anerkennt, wenn sie auch noch weiterer Be- weise bedürfen. (Nature 120 [1927] 656.) E. JOSEPHY.

#### E<sub>24</sub> Tierphysiologie.

**Akira Sato und Hiroshi Sakurada**, *Untersuchungen über das entgiftende Hormon der Leber [Yakriton]*. III. *Bestimmung der entgiftenden Leberfunktion*. (II. vgl. C. 1927. II. 948.) Das Entgiftungsvermögen der Tiere unterliegt starken individuellen Schwankungen. Vf. stellt eine Einteilung der als Versuchstiere benutzten Kaninchen entsprechend ihrem Entgiftungsvermögen auf, die er abhängig macht von der Inkubationszeit u. der Stärke der Symptome nach intraperitonealen Injektionen von 3%ig. Ammonchloridlgg. (Tohoku Journ. of exp. med. 8 [1927]. 347—50; Ber. ges. Physiol. 41. 429. Sendai, univ. Ref. ZITF.) HAMBURGER.

**Akira Sato**, *Untersuchungen über das entgiftende Hormon der Leber [Yakriton]*. IV. *Bestimmung der Kaninchen-Ammoniak-Einheit*. (III. vgl. vorst. Ref.) 10 Kaninchen-Ammoniak-Einheiten *Yakriton* pro Kilo Körpergewicht sollen bei einem Kaninchen der Klasse b (Aufreten von Krämpfen nach 15 Min. infolge einer intraperitonealen Injektion von 10 ccm 3%ig. Ammonchloridlgg.) die tox. Wrkg. einer frischen, 3%ig. 5 Min. nach Einverleibung von *Yakriton*, intraperitoneal injizierten Ammoniumchlorid-



lsg. verhindern. (Tohuko journ. of exp. med. 8 [1927]. 351—54; Ber. ges. Physiol. 41. 429. Sendai, univ. Ref. ZIPF.)

HAMBURGER.

**Carl Kaufmann und W. Dunkel**, *Fettstoffwechsel und Brunsthormongehalt des tierischen Corpus luteum*. Implantationsverss. von tier. Organen, wie Follikelwand, Corpus luteum u. Uterusschleimhaut auf Mäuse. Vf. prüften in erster Linie die Frage der physikal. Strukturveränderung der Fettstoffe im Stadium der Rückbldg. des Corpus luteum (Sichtbarwerden der Fettstoffe durch histolog. Färbeverff.). Es ergab sich, daß die Mengenverhältnisse der Fettstoffe im tier. Corpus luteum in den verschiedenen Entwicklungsstadien bis in die Gravidität hinein nur geringfügige Schwankungen aufweisen. Verestertes Cholesterin u. Lecithin sind im Vergleich zum menschlichen Corpus luteum in erheblich größeren Mengen vorhanden. Der histolog. Fettnachweis im Corpus luteum des Rindes zeigt insofern Übereinstimmung mit dem des Menschen, als sich in beiden in der Rückbldg. die histochem. darstellbare Fettmenge erheblich vermehrt. Dagegen findet sich Brunsthormon beim Rinde nur in dem Follikelsaft u. in der Follikelwand, sonst in keinem der weiteren Entwicklungsstadien, weder im Corpus luteum vor u. während der Gravidität noch dem der Rückbldg. Beim Menschen verschwindet das Hormon erst in der Rückbldg. u. in der 2. Hälfte der Gravidität. Die Rückbldg. des tier. Corpus luteum beginnt erst 12 Tage nach der Brunst, ebenso die Rückbldg. der Uterusschleimhaut. Da Hormon im tier. Genitale nach der Brunst nicht nachweisbar ist, bleibt die Ursache der Rückbldg. von Uterusschleimhaut u. Corpus luteum beim Rinde vorläufig ungeklärt. (Klin. Wchschr. 6 [1927]. 2228—29. Berlin, Univ.)

FRANK.

**H. Strauß**, *Über Glukhormonwirkung*. Das von v. NOORDEN in die Therapie des Diabetes eingeführte *Glukhormon* zeigte nur unsichere Wrkg. (Therapie d. Gegenwart 68 [1927]. 483—84. Berlin, Krankenh. d. jüd. Gemeinde.)

FRANK.

**Hedwig Langecker**, *Der wirksame Bestandteil des Glukhorments*. Aus *Glukhormentabletten* ließ sich durch Ausziehen mit k. W. eine Substanz gewinnen, die einen F. von 147° besitzt u. mit dem *Synthalin* die größte Ähnlichkeit aufweist. (Klin. Wchschr. 6 [1927]. 2238—39. Prag, Deutsche Univ.)

FRANK.

**Charles M. Gruber**, *Einige Beobachtungen über die Wirkung von Hypophysenextrakten auf die Coronargefäße und den Herzmuskel*. *Hypophysenhinterlappensubstanz* wirkt an isolierten Herzen, verlangsamt auf Rhythmus, auf Hubhöhe verstärkend. Die Coronargefäße werden verengt. Eine Erweiterung derselben durch Handelspräparate beruht auf einem Geh. an *Chloreton* oder auf deren Acidität. (Americ. heart journ. 2 [1926]. 38—47; Ber. ges. Physiol. 41. 427—28. St. Louis, Washington Univ. Ref. FROMHERZ.)

HAMBURGER.

**Offergeld**, *Wozu verstärkte Hypophysenextrakte?* Vf. empfiehlt *Pituglandol* als besonders zweckmäßig für die Förderung der Geburt u. warnt vor der Verwendung stärker eingestellter Präparate. (Therapie d. Gegenwart 68 [1927]. 497—99. Köln.)

FRANK.

**Frederic T. Jung und Franklin Cook**, *Die Wirkung intraperitoneal gereichten Magnesiumsulfats an parathyreodektomierten Ratten*. Geeignete Dosen einer 1%ig. MgSO<sub>4</sub>-Lsg. verhindern den Tod von Ratten, denen die Epithelkörperchen entfernt worden sind. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. 24 [1927]. 586—87; Ber. ges. Physiol. 41. 422. Chicago, North western univ. Ref. HÜRTHLE.)

HAMBURGER.

**Wladimir Filinski und Ch. Rostkowski**, *Der Einfluß des Geneserins auf die Sekretion des Magensaftes beim Menschen*. Das Geneserin hat leicht vagotrope Eigg., die denjenigen des Eserins gleichen, aber die Toxizität ist wesentlich geringer auf Grund der Oxydation. Das Geneserin ist ein N-Oxyd des Eserins. Geneserin wird angewendet bei gastr. Hypopepsie. Im n. Zustande vergrößert das Geneserin die Magensaftsekretion u. verlängert dessen Dauer, ohne die Acidität zu vergrößern. In Fällen von Hyperacidität hat das Geneserin keinen Einfluß. Das Geneserin regt die Magensaftsekretion an mit Hilfe des nervösen vegetativen Systems, es übt den größten Einfluß aus in Fällen, wo die Schleimhaut ausreichend ist, oder wo die Hypopepsie abhängt von nervösen Störungen. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 952—54. Warschau, Univ.)

REWALD.

**Fernando Fonseca und Alberto de Carvalho**, *Über den Mechanismus der Insulinwirkung auf die gastrische Sekretion*. (Vgl. auch C. 1927. I. 1176.) Glucosezuführung vermindert die durch Insulingaben vermehrte gastr. Sekretion, so daß Vf. annimmt, daß die Verstärkung der gastr. Sekretion durch Insulin auf dessen Wrkg. auf die Glucose



im Blut beruht. (Compt. rend. Soc. Biologie 96 [1927]. 1327—28. Lissabon, 2. Clin. médicale de la Faculté de médecine.) HAMBURGER.

**Ernst Wiechmann und Wilhelm Gatzweller**, *Insulin und Magen*. Insulin verkürzt die Entleerungszeit des Magens, meist ist die Acidität erhöht, manchmal herabgesetzt, wahrscheinlich aber nur durch Rückfluß des Duodenalsaftes vorgetauscht. (Dtsch. Arch. klin. Med. 157 [1927]. 208—15. Köln, Med. Klinik Lindenburg.) MEIER.

**Arenka Stasiak**, *Über die Unwirksamkeit des direkt in den Darm eingeführten Insulins und Versuche zu deren Erklärung*. 40—80 Einheiten Insulin haben vom Dünnarm des Kaninchens aus keinerlei Wrkg. auf den Blutzucker. Diese Erscheinung beruht darauf, daß Insulin innerhalb 2—3 Stdn., nach 10 Minuten läßt es sich noch quantitativ bestimmen, von den Darmfermenten zerstört wird. Dies geschieht auch nach Zusatz von NaF. (Biochem. Ztschr. 188 [1927]. 24—34. Amsterdam, Pharmakotherapie. Laboratorium.) MEIER.

**O. Klein und H. Holzer**, *Beobachtungen über Insulinhypoglykämie, Insulinshock und Insulinleukocytose beim Menschen*. Gesunde u. Diabetiker zeigten gleichmäßig bei Eintritt des Insulinshocks eine starke Leukocytose; diese war bei Gesunden eher stärker als bei Diabetikern. Große Wassereinzufuhr auf der Höhe der Hypoglykämie verstärkten die Leukocytose, Glucosezufuhr führte zum Abfall der Leukocytenzahl u. Anstieg des Blutzuckerspiegels. Lävulose u. Galaktose beeinflussten die Leukocytose wenig, Arabinose erhöhte sie am stärksten. Ebenso wirkt Adrenalin, ruft außerdem aber starke Blutzuckersteigerung hervor. Als Zeichen des Insulinshocks zeigten sich Schwächegefühl, Hunger, Durst, Schweißausbruch, Zittern. Glucosezufuhr, aber auch solche von Lävulose u. Galactose beseitigten schnell diese Erscheinungen. Arabinose wirkt geringer. Phlorrhizin wirkt eher steigernd. Öfters wurde ein Wechsel der Harnrk. von sauer zu alkal. beobachtet. (Ztschr. klin. Med. 106 [1927]. 360—85. Prag, II. Deutsche mediz. Univ.-Klinik.) REWALD.

**Joh. R. Murlin**, *Pankreaslose Hunde mehrere Monate lang lebend erhalten durch Verabreichung von Insulin mit dem Magenschlauch*. Pankreatektomierte Hunde wurden bis zu 4 Monaten am Leben erhalten durch tägliche Insulingaben (40—100 Einheiten täglich) im Blutserum per os. Das Serum schützt gegen die zerstörende Pepsinwrkg. u. die fragile Erepisinwrkg. (Proc. of the soc. biol. a. med. 24 [1927]. 549—50; Ber. ges. Physiol. 41. 428. Rochester, Univ. Ref. TAUSK.) HAMBURGER.

**Edgard Zunz und Jean La Barre**, *Über die Ursachen der Vergrößerung des Gehalts an Insulin im venösen pankreatischen Blut nach intravenöser Adrenalininjektion*. Früher (vgl. C. 1927. II. 275) wurde die Feststellung gemacht, daß intravenöse Adrenalininjektionen Insulinsekretionen beim Hund hervorriefen. Bei Transfusionsverss. ruft Adrenalininjektion bei dem atropinisierten Blutspender eine Hyperinsulinämie hervor, während die Glucämie des anderen Tieres sich nach der Transfusion senkt. Die Kurve des Glucämietieres unterscheidet sich jedoch etwas von derjenigen, die bei Tieren beobachtet wird, welche das venöse pankreat. Blut von n. Tieren erhalten, die nur mit Adrenalin gespritzt waren. Die Injektion von Adrenalin scheint direkt die Insulinsekretion hervorzurufen. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 917—19. Brüssel, Univ.) REWALD.

**Josef Kiss**, *Über Veränderungen des Blutwassergehaltes auf Grund von Trockensubstanzbestimmungen bei Gesunden, Leberkranken und hypophysären Erkrankungen*. Die Blutverdünnung nach dem Trinken von 1 l W. ist beim N. etwa 2,5—3,5%, bei Leberkranken ist sie stärker ca. 6—11,5%, dagegen bei Hypophysen- u. Tuber cinereum Erkrankungen herabgesetzt, meist unter 1%. (Dtsch. Arch. klin. Med. 157 [1927]. 202—07. Budapest, II. Med. Klinik. Pásmány Péter Univ.) MEIER.

**Ernst Wollheim und Fritz Brandt**, *Zur Wirkung der intravenösen Injektion kleinster Wassermengen*. I. Mitt. *Veränderungen der Blutzusammensetzung*. Intravenöse Injektion von 5—10 ccm dest. H<sub>2</sub>O führt zur Verringerung des Erythrocyten- u. Hämoglobingeh. im Blut. Eiweiß verändert sich wenig, NaCl nimmt nicht zu. Gleiche Veränderungen werden hervorgerufen durch 0,2%, 4,95% u. 20% Glucoselsg. sowie durch 0,9% NaCl. Dauer der Wrkg. 1—2 Stdn., Höhepunkt nach 20—40 Min. Der erzielte Effekt ruft Veränderungen im Blut hervor, die den nach Aderlaß gefundenen gleichen. (Ztschr. klin. Med. 106 [1927]. 257—73. Berlin, II. med. Universitätsklin., Charité.) REWALD.

**Ernst Wollheim und Fritz Brandt**, *Zur Wirkung der intravenösen Injektion kleinster Wassermengen*. II. Mitt. *Zirkulierende Blutmenge und Blutdruck*. In Fortführung der ersten Verss. (vgl. vorst. Ref.) wurde festgestellt, daß nach intravenöser



Injektion von dest. H<sub>2</sub>O bzw. Glucoselsg. eine Verminderung der zirkulierenden Blut-u. Plasmamenge um 10—30% eintritt. Dies ist als Regulationsmechanismus der zirkulierenden Blutmenge aufzufassen. Bei Erkrankungen (Schrumpfleiere usw.) treten Abweichungen ein. (Ztschr. klin. Med. 106 [1927]. 274—289. Berlin, II. med. Universitätsklinik, Charité.)  
REWALD.

**Andrée Roche und Jean Roche**, *Über die Rolle des Calciums bei der Wirkung des glykolytischen Enzyms und der Phosphatase des Blutes. Festlegung dieser Wirkung in der Bildung eines Phosphorsäureesters.* (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 804 bis 806. Straßburg, Inst. de Chimie biolog.)  
MEIER.

**C.-I. Urechia und G. Popovicu**, *Phosphor und Calcium im Blut nach Injektion von Bierhefe.* Injektionen von Bierhefe rufen Fieber (39—41°) hervor. In der Mehrzahl der Fälle vergrößert sich der Geh. an P u. Ca im Blut während des Schüttelfrostes, um zur n. Zahl abzusinken während des Fiebers. Während der Periode des Schüttelfrostes ist auch die Koagulation des Blutes vermindert, was mit dem verminderten Geh. an Ca u. P zusammenzuhängen scheint. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 1009—11.)  
REWALD.

**Adolf Feldt und Rafael Vara-Lopez**, *Über Beeinflussung der Wasserstoffionenkonzentration des Blutes durch chemotherapeutische Stoffe.* Während p<sub>H</sub> des Blutes des n. Kaninchens zwischen 7,02—7,6 schwankt, ist das Blut mit Syphilis infizierter Kaninchen meist saurer. Das p<sub>H</sub> des Blutes n. Kaninchen wird durch Injektion von Trypaflavin, Salvarsan, Solganol meist etwas nach der sauren Seite verschoben, während beim syphilit. Tier eine beträchtliche Verschiebung zum Alkali eintritt. Diese Wrkgg. treten erst nach einigen Stdn. auf. (Biochem. Ztschr. 188 [1927]. 112—16. Berlin, Physikal.-chem. Labor. der Chem. Fabrik vorm. E. SCHERING.)  
MEIER.

**E. Geiger**, *Beiträge zum Mechanismus der zentralen Blutzuckerregulation.* Mit der von LÖRWI angegebenen Rk. der Adsorption von Glucose an die Blutkörperchen zum Nachweis des Insulins wird die Wrkg. von Adrenalin u. Insulin nach Nerven-durchschneidung auf diese Rk. geprüft. Durch Adrenalin wird eine Hemmung der Adsorption nur nach Vagotomie, bei Insulin eine Steigerung nur nach Splanchnikotomie erreicht. Bei n. Hunden rufen Adrenalin bzw. Insulin die entgegengesetzte Wrkg. hervor. Diese Erscheinung wird als eine beim n. Tier ansetzende Gegenregulation aufgefaßt, die nach Durchschneidung der Nerven nicht mehr stattfinden kann. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 217 [1927]. 574—81. Pécs, Kgl. Ungar. Elisabeth Univ., Pharmakol. Inst.)  
MEIER.

**A. Adler und H. Lange**, *Der Milchsäuregehalt des Blutes bei Leberkrankheiten.* Als n. Wert wird wie von anderen Autoren 7—13 mg. % Milchsäure gefunden, 15 mg obere Grenze. Bei verschiedenen Erkrankungen der Leber ist der Milchsäuregeh. erhöht, über 30 mg. % nur dann, wenn eine hochgradige Funktionsschädigung der Leberzellen vorliegt. Verschuß der abführenden Gallenwege allein führt keine Erhöhung der Milchsäure im Blut herbei. Bei Herzfehler mit Stauung ist meist Milchsäure im Blut erhöht. Weiterhin werden Cholesterin-Cholesterinester, Bilirubin u. Aminosäuren ermittelt. Bei den Fällen, die eine Leberschädigung aufweisen, ist das Verschwinden injizierter Milchsäure aus dem Blut verzögert. (Dtsch. Arch. klin. Med. 157 [1927]. 129—42. Leipzig, Med. Univ.-Klinik.)  
MEIER.

**Ulf von Euler**, *Über Hyperadrenalinämie bei Fieberzuständen.* N. Serum hemmt die Gewebsoxydationen, gemessen mit der Methylenblaumethode, bis zu Verdünnungen von ca.  $\frac{1}{400}$ , während das Serum infektiös Fiebernder u. nach Wärmestich in weit geringeren Konz. diesen Effekt ausübt. In kleineren Konz. wirkt auch Serum nach Adrenalininjektion. Auf Grund des Verh. dieser Wrkg. gegenüber Insulin u. des Einflusses von Adrenalinzusätzen in vitro wird geschlossen, daß im Fieber eine Adrenalinhyperämie vorhanden ist. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 217 [1927]. 699—716. Stockholm, Pharmakolog. Abt. des Königl. Karol. Inst.)  
MEIER.

**Conrad Lang und Hans Jungmann**, *Über die Wirkung von Gallensäure auf Zucker- und Cholesteringehalt im Blute.* Durch Injektion von Gallensäure, wie Cholsäure, Glykochol- oder Taurocholsäure wurde beim hungernden Tiere eine Senkung des Blutzuckers herbeigeführt, die zwischen 15—40% des Anfangswertes schwankte u. nach 1—2 Stdn. abgeklungen war. Bei Kaninchen u. Katzen betrug die wirksame Dosis für Taurochol- u. Glykocholsäure 0,1—0,13 pro kg Tier, beim Hunde reichten zur Erzielung einer deutlichen Hypoglykämie bereits 0,08 g pro kg aus. (Klin. Wchschr. 6 [1927]. 2241—42. Freiburg i. B., Univ.)  
FRANK.



**L. Utkin-Ljubowzow**, *Über das Antitrypsin des normalen Serums*. Antitrypsin des n. Serums von Kaninchen u. Hunden wird manchmal bei einem  $pH = 5,2-4,7$ , bzw. 4,5 bei 65° u. 40 Min. Dauer zerstört.  $Na_2SO_4$ -Zusatz verschiebt das Zerstörungsoptimum nicht wie das Fällungsoptimum der Globuline ins Saure. Eine Zustandsänderung der Serumweißkörper scheint also dem Verschwinden des Antitrypsins nicht zugrunde zu liegen. (Biochem. Ztschr. 188 [1927]. 134—46. Moskau, Staatl. Chemotherapeut. Forschungsinstitut.) MEIER.

**Rudolf Mond**, *Umkehr der Anionenpermeabilität der roten Blutkörperchen in eine elektive Durchlässigkeit für Kationen. Ein Beitrag zur Analyse der Zellmembranen*. Während nach Kataphoreseverss. von HOEBER die Membran der roten Blutkörperchen überwiegend negative Ladungen trägt, kann die Anionenpermeabilität der roten Blutkörperchen nach der Theorie von MICHAELIS durch Annahme von positiven Phasen erklärt werden; die letzteren wären dann ausschließlich für die elektive Ionenpermeabilität verantwortlich. Der Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung wird dadurch erbracht, daß es durch negative Umladung bei  $pH > 8,0-8,3$  gelingt, die Anionenpermeabilität in eine Kationenpermeabilität umzuwandeln. Dieser Umladungspunkt entspricht dem isoelektr. Punkt des Globins. Die Membran der Blutkörperchen dürfte sich demzufolge aus Eiweiß- u. Lipoidphasen zusammensetzen. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 217 [1927]. 618—30. Kiel, Physiolog. Inst.) MEIER.

**M. K. Ebert**, *Zur Frage der Pathogenese der Hämoglobinurie bei der Malaria (Schwarzwasserfieber)*. Vf. bestätigt in zahlreichen Verss. die Annahme von KRITSCHESKY u. MURATOFFA, daß Menschenserum die hämol. Fähigkeit von Chinin gegenüber menschlichen Erythrozyten in vitro aktiviert. Er ergänzt diese Verss. durch solche mit Kobragift, in welchen gleichfalls individuelle Unterschiede der einzelnen Blutkörperchenproben zum Ausdruck kommen. Das gleiche zeigt sich bei der Aktivierung der Chininhämolyse durch Lecithin. Chininhämolyse u. Kobragift-hämolyse beruhen auf analogen Vorgängen. Mit Chinin oder Kobragift vorbehandelte Erythrozyten sind auch gegen hypoton. NaCl-Lsg. empfindlicher. (Ztschr. Immunitätsforsch. exp. Therapie 53 [1927]. 297—314. Moskau, Mikrobiol. Inst.) SCHNITZER.

**J. F. Mc Clendon**, *Die Plasmamembran von Ochsenerythrocyten, untersucht durch Messungen an der Wheatstonebrücke*. (Protoplasma 3 [1927]. 7—10. Minneapolis, Lab. of Physiol. Chem., Univ. of Minnesota Med. School.) LOHMANN.

**L. Németh und P. Kallós**, *Über die Vitalfärbung der Erythrocyten*. Eine Anfärbung roter Blutkörperchen gelingt nicht mit Vertretern der Azo-, der Triphenylmethan-, Oxyketonfarbstoffe u. Indigokarmin. Mit Methylenblau u. Neutralrot wurden in einzelnen roten Blutzellen nach 10—15 Min. feine Körner festgestellt, die nach einigen Stdn. wieder verschwanden. Es färben besser die Pyroninfarbstoffe: schwach das Na-Fluorescein u. das Erythrocin, die einen Teil der Blutkörperchen blaß orange-gelb bzw. blaßrot färben, gut das Phloxin, das eine hochrote Färbung gibt; nicht anfärbend sind das Eosin u. das Diaminblau. Aus Verss. in vitro an mit CO u. KCN vergifteten Zellen u. in vivo, u. a. an Blut von Perniciosakranken wird geschlossen, daß eine eigentliche Vitalfärbung der Erythrocyten nicht besteht, daß vielmehr jeder Färbungseffekt durch eine vorübergehende Schädigung der roten Blutkörperchen bedingt ist, während vollständig gesunde Zellen keine Farbstoffe aufnehmen. (Protoplasma 3 [1927]. 11—16. Budapest, Péter Pázmány Univ.) LOHMANN.

**L. Farmer Loeb und D. Krüger**, *Der Zustand des („freien“) Zuckers im Serum*. „Freier“ Blutzucker sind die durch Reduktion nachweisbaren Substanzen, die nach dem Entweißen des Vollblutes, des Plasmas oder Serums vorhanden sind, hauptsächlich Glucose. „Gebundener“ Blutzucker sind die reduzierenden Substanzen, die erst nach Hydrolyse reduzierend wirken; die chemische Natur dieser Substanzen steht noch nicht fest. Zur Best. des „freien“ Blutzuckers wurde die von OEHOLM angegebene Methode der freien Diffusion benutzt. Der Zucker beim Normalen, beim Diabetiker mit Hyperglykämie u. Glucosurie u. solchen ohne Glucosurie ist molekular dispers. Nichtauftreten von Glucosurie bei Hyperglykämie ist nicht durch physikal. Zustandsänderung des Zuckers bedingt. (Ztschr. klin. Med. 106 [1927]. 354—59. Berlin, I. med. Univ.-Klin., u. Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. für Faserstoffchemie.) REWALD.

**L. Lipowska, S. Sierakowski und H. Sparrow**, *Ultrafiltration der Scharlachtoxine*. Mit Hilfe der Ultrafiltration kann man die Scharlachtoxine bis zu einem beträchtlichen Grade konzentrieren u. reinigen. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 954—56.) Warschau, Hygien. Staatsinst.) REWALD.



**L. Maume** und **J. Dulac**, *Veränderung der antitoxischen Wirkung als Funktion der Ionisation*. (Vgl. auch C. 1927. II. 99.) Das Toxizitätsminimum einer Mischung zweier Salze ist von dem physiko-chem. Verh. des Milieus abhängig. Bisherige Verss. mit NaCl u. CaCl<sub>2</sub> ergaben, daß in binären Mischungen von Chloriden das Minimum der Toxizität zutage tritt bei solchen Mengen dieser beiden Salze, die, getrennt gel. (in 1 Vol. W. zu 1 Vol. Mischung), Lsgg. mit demselben Ionisationskoeffizienten ergeben würden. (Compt. rend. Acad. Sciences 184 [1927]. 1194—96.) HAMBURGER.

**Felix Klopstock**, *Über Lipoidantikörper*. I. *Versuche mit synthetischen Lipoiden*. Vf. behandelte Kaninchen mit dem von GRÜN u. LIMPÄCHER synthet. dargestellten *Lecithin* bzw. *Kephalin*. Nach Behandlung mit dem letzteren zeigten die Tiere Komplementbindungsrk. gegen Wassermannantigen, z. T. auch gegen Spirochätenextrakte, nicht regelmäßig aber gegen das zur Vorbehandlung benutzte Kephalin. Mit synthet. Lecithin waren die Ergebnisse unsicher. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. 104 [1927]. 435—39. Berlin, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biochem.) SCHNITZER.

**S. J. Ginsberg** und **W. S. Kalinin**, *Über das Konservieren des Komplementes*. Dem frischen Komplement gleichwertig ist Meerschweinchen Serum, das zu gleichen Teilen mit einer 4%ig. *Borsäurelsg.* versetzt ist, welche entweder in 5%ig. SrCl<sub>2</sub>- oder 10%ig. NaCl-Lsg. hergestellt ist. (Ztschr. Immunitätsforsch. exp. Therapie 53 [1927]. 219—26. Moskau, Inst. E. METSCHNIKOFF.) SCHNITZER.

**C.-I. Urechia** und **G. Popovicu**, *Einige Untersuchungen über die Biochemie der experimentellen Tetanie*. 9 Hunde wurden thyro-parathyrodektomiert. Es zeigte sich in der pretetan. Periode eine Vergrößerung des P-Geh. u. eine Verminderung des Ca-Geh. Die Starre u. die Krämpfe sind von einer Verminderung des P-Geh. begleitet, während das Ca sich wenig verändert. Der P-Geh. unmittelbar nach dem Tode ist äußerst groß, infolge sehr beschleunigter Autolyse, die Erhöhung des Ca ist weniger ausgesprochen. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 1012—15.) REWALD.

**F. Bremer**, **J. Titeca** und **L. van der Meiren**, *Über die Sensibilisierung mittels Curare bei der lokalen tetanischen Starrheit*. Die tetan. Starrheit wird durch Curare beeinflusst, wenn auch fast nie ganz aufgehoben, es bleibt immer eine schwache Spur zurück, die auch durch stärkere Dosen nicht beeinflusst wird. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 895—98.) REWALD.

**C.-T. Rietti**, *Diffusion des Harnstoffes in verschiedene Organflüssigkeiten*. Bei einem Hunde, dessen Nieren von der Zirkulation ausgeschlossen sind, findet man in das Blut injizierten Harnstoff zuerst im Speichel, in der Cerebrospinalfl., ziemlich schnell auch im Pankreassaft, in der Galle, sehr schnell in der Lymphe. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 1038—39. Buenos Aires, Physiol. Inst. med. Fakultät.) REW.

**A. Norgaard**, *Über die H-Ionenkonzentration in einigen Nahrungsmitteln und in den Faeces*. Mit Hilfe einer in der Arbeit näher beschriebenen elektr. Methode ist die [H] der verschiedenen Nahrungsmittel von der Citrone mit einem p<sub>H</sub> von 2,25 bis zum gekochten Eiweiß mit einem p<sub>H</sub> von 7,76 untersucht worden. Früchte haben p<sub>H</sub> bis 5, Bier u. Wein von 5—6, Fleisch von 6—7, Milch etwa 6,5, Eier 7,8. Unsere Nahrung ist also vorwiegend sauer. Während der Verdauung schwankt das p<sub>H</sub> der Nahrung sehr. Im Kote schwankt das p<sub>H</sub> von 5,2—9,2. Vielleicht ist die bakterielle Zers. der Grund, daß der Kot alkal. ist als die aufgenommene Nahrung. (Acta med. scandinav. Supp.-Bd. 16 [1926]. 377—83; Ber. ges. Physiol. 40. 645—46. Ref. ELLING-HAUS.) HAMBURGER.

**L. Barthe** und **E. Dufilho**, *Über die Bestimmung von Chlor und Natrium in der Milch weiblicher Säugetiere*. Die nach LANDAT-DENIGES bestimmte Cl-Menge ist größer als die Menge, die einer Bindung als NaCl entspricht; wahrscheinlich ist Cl an Ca gebunden, besonders in Frauen- u. Stutenmilch. Während der Lactation finden sich nur Spuren von Na (bestimmt nach der von Vf. modifizierten STRENG-BLACHE-TIERE-Methode), das für das Neugeborene keine Bedeutung zu haben scheint. Es ist falsch, gefundene Cl-Mengen als NaCl zu berechnen. (Compt. rend. Acad. Sciences 185 [1927]. 613—15. Ind. laitière 52 [1927] Nr. 10. 12—14.) HAMBURGER.

**K. F. Hoffmann**, *Der Rhodangehalt des Speichels*. Dem Rhodan kommt im Körperhaushalte eine bestimmte, nicht näher bekannte Rolle zu, eine Änderung im Gleichgewicht des Körperhaushaltes hat auch einen Wechsel des Rhodangeh. im Speichel zur Folge. (Ztschr. med. Chem. 5 [1927]. 91—92. München.) FRANK.

**Alfred Brauchle**, *Rohkost als Heilnahrung*. Vf. faßt den Begriff „Rohkost“ ausschließlich im Sinne des Vegetarismus. Die Rohkostvegetarier beschränken sich auf den Genuß roh genießbarer Vegetabilien, also auf frische u. getrocknete Früchte,



Nüsse, eßbare Wurzeln u. Salatkräuter. Die Wirksamkeit der Rohkost liegt in ihrem Reichtum an Mineralsalzen u. Vitaminen, in ihrem geringen Eiweißgeh. u. Wegfall von Reizstoffen. Von Bedeutung ist ferner die Anregung der Darmperistaltik durch die großen Massen nicht ausgenutzter Cellulose u. durch die Gärung der Kohlenhydrate. (Therapie d. Gegenwart 68 [1927]. 505—10. Berlin, Univ.) FRANK.

**Filippo Uselli**, *Die Ernährung mit autoklavierten Stoffen. III. Der Haushalt der festen Stoffe bei der Ernährung mit autoklaviertem Fleisch.* (Vgl. C. 1927. I. 1610.) Der Stoffwechsel von vitaminfrei ernährten Tieren ist von verschiedenen Autoren geprüft worden, u. man hat meist eine positive N-Bilanz während des bei weitem größten Teil des Vers. festgestellt, was vom Vf. am Hundever. bestätigt wurde, bis schließlich die Nahrungsaufnahme gering wurde. Zu der von BIKEL ausgesprochenen Theorie, nach der die Vitamine die Körperzellen zur Aufnahme der resorbierten Nahrungsstoffe befähigen sollen, stimmt der Befund, daß der Versuchshund seine Fett- u. Kohlehydratreserven vollständig aufbraucht, nicht. (Biochem. c terap. sperm. 13 [1926]. 319—34; Ber. ges. Physiol. 39. 674. Mailand. Ref. SCHMITZ.) HAMBURGER.

**Harry Goldblatt und Alan R. Moritz**, *Wärme- und Oxydationswirkung auf den Nährwert eines Proteins.* (Vgl. C. 1927. I. 1697.) Durch Erhitzen auf 110° resp. 130° während 36 Stdn. inaktiviertes Casein verliert nicht an Nährwert. (Journ. biol. Chemistry 72 [1927]. 321—26. Cleveland, Department of Pathology, School of Medicine of Western Reserve Univ.) HAMBURGER.

**Bordas**, *Die Milchsäure in der Ernährung.* Gutachten über die Unschädlichkeit der Milchsäure, vorausgesetzt, daß Verunreinigung mit Cu, Zn, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Oxalsäure u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auch in Spuren ausgeschlossen ist. (Ann. Falsifications 20 [1927]. 472 bis 477.) GROSZFELD.

**P. W. Tainsh**, *Vorratsquellen von Vitamin A und D.* Vf. hat aus Lebertran einen schmackhaften Extrakt, der die Vitamine A u. D in stark konz. Form enthält, hergestellt u. diesen ohne Verlust an Vitaminen mit Margarine vermischt. Solche Margarine ist ein vollwertiger Ersatz für Butter. (Nature 120 [1927]. 515. Port Sunlight.) E. JOSEPHY.

**Arthur Scheunert und Martin Schieblich**, *Über das verschiedene Verhalten von Tauben und Hühnern bei Deckung ihres Vitamin-B-Bedarfs durch frisches grünes Pflanzenmaterial.* (Vgl. C. 1928. I. 87.) Von Tauben werden nach Fütterung mit frischen Zuckerrübenblättern, Gras u. Luzerne u. einigen Samenfutterarten größere Mengen zur Deckung des Bedarfs an antineurit. Faktor des Vitamins B benötigt als von Hühnern. Daher sind Tauben zur Prüfung solchen Materials ungeeignet, da man ihnen nicht so große Mengen beibringen kann. (Biochem. Ztschr. 186 [1927]. 222—28. Leipzig, Univ.) HIRSCH-KAUFFMANN.

**I. M. Heilbron, E. D. Kamm und R. A. Morton**, *Absorptionsbanden von Ergosterin und Vitamin D.* (Vgl. C. 1927. II. 1437.) Vff. entgegnen auf die Kritik von ROSENHEIM u. WELSTER (C. 1927. II. 2553), daß die Ergebnisse dieser Forscher keineswegs im Widerspruch zu den spektroskop. Befunden der Vff. stehen, sondern diese sogar stützen. Die Bande bei 247  $\mu\mu$  rührt vom Vitamin D her. Will man bei der photochem. Bldg. von Vitamin D aus Ergosterin zu guten Ausbeuten gelangen, so darf die Bestrahlung nicht mit der Quarzquecksilberlampe erfolgen, da diese Strahlen emittiert, die das Vitamin zers. Die Absorptionsbanden von Ergosterin u. Vitamin D überdecken sich im Gebiet 230—270  $\mu\mu$ . Bei hoher Ergosterinkonz. wird die meiste Energie bei diesen Wellenlängen zur Bldg. von Vitamin D verbraucht u. nicht zu dessen Zers. Das Ergosterin wirkt also als Schutzsubstanz, bis die Konz. des Vitamins D ein Maximum erreicht, dann sinkt die Vitaminkonz. plötzlich auf Null. (Nature 120 [1927]. 617—18. Liverpool, Univ.) E. JOSEPHY.

**Adriano Parino**, *Über die Regeneration des Knochengewebes bei Avitaminosen.* (Vgl. C. 1927. I. 2569.) Verss. des Vfs. an Tauben zeigen, daß ein Mangel an Vitamin B die Knochenregeneration merkbar im Sinne einer Verzögerung derselben bzw. eines geringeren Ausmaßes an regeneriertem Knochengewebe beeinflusst. Die Bindegewebsneubldg. dagegen ist kaum gestört, so daß das Bindegewebe im Regenerat gegenüber den Normaltieren überwiegt. (Arch. di fisiol. 24 [1926]. 565—80; Ber. ges. Physiol. 39. 675. Pavia, Univ. Ref. WASTL.) HAMBURGER.

**Rudolf Degkwitz**, *Zum Kampfe gegen die Rachitis.* Übersichtsreferat. Vf. fordert, daß durch die in Aufnahme gekommene perorale Zufuhr antirachit. aufgeladener Substrate oder chem. reiner Vitasterine die Propaganda für Licht u. Sonnenbäder nicht



in den Hintergrund gedrängt wird. (Dtsch. med. Wehschr. 53 [1927]. 1973—76. Greifswald, Univ.) FRANK.

**O. Pico Estrada**, *Sensibilität von Ratten, denen die Nebennieren fortgenommen sind, gegen die B-Avitaminose*. Ratten ohne Nebennieren sind viel empfindlicher gegen B-Avitaminose als n. Tiere. Sie haben ein viel größeres Verlangen nach B-Vitaminose, besonders zwischen dem 10.—50. Tag nach der Operation. Alle Organe, bis auf die Nieren, nehmen an Gewicht ab. Das Leberglykogen ist außerordentlich verringert. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 1031—32. Buenos Aires, Physiol. Inst. med. Fakultät.) REWALD.

**S. Edlbacher und K. W. Merz**, *Über den Stoffwechsel der Tumoren*. Alle malignen Säugertumoren, Sarkome, Carcinome, Granulationen, Polypen u. embryonalen Gewebe zeigten ein über der Norm gesteigertes Argininspaltungsvermögen. Der hohe Arginasegehalt sonst negativer Gewebe ist ein Wachstumsfaktor, der diesen Geweben gemeinsam ist. Neben der gesteigerten Glykolyse bildet das erhöhte Argininspaltungsvermögen ein typ. Kennzeichen maligner Tumoren. Säuger- u. Vogeltumoren unterscheiden sich durch ihren verschiedenen Arginasewert, entsprechend dem verschiedenen Eiweißstoffwechsel dieser Tierklassen. Durch diese niedrigen Arginasewerte kennzeichnet sich das Roussarkom in charakterist. Weise vor dem Säugertumoren. Histidin, Lysin, Nucleinsäure, Asparaginsäure, Alanin, Leucin, Glutaminsäure, Glykokoll, Tryptophan, Harnsäure u. Allantoin bilden unter der Einw. der Fermente der verschiedenen Tumoren kein  $\text{NH}_3$  oder Harnstoff. (Ztschr. physiol. Chem. 171 [1927]. 252—63. Heidelberg, Physiol. Inst.) GUGGENHEIM.

**Javillier, H. Allaire und S. Rousseau**, *Nuclein-Phosphor, Phosphorbilanz und Phosphorverhältnis während des Wachstums*. Ausbau früherer Ergebnisse (Compt. rend. Acad. Sciences 183. 619; C. 1927. I. 620) über die verschiedene Bindungsform des P in Organen. Bei der Geburt ist der Geh. an Nuclein-P viel größer als an Lipoid-P. Von der Geburt bis zum Ende der Lactationsperiode senkt sich der Nuclein-P-Geh., u. zwar weit unter den Lipoid-P-Geh., steigt dann wieder an, bleibt aber später immer niedriger als dieser. Das umgekehrte Verhältnis herrscht beim Lipoid-P, der sehr stark nach der Geburt ansteigt, besonders in der ersten Woche, dann langsamer bis zum Ende der Lactationsperiode. Das Verhältnis Nuclein-P: Lipoid-P unterliegt größeren Schwankungen von 1,14 am Anfang bis zu 0,46. Das Verhältnis Nuclein-P: Gesamt-P senkt sich von 0,14 bis auf 0,07. Dasjenige von Lipoid-P: Gesamt-P dagegen steigt von 0,12 bis auf 0,19. (Compt. rend. Acad. Sciences 184 [1927]. 1351 bis 1353.) REWALD.

**A. Noma**, *Milz- und Kohlehydratstoffwechsel*. V. Mitt. *Über die Glykogenbildung*. (IV. vgl. C. 1927. II. 1167.) Milzlose Kaninchen verlieren nicht das Vermögen, aus zugeführtem Traubenzucker *Glykogen* zu bilden. Der Milz scheint beim Kohlehydratstoffwechsel keine besondere Bedeutung zuzukommen. (Okayama-Sgakkai-Zasshi 1926. 1185—1211. Dtsch. Zusammenfassung. 1212—13. [Japan]; Ber. ges. Physiol. 40. 384. Ref. ABELIN.) HAMBURGER.

**John G. Reinhold und Walter G. Karr**, *Kohlehydrat-Ausnutzung*. II. *Über das Verschwinden der verschiedenen Kohlehydrate aus dem Blut*. (I. vgl. C. 1926. II. 911.) Alimentäre Hyperglykämie wird durch Galaktose, Maltose, Saccharose, Stärke, Lactose u. Fructose erzeugt. Vorherige Eiweißzufuhr (Gelatine) vermindert die hyperglykäm. Wrkg. der erwähnten Zucker mit Ausnahme der Maltose, bei welcher der gegenteilige Effekt erreicht wird. Maltose, Galaktose u. Fructose vermindern Hyperglykämie, die durch Glucose erzeugt ist; der Stärke u. Lactose fehlt diese Fähigkeit. Hyperglykämie infolge von Glucose-Maltose- u. Glucose-Fructose-Mischungen sind verschieden von solchen auf Grund von Disacchariden wie Lactose u. Saccharose. (Journ. biol. Chemistry 72 [1927]. 345—65. Philadelphia, Philadelphia General Hospital and the Graduate School of Medicine of the Univ. of Pennsylvania.) HAMB.

**Edward H. Mason**, *Untersuchungen über Dioxyaceton*. II. *Gaswechsel und Kohlenhydratstoffwechsel beim Diabetes mellitus*. (I. vgl. C. 1927. I. 2570.) Dioxyaceton verhält sich beim Diabetes im Gaswechsel u. Kohlenhydratstoffwechsel ganz anders als Glucose. (Journ. of clin. investig. 2 [1926]. 533—43; Ber. ges. Physiol. 39. 49. Montreal, Roy. victoria hosp. a. Med. dep., Mc Gill-univ. Ref. KNIPPING.) HAMBURGER.

**O. Kauffmann-Cosla und Jean Roche**, *Über die Ausscheidung von Milchsäure und Acetaldehyd bei der Dyskarbonurie des Diabetes und beim Fehlen der Vitamine A, B, C*. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 807—09. Straßburg, Inst. de Chimie biol.) MEIER.



**M. Bürger und H. Habs**, *Über die Veresterung des Serumcholesterins bei Leberkrankheiten*. Bei allen Lebererkrankungen, die zur Abflußbehinderung der Galle zum Darm führen, kommt es zu einer Retentionshypercholesterinämie, bedingt durch eine einseitige Zunahme des freien Cholesterins, woraus eine relative Verminderung des Estercholesterins resultiert. Bei Lebererkrankungen ohne Ikterus kann es gleichfalls zu einer Vermehrung des Cholesterins im Serum kommen, wobei die Veresterung ungestört ist. Lebercirrhosen mit Vermehrung des Serumbilirubins verhalten sich verschieden, ein vollkommenes Verschwinden der Cholesterinester aus dem Blute wurde nicht beobachtet. Der Veresterungswert des Serumcholesterins gestattet demnach keinen sicheren Rückschluß auf den Funktionszustand der Leber. (Klin. Wchschr. 6 [1927]. 2221—23. Kiel, Univ.) FRANK.

**K. Beckmann**, *Resynthese der Milchsäure bei Störungen der Leberfunktion*. Vorl. Mitt. Bei Störungen der Leberfunktion findet sich sowohl im Tierversuch, als auch beim Menschen nach Injektion von milchsäuren Salzen eine deutliche Störung des Abstromes der Milchsäure aus dem Blute. Hieraus schließt Vf., daß auch die bei dekompensierten Herzfehlern beobachteten ähnlichen Störungen in erster Linie auf eine Störung der Leberfunktion durch Stauung zurückzuführen sind. (Klin. Wchschr. 6 [1927]. 2229—31. Greifswald, Univ.) FRANK.

**Hans Seel**, *Pharmakologische Untersuchungen über natürliches und synthetisches Menthol*. Natürliches, opt. aktives Menthol wurde im Vergleich mit verschiedenen isomeren, synthet. Mentholen, darunter Isomenthol, Neomenthol u. Neo-Isomenthol, pharmakolog. untersucht. Dabei ergab sich, daß nur hinsichtlich des Grades der Wrkg. Unterschiede bestehen. Die Art der Wrkg. ist durchaus die gleiche. Das natürliche, opt.-akt. Menthol ist etwa doppelt so giftig wie die synthet., opt.-inakt. Mentholpräparate, mit Ausnahme des Neo-Isomenthols, das ungefähr dieselbe Giftigkeit besitzt wie das natürliche Menthol. Die Menthole des Handels sind scheinbar nicht immer einheitlich zusammengesetzt. Die Giftwrkgg. der Menthole sind im allgemeinen gering. Hinsichtlich des Geruches u. des Geschmacks ist das synthet. inakt. Menthol von den natürlichen Handelsmentholen nicht zu unterscheiden; dagegen zeigen Iso-, Neo- u. Neo-Isomenthol mehr oder weniger campherartigen Geruch u. Geschmack. Gegen die medicin. Verwendung des kryst. synthet. inakt. Menthols vom F. 35—36° bestehen vom pharmakolog. Standpunkte aus um so weniger Bedenken, als es weniger giftig ist als manche natürlichen Menthole des Handels. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 122 [1927]. 338—53. Würzburg, Univ.) HAMBURGER.

**Raymond Hamet**, *Über den Einfluß von Yohimbin auf die Intestinalwirkung des Adrenalins und Ouabains*. Die Intestinalwrkg. von Yohimbin wird zweckmäßig durch die Kontraktionen des Darms in situ beim chloralisierten Hund mit Hilfe eines Kautschukballes, der in das Lumen des Jejunums eingeführt wird, festgestellt. Im Gegensatz zum Adrenalin wird die durch Digitalisglucoside erzeugte Hypertension weder durch Yohimbin, noch durch Ergotamin umgekehrt. (Compt. rend. Acad. Sciences 185 [1927]. 610—13.) HAMBURGER.

**Léon Binet und Henri Binet**, *Biochemische Untersuchungen über Ölinjektionen*. (Vgl. LÉON BINET u. J. VERNE, C. 1927. II. 2326.) Unters. über intravenöse Ölinjektionen ergaben, daß das Öl in dem Capillarnetzwerk der Lunge festgehalten wird u. zu einer Hypotension der Arterien u. Hypertension der Venen führt. Zugleich findet Zers. des Fettmol. statt. Bei verletzten Lungenteilen ist die Rk. besonders deutlich. Vollständige Entfernung des Öles findet jedoch nicht immer statt, da bei einer Jodölinjektion im Röntgenbild noch 7 Tage nach der Injektion Ölrreste im Lungenfeld nachgewiesen wurden. — Die in einem Öl gel. oder suspendierten Substanzen werden je nach ihrer Eigenart schneller oder langsamer oder ebenso schnell resorbiert wie das Öl. Sudan u. Chlorophyll sind noch nachzuweisen, wenn das Öl längst verschwunden ist. Dagegen werden Campher u. Jodoform schneller resorbiert als das Öl. Bei Injektionen von öligen Bi-Suspensionen kann Bldg. von Seife stattfinden, die nicht resorbiert wird. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 6 [1927]. 388—98.) L. JOS.

**M. S. Guttmacher und Robert Weiss**, *Über den Einfluß von Urethannarkose auf die spezifische dynamische Wirkung von Glykokoll und Glucose bei Kaninchen*. (Journ. biol. Chemistry 72. 283—97. Prag, Dtsch. Univ. — C. 1927. I. 1857.) HAMB.

**Grage**, *Erfahrungen mit dem Morphinderivat Dilaudid*. Klin. Bericht über günstige therapeut. Erfahrungen mit Dilaudid, besonders als Analgetikum. Es besteht eine Gewöhnungsgefahr, die aber nicht so groß ist, wie bei andern Morphinderivv. (Dtsch. med. Wchschr. 53 [1927]. 1979—81. Chemnitz, Städt. Nervenheilanstalt.) FRANK.



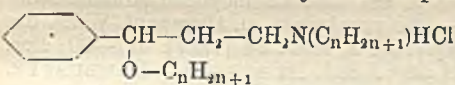
**E. Brenner**, *Valyl in der Therapie neurotischer Zustände*. Das Valoriansäure-diäthylamid „Valyl“ in Dosen von 2—3 Perlen 2—3-mal täglich erwies sich als ausgezeichnetes Mittel gegen neurasthen. Zustände der verschiedensten Art. (Pharmaz. Ber. 2 [1927]. 149—50. Neu Oderberg [Tschechoslowakei].) L. JOSEPHY.

**Emil Troján**, *Über die Anwendung der Rivanollösung in der Chirurgie*. Rivanol ist nicht nur ein pantherapeut. Mittel im Sinne MORGENROTHS bei allen mit Staphylo- oder Streptokokken infizierten Wunden, es ermöglicht auch bei asept. Operationen die Tötung etwa in die Wunde gelangter Erreger. Wenigstens können diese mit Rivanol so weit abgeschwächt werden, daß direkte Heilung vor sich geht. (Dtsch. med. Wchschr. 53 [1927]. 2033. Szeged [Ungarn], Univ.) FRANK.

**Erich Ebstein**, *Zur Geschichte der Abführmittel*. Vf. bespricht die im Laufe der Zeit gebräuchlich gewordenen u. noch gebräuchlichen Abführmittel u. empfiehlt *Agarol* (Herst. Pharm. Fabrik W. R. WARNER u. Co., Berlin) als schonendes u. zuverlässiges Mittel. Es ist eine Emulsion aus Agar-Agar mit Mineralöl unter Zusatz von Phenolphthalein. (Ztschr. med. Chem. 5 [1927]. 85—86. Leipzig.) FRANK.

**W. Schöndube** und **O. Lürmann**, *Über die Wirkung des Morphiums auf die Gallenwege*. Morphium allein bringt den Lebergallenfluß zum Versiegen, eine Hypophysin- oder Ölkontraktion kommt unter Morphium nicht zur Wrkg. Eine schon im Gang befindliche Entleerungsaktion der Gallenblase wird durch Morphium oder ähnliche Präparate, wie Eukodal, unterbrochen. Atropin vermag den durch Morphium aufgehobenen Entleerungsreiz nicht wieder zur Wirksamkeit zu bringen. Die Wrkg. des Morphiums besteht demnach in einer Erschlaffung des Hohlorgans mit gleichzeitiger Kontraktion der Portio duodenalis choledochi. Gleichzeitige Gabe von Atropin zu Morphium bei Koliken unterstützt also auf der einen Seite die Erschlaffung des Hohlorgans u. verhindert andererseits spast. Vorgänge im Mündungsgebiet. (Münch. med. Wchschr. 74 [1927]. 1906—09. Frankfurt a. M., Univ.) FRANK.

**W. Dulière**, *Einwirkung neuer Aminoäther aus der Gruppe der Ephedrine auf den isolierten Darm der Säugetiere*. Geprüft wurden synthet. Alkaloide der Gruppe:



die in naher Verwandtschaft zum Adrenalin stehen. Die Unters. wurden an Darmschleifen von Kaninchen ausgeführt. Schon sehr kleine Dosen senken den Tonus u. können sogar völligen Stillstand der Bewegungen bewirken. Beim Katzendarm beobachtet man die gleichen Erscheinungen, nur daß die wirksamen Dosen hier noch viel geringer sind. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 905—06. Löwen, Univ.) REW.

**William S. Middleton** und **K. K. Chen**, *Ephedrin. Eine klinische Studie*. Ephedrin erhöht den systol., in geringem Maße auch den diastol. Blutdruck; die Pulszahl ist meist erhöht, bisweilen erniedrigt. Nebensymptome: Schwitzen, Extrasystolen, Palpitationen, Schwächezustände, Hitze- u. Kältegefühl, Nausea, Erbrechen u. Schwindelanfälle etc. Eine schnell vorübergehende mydriat. Wrkg. ist für Untersuchungszwecke besonders vorteilhaft. (Arch. of internal med. 39 [1927]. 385—403; Ber. ges. Physiol. 41. 427. Madison, Univ. of Wisconsin. Ref. HÜRTHLE.) HAMBURGER.

**K. K. Chen**, *Vergleichende Untersuchung über Ephedrin, Pseudoephedrin und  $\beta$ -Phenyläthylamin, mit Rücksicht auf ihre Wirkung auf Pupille und Blutdruck*.  $\beta$ -Phenyläthylamin: lokal appliziert keine Mydriasis; intravenös injiziert Blutdrucksteigerung; peroral gegeben ohne Einfluß. Pseudoephedrin: keine Mydriasis, aber intravenös oder peroral zugeführt Blutdrucksteigerung. Pseudoephedrin dreht rechts (Hydrochlorid  $[\alpha]_D^{20} = 61,73^\circ$ ), Ephedrin dreht links (Hydrochlorid  $[\alpha]_D^{20} = -34,96^\circ$ ). Die pharmakolog. Wrkg. des Pseudoephedrins ist weniger intensiv als die von Ephedrin. (Arch. of internal med. 39 [1927]. 404—11; Ber. ges. Physiol. 41. 427. Madison, Univ. of Wisconsin. Ref. HÜRTHLE.) HAMBURGER.

**A. Kratinow** und **A. Sack**, *Beiträge zur Physiologie des Erbrechens*. II. Mitt. *Zur Frage des Mechanismus der Wirkung der nachfolgenden kleinen Dosen Apomorphins auf den Darm*. (I. PFLÜGERS Arch. Physiol. 216; C. 1927. II. 1367.) Am isolierten Katzendarm wirken aufeinanderfolgende Zusätze von Apomorphin ständig abnehmend, auch Pilocarpin wirkt nach der ersten wirksamen Apomorphindosis erheblich schwächer. Nach vorheriger Gabe von Pilocarpin haben kleine Dosen Apomorphin eine zunehmende Wrkg. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 217 [1927]. 655—63. Moskau, Forschungslaborat. für Biol. Swerdlow. Univ.) MEIER.

**Hans Hildesheimer**, *Lokale Behandlung mit Jod-Salicylsäureestern, insbesondere mit Rheukomen*. Rheukomen (Herst. ALBERT MENDEL, A.-G., Berlin) ist ein J-Salicyl-



säurepräparat, in welchem das J aliphat. mit dem Salicylsäureester verbunden ist u. demnach leicht abgespalten werden kann. Zudem enthält Rheukomen noch einen Zusatz von Ameisensäure, als Salbengrundlage dient eine Neutralfettsalbe. Das Präparat bewährte sich bei Arthritiden verschiedenster Art, neuralg. Schmerzen u. dergleichen Leiden. (Dtsch. med. Wchschr. 53 [1927]. 2035—36. Berlin-Schöneberg, Auguste Viktoria-Krankenh.) FRANK.

**L. Reiner** und **J. Köveskuty jr.**, *Über den Wirkungsmechanismus von Bayer 205.* In Verss. an Ratten stellte Vf. fest, daß „Bayer 205“ seine Wrkg. unmittelbar auf die Trypanosomen ausübt. Da das Mittel die Erreger allein nicht tötet, muß auch der Tierkörper am Ausheilungsprozeß teilnehmen. (Dtsch. med. Wchschr. 53 [1927]. 1988—89. Budapest, Univ.) FRANK.

**L. Jendrassik** und **L. Antal**, *Kationen und parasymphatische Gifte. Ein Beitrag zur Frage der Zondekschen Theorie.* (Biochem. Ztschr. 188 [1927]. 75—89. — C. 1927. II. 1722.) MEIER.

**Elin Helaers**, *Einwirkung des Lobelins auf die Atmungsvorgänge des Kaninchens bei Morphiumintoxikation.* Lobelinhydrochlorid, nach Verabfolgung des Morphins injiziert, kann die respirator. Depression, die hierdurch hervorgerufen wird, günstig beeinflussen u. die Wrkg. neuer Morphindosen in dieser Richtung hemmen. Das tritt aber nicht ein, wenn zuerst Lobelin u. dann Morphin gegeben wird. Besser wirkt jedoch Hexeton (in Lsg. von Na-Benzolat), da die Beeinflussung konstanter ist, außerdem ist Lobelin selbst tox. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 914—16.) REWALD.

**A. S. Minot**, *Die Beziehungen zwischen Calcium und der Giftigkeit von Tetrachlorkohlenstoff bei Hunden.* Ca-Salze heben die Schädigungen durch CCl<sub>4</sub> auf, eine wichtige Feststellung für die Notwendigkeit einer Ca-reichen Nahrung bei Kuren mit Tetrachlorkohlenstoff als Anthelminthicum. Bekannt ist, daß Gallenfarbstoffe sich mit Ca verbinden, wodurch eine Abnahme des Ca-Vorrats der Gewebe u. des ionisierten Ca im Blute erfolgt; daher ist für alle mit Ikterus verbundenen Erkrankungen — Vf. bringt den durch CCl<sub>4</sub> auftretenden Ikterus u. die dadurch mögliche Abnahme des ionisierten Blut mit Ca in Zusammenhang — die prophylakt. u. therapeut. Wrkg. des Ca von Bedeutung. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. 24 [1927]. 617—20; Ber. ges. Physiol. 41. 422. Nashville, Vanderbilt univ. Ref. HÜRTILE.) HAMBURGER.

**D. Michail** und **P. Vancea**, *Die Glykämiekurve im Laufe einer Naphthalin-Intoxikation.* (Vgl. auch C. 1927. I. 2212.) Die Naphthalinhyperglykämie ist ebenso ausgesprochen wie die Hypercholesterinämie, aber um sie zu verfolgen, muß man sie möglichst im Moment der Vergiftung studieren, da sie im Gegensatz zur Hypercholesterinämie, die eine chron. Tendenz hat, dazu neigt, sich schnell zu erschöpfen. (Compt. rend. Soc. Biologie 96 [1927]. 1456—57. Laborat. de la Clin. ophthal. moliq.) HAMB.

**Brieger**, *Thallium-Strychninvergiftung.* Klin. Bericht über einen tödlichen Vergiftungsfall bei einem 3-jährigen Kinde nach dem gleichzeitigen Genuß von Strychnin-Weizen u. mit Tl-Salzen präparierten Getreidekörnern. Welchen Anteil an dem letalen Ausgang das Tl-haltige „Zelio“ der I. G. Farben hatte, ließ sich nicht abgrenzen. Vf. hält es für angebracht, auch Tl-Präparate dem freien Verkehr zu entziehen. (Dtsch. Ztschr. ges. gerichtl. Med. 10 [1927]. 634—37. Marburg, Univ.) FRANK.

**Erich Leschke**, *Die Behandlung der Tuberkulose mit Triphal.* Vf. berichtet über günstige Erfolge bei manchen Arten von Tuberkulose mit dem Au-Präparat Triphal. (Dtsch. med. Wchschr. 53 [1927]. 1983—85. Berlin.) FRANK.

**H. Schmidt**, *Behandlung der Lungen- und Kehlkopftuberkulose mit Triphal.* Triphal erwies sich bei niedriger Dosierung als mild wirkendes Mittel, dem nicht jede Bedeutung für die Therapie der Tuberkulose abzusprechen ist. Eine Wrkg. auf den klin. Befund bei tuberkulösen Lungenprozessen war nur in einzelnen Fällen festzustellen, auffallend blieb ferner die Wirkungslosigkeit des Triphal hinsichtlich des Bacillenverlustes. (Dtsch. med. Wchschr. 53 [1927]. 1986—87. Ruppertshain i. Th., Lungenheilstätte.) FRANK.

**W. Unverzagt**, *Erfahrungen mit Goldtherapie bei Tuberkulose.* Als Reiztherapie, nicht als bakteriotropes Mittel, bedeutet die Goldbehandlung der Tuberkulose einen gewissen Fortschritt. Vf. warnt aber vor einer Überschätzung der Heilerfolge u. einer kritiklosen Anwendung in der allgemeinen Praxis. (Dtsch. med. Wchschr. 53 [1927]. 1985—86. St. Blasien, Sanator. f. Lungenkranke.) FRANK.

**F. Mattausch**, *Über das monomethylarsinsäure Natrium (Arsamon) in der Phthisiotherapie.* Ein Beitrag zur Arsenbehandlung der Tuberkulose. Arsamon, monomethylarsinsäures Na, hat sich bei der Behandlung der Tuberkulose als ein die Abwehrkräfte



aktivierendes Mittel gut bewahrt. (Wien. med. Wchschr. 77 [1927]. 1584—88. Wien, Behandlungsstelle f. Lungenkranke der Wiener städt. Straßenbahn.) FRANK.

## G. Analyse. Laboratorium.

**Franz M. Feldhaus**, *Zur Geschichte des Bunsenbrenners*. (Vgl. KISTNER, C. 1915. II. 777.) ELSNER hat zuerst den Mischbrenner bei der Herst. hauswirtschaftlicher Gasapp. erfunden; es ist aber anzunehmen, daß BUNSEN unabhängig von ELSNER zur Erfindung des Mischbrenners kam. (Chem. Apparatur 14 [1927]. 252—53.) JUNG.

**St. Reiner**, *Ein aufklappbarer und allseitig verschiebbarer elektrischer Röhrenofen für Temperaturen bis etwa 1300°*. Der Ofen (Hersteller: Laboratoriumsbedarf-Ges., Essen, Herkulesstr. 9/11) ermöglicht Entleeren u. Neubeschicken des Rk.-Rohres ohne Abkühlen des Ofens. (Chem.-Ztg. 51 [1927]. 865. Duisburg.) JUNG.

**Friedr. Lee Mickle, Stanley H. Osborn und Caryl C. Carson**, *Laboratoriumsprüfung klinischer Thermometer als Aufgabe der Volksgesundheit*. Beschreibung u. Abbildung einer Prüfungsanlage. Statist. Übersicht über Beanstandungen für 1922 bis 1927. (Amer. Journ. publ. Health 17 [1927]. 1130—34. Hartford, Conn. State Dep. of Health.) GROSZFELD.

**Emil Hatschek**, *Frühe Versuche über Ultrafiltration*. Vf. macht darauf aufmerksam, daß die ersten Ultrafiltrationsverss. von WILLIBALD SCHMIDT (Annalen der Physik u. d. Chemie 99. 337 [1856]) beschrieben sind. (Nature 120 [1927]. 515. Nottingham.) E. JOSEPHY.

**Chas. N. Shaw**, *Ein selbst hergestellter Vakuumofen*. Es wird gezeigt, wie ein solcher aus vorhandenen Geräten selbst zusammengestellt wurde. (Chemist-Analyst 16 [1927]. Nr. 2. 14. Chattanooga [Tenn.]) RÜHLE.

**J. B. Hill und S. W. Ferris**, *Laboratoriumsfraktionierkolonnen*. Die üblichen Fraktionierkolonnen erwiesen sich als weniger wirksam, als HEMPEL-Kolonnen mit geeigneten Füllungen, besonders Eisenketten. Die SNYDER-Kolonne, bei der kleine Glasballons, die im Gebrauche auf der kondensierten Fl. schwimmen, auf Einschnürungen des Rohres sitzen, haben sich dieser gegenüber als nur unbedeutend überlegen erwiesen. (Ind. engin. Chem. 19 [1927]. 379—82.) TYPKE.

**Jas. T. Donnelly, C. Hamilton Foott, Harald Nielsen und Joseph Reilly**, *Quecksilberszillationspumpe*. Vf. beschreiben eine einfache Hg-Oszillationspumpe zum Zwecke des ständigen Umlaufs größerer Gasmengen im geschlossenen System. Das Hg befindet sich in einem mit dem Vorratsgefäß kommunizierenden U-Rohr, dessen einer oben geschlossener Schenkel durch einen seitlichen Hahn mit der Saugpumpe in Verb. steht. Die Oszillation des Hg wird durch wechselnde Unter- u. Überdrucke in diesem geschlossenen Schenkel bewerkstelligt mit Hilfe eines durch einen Schwimmer jeweilig geschlossenen u. geöffneten, in der Kuppe des Rohres befindlichen Ventils. (Zeichnung.) (Journ. Soc. chem. Ind. 46 [1927]. T 437—38. Cork, Univ. Coll.) HERZOG.

**T. C. Green**, *Entfernung der Kalischmelze aus Platintiegeln*. Es handelt sich um die Ermöglichung des leichten Entfernens der Kalischmelze aus hohen u. schmalen Pt-Tiegeln nach J. LAWRENCE SMITH bei der K-Best. Man füllt zunächst auf den Boden des Tiegels, 10—15 cm hoch  $\text{CaCO}_3$ , führt dann einen Korkbohrer ein u. füllt den Raum zwischen diesem u. der Tiegelwand mit  $\text{CaCO}_3$  aus. In den Bohrer füllt man das Schmelzgemisch aus  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CaCO}_3$  u. der zu untersuchenden Probe u. deckt das Gemisch mit einer Schicht  $\text{CaCO}_3$  ab. Nun zieht man den Korkbohrer langsam heraus, indem man die äußere  $\text{CaCO}_3$ -Füllung leicht an die innere Tiegelwand andrückt. Beim Erhitzen umgibt sich die Schmelze mit einer Schicht  $\text{CaO}$ , so daß die Schmelze nicht an die Tiegelwand gelangt u. leicht ohne Rückstand aus dem Tiegel zu entfernen ist. (Chemist-Analyst 16 [1927]. Nr. 2. 16. Wooster [Ohio].) RÜHLE.

**K. H. Slotta**, *Meßbombe für leichtflüchtige Stoffe*. Die Meßbombe (Hersteller: STRÖHLEIN & Co., Düsseldorf 39) besteht aus einem Bombenrohr, in das bis zu  $\frac{3}{4}$  seiner Länge ein Rohr mit Schliffhahn eingeschmolzen ist; ein ebensolcher ist rechtwinklig abgebogen daneben angesetzt. Die Bombe ist auf halbe oder ganze cm kalibriert. Sie eignet sich zum Aufbewahren u. Abmessen von leichts. oder stark-riechenden Stoffen, wie wasserfreie Blausäure, Phosgen, Methylisocyanat, Methylbromid usw. (Ztschr. angew. Chem. 40 [1927]. 1341—42. Breslau, Univ.) JUNG.

**D. S. Davis**, *Eine Adhäsionsprobe*. Sie dient zur Best. der Klebfähigkeit von Mehl, Dextrin, Wasserglas usw. u. besteht in dem Vermischen der Probe mit steigenden Mengen h. W. u. der Prüfung dieser Verdünnungen auf die Haftfähigkeit von Papier



unter gewissen Bedingungen. (Chemist-Analyst 16 [1927]. Nr. 2. 17. Glen Falls [N. Y.] RÜHLE.

**R. Fürth**, *Über die Messung von elektromotorischen Kräften mikroskopisch kleiner Elemente*. Es wird eine Meßanordnung beschrieben, die gestattet, die EK. mkr. kleiner Elemente, die schon durch Entnahme schwächster Ströme erschöpft werden, mit  $10^{-4}$  V Meßgenauigkeit zu bestimmen. Die EK. solcher Elemente hängt sehr stark von der Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden ab. (Physikal. Ztschr. 28 [1927]. 697—98. Prag.) R. K. MÜLLER.

**S. W. Pennyquick und R. J. Best**, *Die elektrolitische Präparation von Calomel für den Gebrauch in der Kalomelelektrode*. Als Anode dient eine Hg-Tropfelektrode. Das Anodengefaß ist am Boden mit reinem Hg gefüllt, darüber mit einer KCl-Lsg., die der herzustellenden Kalomelelektrode ( $\frac{1}{10}$ -n., 1-n. oder gesätt.) entspricht. In die Fl. taucht ein Trichter, der mit Hg gefüllt u. unten mit Seide verschlossen ist. Ein Pt-Draht führt von der Anode in dieses Hg. Die Kathode ist ein Gefäß mit gesätt.  $\text{CuCl}_2$ -Lsg., in die ein Cu-Draht eintaucht. Die Elektrodenfl. stehen durch eine Brücke miteinander in Verb., die aus einem U-förmigen Glasrohr von mindestens 2 cm Durchmesser besteht. Die Brücke ist an beiden Enden ca. 2 cm mit Agargel (2% Agar in gesätt. KCl-Lsg.) u. in der Mitte mit gesätt. KCl-Lsg. gefüllt. Wenn der Strom geschlossen wird, fallen feinste Hg-Tropfchen durch die Seidenmaschen in feinem Strahl in das Elektrodengefäß. An der Hg-Oberfläche entsteht das Kalomel, das ebenfalls herunterfällt. Die Stromstärke soll  $\frac{3}{4}$ —1 Amp. betragen. Das Kalomel muß zum Schluß noch gut mit der KCl-Lsg. gewaschen werden, die für die Kalomelelektrode gebraucht wird. (Austral. Journ. of exp. biol. a med. science 3 [1926]. 173—76; Ber. ges. Physiol. 39. 617. Adelaide, Physical. chem. laborat. univ. Ref. MISLOWITZER.) HAMBURGER.

**F. A. Förster**, *Die Analysen-Quarzlampe*. Vf. bespricht das Anwendungsgebiet. (Ztschr. angew. Chem. 40 [1927]. 1414—15. Berlin.) JUNG.

**L. T. M. Gray**, *Studien über die photochemische Versuchstechnik*. IV. *Kritische Prüfung einiger Filter für die Quecksilberlinie 365  $\mu$* . Vf. bestimmt die Durchlässigkeit von LUTHER u. FORBES (C. 1909. II. 890) G<sub>1</sub>-Filter (Lsg. von 0,0785 g Fuchsin S, 0,01064 g Methylblau u. 0,0410 g p-Nitrosodimethylanilin), WINTHERS Filter (C. 1913. II. 8) u. von GOERZ-Glas mit sedimentiertem NiO. LUTHER u. FORBES' Filter (auf  $\frac{1}{5}$  verd. Lsg. in 2 cm dicker Zelle) hat eine Transmissionsbande um ca. 360  $\mu$  mit einer Durchlässigkeit von ca. 30% bei 365  $\mu$ ; im sichtbaren Gebiet beginnt die Durchlässigkeit bei ca. 465  $\mu$ . Zusatz von wenig Säure oder Alkali beeinflusst die Transmission stark. WINTHERS Filter läßt in neutraler u. saurer Lsg. ca. 35% der Linie 365, in saurer Lsg. auch 30% der Linie 313 u. über 15% der Linie 406 durch. GOERZ-Glas (3 mm dick) läßt außerhalb des Bereichs von 330—390  $\mu$  weniger als 0,5% hindurch, aber auch die maximale Transmission bei 365  $\mu$  beträgt nur 6—7%. — Nachteile der „chem.“ Filter sind ihre Empfindlichkeit gegen die [H] u. die Möglichkeit zeitlicher Veränderung der Durchlässigkeit infolge photochem. Rkk., Nachteile des GOERZ-Glases u. ähnlicher Filter die zweifelhafte Homogenität. (Journ. physical Chem. 31 [1927]. 1732—36. London, Univ.) KRÜGER.

**H. Freund**, *Ein neues Polarimeter*. Beschreibung mit Abb. eines neuen Polarimeters (Herst. E. LEITZ, Wetzlar). (Ztschr. med. Chem. 5 [1927]. 96—97. Wetzlar.) FRANK.

**H. Dieterle**, *Chemische Analyse kleinster Mengen*. Beschreibung der Mikroelementaranalyse u. der dabei verwendeten App. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 71 [1927]. 1683—88. Berlin.) JUNG.

**Shintaro Ogawa**, *Eine verbesserte Mikro-Dumas-Bestimmung des Stickstoffs*. Vf. erhielt zufriedenstellendere Resultate bei der N-Best. in organ. Substanzen durch eine Umänderung der Apparatur von PREGL u. der DUBSKYSCHEN Methode u. durch eine Verbesserung der BERLSCHEN Evakuierungsmethode. (Science Reports Tōhoku Imp. Univ. 16 [1927]. 667—70.) WILKE.

**W. Swietoslawski und A. Dorabialska**, *Ein adiabatisches Mikrocalorimeter für radiologische Untersuchungen*. Ein kupfernes Gefäß in der Art einer calorimetr. Mikrobombe, das evakuiert werden kann, trägt an zwei isolierenden Haltern ein kleines Feinsilbercalorimeter. Kupferbombe u. Silbercalorimeter enthalten die Lötstellen eines Thermoelements. Die Kupferbombe steht in einem großen W.-Calorimeter mit Rührung u. sehr empfindlichem Thermometer (1<sup>o</sup>-Beckmann- oder Widerstandsthermometer). Vor Beginn des Vers. wird alles auf genau gleiche Temp. ge-



bracht; wird durch ein radioakt. Präparat oder ein eingebrachtes Versuchstierchen Wärme entwickelt, so heizt man das W.-Calorimeter elektr. in gleichem Maße auf, so daß man stets adiab. arbeitet. Die Vff. haben die Wärmcentw. von 4,3 mg Ra ( $\alpha$ - u.  $\beta$ -Strahlung) auf 0,7% genau messen können, ferner von 1 Millicurie Radiumemanation, wobei im Verlauf von einigen Tagen deutliches Abklingen zu konstatieren war. (Compt. rend. Acad. Sciences 185 [1927]. 763—65.) W. A. ROTH.

**K. Stüpfle, P. Hofmann und L. Walz**, *Eine vereinfachte Methode zur quantitativen Bestimmung von Kohlensäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff in der Luft bewohnter Räume*. Das eingehend beschriebene Verf. erlaubt die Best. von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  u.  $\text{H}_2\text{S}$  in einer einzigen Versuchsanordnung unter Benutzung einer transportablen Apparatur innerhalb 2 Stdn. (Arch. Hygiene 98 [1927]. 147—57. München, Tierhyg. Inst. d. Univ.) SPLITZGERBER.

#### Elemente und anorganische Verbindungen.

**O. Macchia**, *Über eine Methode der qualitativen Analyse ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff, Thioessigsäure etc.* (Vgl. C. 1927. II. 297.) Vf. hat seine Methode bezüglich 1. der Trennung von  $\text{Sn}^{++}$  u.  $\text{Al}^{+++}$ , 2. der Trennung von  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Bi}^{+++}$ , ( $\text{Mn}^{++}$ ) u.  $\text{Mn}^{+++}$  vereinfacht. — 1. Nach Zusatz von überschüssigem  $\text{NH}_3$  u.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  erwärmen, den Nd. [ $\text{Sn} + \text{Al}(\text{OH})_3$ ] mit konz.  $\text{HNO}_3$  behandeln, im Filtrat von  $\text{H}_2\text{SnO}_3$   $\text{Al}^{+++}$  mit  $\text{NH}_3$  fallen. 2. Die Lsg. von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  u.  $\text{H}_2\text{MnO}_3$  in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach Zusatz von Hydrazinsulfat erwärmen, mit konz.  $\text{NH}_3$  alkal. machen;  $\text{Mn}^{+++}$  bleibt gel. (Nachweis im Filtrat mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ). Auflösen des Nd. in verd.  $\text{HCl}$  mit etwas  $\text{H}_2\text{O}_2$  u. Nachweis des  $\text{Fe}^{+++}$  mit  $\text{KCNS}$ , des  $\text{Bi}^{+++}$  mit Na-Stannit. (Notiziario chim.-ind. 2 [1927]. 561. Livorno, R. I. I.) KRÜGER.

**O. Macchia**, *Neue Methode zum systematischen qualitativen Nachweis der Kationen ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff, Thioessigsäure, Sulfiden usw.* (Ztschr. analyt. Chem. 72. 180—85. — C. 1927. II. 297.) KRÜGER.

**Tamaki Nakazono**, *Anwendung flüssiger Amalgame in der Maßanalyse*. II. *Bestimmung von Vanadin und Uran*. (I. vgl. C. 1925. II. 1780.) Durch Schütteln während 3 Min. mit fl. Zn-Amalgam wird  $\text{V}^v$  leicht in einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre zu  $\text{V}^{II}$  reduziert u. kann mit  $\text{KMnO}_4$  titriert werden. Auch kann die Lsg., nachdem sie mit dem Amalgam 30 Sek. geschüttelt worden ist, zuerst mit  $\text{AgSO}_4$  zu  $\text{V}^{IV}$  oxydiert u. dann mit  $\text{KMnO}_4$  zum Endpunkt titriert werden. Die letztere Arbeitsweise hat den Vorteil, daß man nicht in einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre zu arbeiten braucht. Bei der Red. von U geht dieses in Anwesenheit von Luft in den 4-wertigen Zustand über u. wird dann ebenfalls mit  $\text{KMnO}_4$  titriert. (Science Reports Tôhoku Imp. Univ. 16 [1927]. 687—93.) WILKE.

**Suetarô Kikuchi**, *Anwendung flüssiger Amalgame in der Maßanalyse*. III. *Bestimmung von Jod-, Brom- und Chlorsäure*. (II. vgl. vorst. Ref.) Die Red.-Methode der Maßanalyse, die auf die Anwendung von  $\text{Ti}^{III}$  beruht, wird durch die Benutzung des fl. Zn-Amalgams abgeändert. Eine n. Lsg. von  $\text{Ti}^{IV}$  wird durch das Amalgam in  $\text{Ti}^{III}$  übergeführt, u. die zu bestimmende Jodat-, Bromat- oder Chloratlsg. zugegeben. Das übrigbleibende  $\text{Ti}^{III}$  wird dann mit einer n. Lsg. von Eisensalaun mit Ammoniumthiocyanat als Indicator titriert. Da die Rk. zwischen  $\text{Ti}^{III}$  u. Jodat, Bromat u. Chlorat unter  $60^\circ$  nicht schnell verläuft, ist die Apparatur so umgeändert, daß die Lsg. während der Rk. u. Titration erwärmt werden kann. (Science Reports Tôhoku Imp. Univ. 16 [1927]. 695—99.) WILKE.

**Naotsuna Kanô**, *Anwendung flüssiger Amalgame in der Maßanalyse*. IV. *Über die Anwendung des Cadmiumamalgams*. (III. vgl. vorst. Ref.) Fl. Cd-Amalgam ist an Stelle von Zn-Amalgam zur Red. in der Maßanalyse untersucht worden. Die Herst. des Amalgams u. das Analysenverf. sind ganz dieselben wie die beim Zn-Amalgam, mit der Ausnahme, daß die Röhre zum Empfang des Amalgams nach der Red. mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  anstatt mit kochendem W. gefüllt wird. Bei der Best. von  $\text{Fe}$  u.  $\text{Mo}$  war die Red. mit Cd-Amalgam so schnell u. vollständig, wie mit Zn-Amalgam, bei  $\text{V}$  u.  $\text{Ti}$  in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsgg. war es nicht so gut. Das Arbeiten in  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre ist bei der U-Best. mit Cd-Amalgam notwendig, während bei Benutzung des Zn-Amalgams eine  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre zu vermeiden ist. (Science Reports Tôhoku Imp. Univ. 16 [1927]. 701—06.) WILKE.

**Suetarô Kikuchi**, *Anwendung flüssiger Amalgame in der Maßanalyse*. V. *Über die Bestimmung von Eisen, Titan, Uran und Methylenblau*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Fl. Zn- u. Cd-Amalgamo wurden zur Analyse von Mischungen zweier metall. Verbb. angewandt u. jedes Metall durch Differentialtitration mit 2 verschiedenen Oxydations-



mitteln bestimmt. Wird eine Fe-Ti-Mischung mit Zn-Amalgam reduziert u. mit einer n. Eisenaunlg. (Ammoniumthiocyanat als Indicator) titriert, so wird nur Ti bestimmt, während  $\text{KMnO}_4$  beide oxydiert. Ti kann auch mit J in Ggw. von Natriumtartrat bestimmt werden. Durch Red. einer Fe-U-Mischung mit Cd-Amalgam u. Titration mit n. Lsgg. von  $\text{KMnO}_4$  u. Eisenaun kann Fe u. U ermittelt werden. Eine Ti-U-Mischung wird mit Cd-Amalgam reduziert u. mit  $\text{KMnO}_4$  u. J in Ggw. von Tartrat titriert, um diese beide Bestandteile zu bestimmen. Methylenblau wird mittels  $\text{Ti}^{III}$  bestimmt. (Science Reports Tōhoku Imp. Univ. 16 [1927]. 707—12.) WILKE.

**Naotsuna Kanō**, *Anwendung flüssiger Amalgame in der Maßanalyse. VI. Potentiometrische Titration des Eisens, Molybdäns, Uraniums, Vanadiums und Titans.* (V. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Zur Best. wird die Lsg. zuerst mit fl. Zn-Amalgam reduziert u. danach elektrometr. mit  $\text{KMnO}_4$  titriert. Die Best. ist so auch in gefärbten Lsgg. möglich. Dieses Verf. fand eine weitere Anwendung bei der Best. von Fe u. Ti in einer Mischung. Allgemein soll man bei der elektrometr. Titration eine unnötige Vergrößerung des Flüssigkeitsvol. vermeiden. (Science Reports Tōhoku Imp. Univ. 16 [1927]. 713—18.) WILKE.

**Shin'Ichirō Hakomori**, *Anwendung flüssiger Amalgame in der Maßanalyse. VII. Über die Bestimmung der Phosphorsäure.* (VI. vgl. vorst. Ref.) Die Phosphorsäure wird bestimmt durch Red. der schwefelsauren Lsg. des Phosphormolybdat-Nd. mit Zn-Amalgam u. Titration des so gebildeten  $\text{Mo}^{III}$  mit  $\text{KMnO}_4$ . In diesem Falle kann an Stelle von Zn-Amalgam auch Cd-Amalgam benutzt werden. Die erhaltenen Ergebnisse mit beiden Amalgamen stimmen mit denen nach der Woy-Methode gut überein. (Science Reports Tōhoku Imp. Univ. 16 [1927]. 719—22.) WILKE.

**Naotsuna Kanō**, *Anwendung flüssiger Amalgame in der Maßanalyse. VIII. Über die Bestimmung des Chroms und die des Eisens in Gegenwart von Chrom.* (VII. vgl. vorst. Ref.) Mittels Zn-Amalgam kann Ferrieisen zu Ferroeisen u.  $\text{Ti}^{IV}$  zu  $\text{Ti}^{III}$  reduziert werden. Wird daher eine bekannte Menge n-Eisenaunlg. (oder Titansulfat) reduziert u. ein aliquoter Teil der zu untersuchenden Chromatlg. zugegeben, so kann der Cr-Geh. durch Titration des überschüssigen  $\text{Fe}^{II}$  (oder  $\text{Ti}^{III}$ ) mit n-Lsg. von Eisenaun oder  $\text{KMnO}_4$  bestimmt werden. Bei der Cr- u. Fe-Best., wenn beide nebeneinander vorkommen, werden Chromat u. Ferrieisen zusammen in einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre mit Zn-Amalgam reduziert. Dann läßt man Luft zutreten u. titriert das Fe mit  $\text{KMnO}_4$ ; Cr wird in einem anderen Teil allein wie oben bestimmt. (Science Reports Tōhoku Imp. Univ. 16 [1927]. 723—31.) WILKE.

**Naotsuna Kano**, *Anwendungen der flüssigen Amalgame in der Maßanalyse. IX. Über eine neue Methode der Bestimmung von Titan und Eisen in Mischung.* (VIII. vgl. vorst. Ref.) Zuerst wird ein aliquoter Teil der Probelsg. mit fl. Zn-Amalgam reduziert u. durch Titration mit  $\text{KMnO}_4$  die Summe der Bestandteile ermittelt, dann wird ein besonderer Teil in derselben Art reduziert u. mit einem anderen Teil der ursprünglichen Lsg. selbst titriert, um das Konzentrationsverhältnis von Fe u. Ti in der Mischung zu ermitteln. Da  $\text{Fe}^{III}$  in der ursprünglichen Lsg.  $\text{Ti}^{III}$  in der reduzierten Lsg. oxydiert, so muß das Vol.-Verhältnis des ersteren zum letzteren umgekehrt proportional dem Konz.-Verhältnis (ausgedrückt in n.) von Fe u. Ti in der Probe sein. Aus diesen Angaben kann dann die Menge der beiden Metalle leicht berechnet werden. (Science Reports Tōhoku Imp. Univ. 16 [1927]. 733—38.) WILKE.

**Shōichirō Saitō**, *Anwendung der flüssigen Amalgame in der Maßanalyse. X. Über die Phosphorsäurebestimmung mittels Uranylalze.* (IX. vgl. vorst. Ref.) Phosphorsäure wird als Uranylammoniumphosphat gefällt, die schwefelsaure Lsg. des Nd. mit fl. Zn-Amalgam bei Ggw. von Luft reduziert u. mit  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. titriert. Der Nd. kann in kristalliner, leicht filtrierbarer Form erhalten werden, wenn man wie folgt verfährt: Die Fällung der Phosphorsäure geschieht in kochender, mit Essigsäure mäßig angesauerter Lsg., mittels kochendem u. gleichfalls angesäuertem Uranylacetat, dann wird mit W. verd. u. abgekühlt. (Science Reports Tōhoku Imp. Univ. 16 [1927]. 739—43.) WILKE.

**T. Callan**, *Bestimmung von Kohlensäure in Carbonaten.* Das Verf. von HEPBURN (Analyst 51. 622; C. 1927. I. 1620) hat sich hierfür im analyt. Zentrallaboratorium der brit. Farbstoffgesellschaft (British Dyestuffs Corp., Ltd.) als sehr nützlich erwiesen. (Analyst 52 [1927]. 222.) RÜHLE.

**C. J. Schollenberger**, *Schnelle Bestimmung von Calcium und Magnesium.* Das besprochene Verf. ist eine Abänderung des Verf. von FOX (Ind. engin. Chem. 5. 910;



C. 1914. I. 75) u. hat sich bewährt bei der Unters. von Kalkstein u. Wasser. (Chemist-Analyst 16 [1927]. Nr. 2. 6—7. Wooster [Ohio].) RÜHLE.

W. H. D., *Bestimmung von Sulfaten in Chromsäure*. Nach dem bisherigen Verf. wurden Verluste durch Verflüchtigung eines flüchtigen Doppelsalzes beim Glühen des Nd. erhalten. Vf. empfiehlt deshalb, 10 g der Probe in W. zu lösen, mit HCl u. Eg. stark anzusäuern, zum Kochen zu erhitzen, im Sieden langsam mit 10%ig. BaCl<sub>2</sub>-Lsg. zu fällen, 5—10 Min. zu kochen u. 3—4 Stdn. w. stehen zu lassen. Der Nd. wird mit sd. W. u. sd. 1%ig. HCl nachgewaschen u. wie üblich verbrannt; sehr wenig vom Vf. untersuchte Proben Chromsäure waren frei von SO<sub>3</sub>. (Chemist-Analyst 16 [1927]. Nr. 2. 8. Wilson Borough [Pa.].) RÜHLE.

H. Cowan, *Mikro-Elementaranalyse von Roheisen*. Angaben zur Herst. von Schliffen u. zur Abschätzung des Graphit-, P- u. S-Gehaltes nach Schliffbildern. (Iron Coal Trades Rev. 115 [1927]. 679.) EISNER.

R. P. Hudson, *Bemerkungen über das maßanalytische Verfahren zur Bestimmung von Schwefel in Eisen und Stahl*. Vf. empfiehlt, bei dem Verf., bei dem H<sub>2</sub>S in ammoniakal. CdCl<sub>2</sub>-Lsg. absorbiert u. schließlich mit Jodlsg. titriert wird, weniger starke Jodlsg. (1 cm = 0,010 S) u. verhältnismäßig starke Stärkelsg. (5 g in 1 Liter) zu nehmen, sowie das Titrieren im Lichte elektr. „Tageslicht“-Glühkörper vorzunehmen. Durch diese Maßnahmen wird die Genauigkeit sehr vermehrt. (Chemist-Analyst 16 [1927]. Nr. 2. 11. Ashland [Kg.].) RÜHLE.

R. Strebinger und W. Zins, *Eine neue Mikro-Wismutbestimmung auf gewichtsanalytischem und maßanalytischem Wege*. Vff. haben das BiOJ zur Mikro-Wismutbest. benutzt, welches vor dem bisher gebräuchlichen BiOCl große Vorzüge hat. Während der Faktor Bi/BiOCl = 0,8024 für mikroanalyt. Bestst. reichlich groß ist, ist der Faktor Bi/BiOJ = 0,5939 sehr günstig. Die Best. wird im Prinzip so ausgeführt, daß man in die schwach salpetersaure Bi-Lsg. ein Körnchen KJ bringt, wodurch das Bi als dunkles BiJ<sub>3</sub> gefällt wird. Durch Erhitzen im Wasserbad auf etwa 80° läßt sich dieses Jodid in BiOJ überführen, welches man zur Wägung bringen kann. Auf diese Weise lassen sich Mengen von 2 bis 0,5 mg Bi sehr gut bestimmen. Es wurden ferner Verss. ausgeführt, geringe Mengen Bi maßanalyt. zu bestimmen. Die Rücktitration des überschüssigen Jodions gab keine befriedigenden Werte. Dagegen ließ sich die Methode, das Bi als BiOJ abzuscheiden, aus diesem das Jod durch Glühen im O<sub>2</sub>-Strom freizumachen, in KJ-Lsg. aufzufangen u. zu titrieren, mit gutem Erfolge verwenden. (Mikrochemie 5 [1927]. 166—92. Wien, Techn. Hochschule.) WINKELMANN.

H. Kubina und J. Plichta, *Zur maßanalytischen Bestimmung des Wismuts*. (Vgl. C. 1927. II. 2214.) Vff. haben durch Zusatz von Al-Pulver u. KOH-Lsg. aus Bi-Lsgg. das Metall ausgefällt, durch Kochen das überschüssige Al zerstört, nach dem Filtrieren das metall. Bi in FeCl<sub>3</sub>-Lsg. aufgelöst u. mit 1/10-n. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. das entstandene Ferrosalz titriert. Dabei wurden gute Werte erhalten. Ferner wurde die Abscheidung von Bi in salzsaure Lsg. durch metall. Cu u. maßanalyt. Best. der entstandenen Cuprosalzmengen nach G. G. REISSAUS (C. 1927. I. 2115) nachgeprüft, wobei die gleichen Ergebnisse erzielt wurden, welche der genannte Autor erhalten hat; diese Methode hat den Vorteil, auch in Ggw. von Pb — welches bei der Al-Behandlung mit ausfällt — anwendbar zu sein. (Ztschr. analyt. Chem. 72 [1927]. 201—07. Brünn, Dtsch. Techn. Hochschule.) WINKELMANN.

Jas. Lewis Howe, *Beiträge zum Studium des Rutheniums*. XI. *Eine volumetrische Bestimmung von Ruthenium*. (X. vgl. C. 1928. I. 179.) Vf. empfiehlt, Ru in alk. NaOCl-Lsg. mit Chlorgas zu RuO<sub>4</sub> zu oxydieren u. dieses in konz. HCl-Lsg. überzudest., die sich in einem kleinen Eis-gekühlten Erlenmeyerkolben befindet. Das RuO<sub>4</sub> löst sich unter Red., das Ende ist am Verschwinden des fl. RuO<sub>4</sub> zu erkennen. Nachdem das gel. Chlorgas verköht ist, wird das 4-wertige Ru mit etwa 0,05-n. SnCl<sub>2</sub>-Lsg. zu Ru(III) reduziert. Die SnCl<sub>2</sub>-Lsg. wird unmittelbar vorher gegen Jodlsg. mit Stärke als Indicator eingestellt.

Man kann die Ru(IV)-Lsg. bis zum Verschwinden der dunkelrotbraunen Farbe [Ru(III)-Lsgg. sind hellrot oder rosa] titrieren. Sicherer titriert man über u. titriert mit Jodlsg. zurück, wobei wieder Stärke als Indicator zugegeben wird. Es ist dabei gleichgültig, ob in konz. oder verd. Lsg., ob h. oder k. titriert wird. Die erhaltenen Resultate sind durchweg zu niedrig — vielleicht enthalten die Lsgg. von vornherein schon etwas 3-wertiges Ru —, so daß die Methode nur für angenäherte Bestst. bzw. sehr kleine Mengen empfohlen werden kann. (Journ. Amer. chem. Soc. 49 [1927]. 2393—95. Lexington [Virginia], Washington and LEE Univ.) KLEMM.



**Earl V. Shannon**, *Über die Bestimmung der Alkalien in Gesteinen und Mineralien.* Bei der Alkalibest. mit  $H_2PtCl_6$  erhält man leicht für das K' zu hohe Werte. Sehr gute Werte erhielt Vf., wenn er das  $K_2PtCl_6$  bei  $120^\circ$  trocknete u. anstatt A. Methylalkohol verwandte. Der Fehler bei den K'-Bestst. ist sehr häufig darauf zurückzuführen, daß Ammonsaldämpfe aus der Luft in die Lsg. gelangten u.  $(NH_4)_2PtCl_6$ , welches mit dem  $K_2PtCl_6$  gewogen wird, sich bildet. Dies läßt sich umgehen, wenn man den Nd. in h. W. löst, mit verd. HCl ansäuert u. unter Zusatz von einigen Tropfen reinen Hg zur Trockne verdampft u. das entstandene KCl zur Wägung bringt. Der Ir-Geh. der  $H_2PtCl_6$ , welcher meist sehr klein ist, kann bei dem fast gleichen At.-Gew. des Pt u. Ir vernachlässigt werden. (Amer. Mineralogist 12 [1927]. 411—13.) ENSZLIN.

#### Organische Substanzen.

**Irvin A. Koten und Edward Mc Mahon**, *Esterifizierung in Gegenwart von Wis-muttrichlorid.* Es wirkt mittelbar durch die HCl, die durch das bei der Bldg. des Esters freiwerdende  $H_2O$  aus  $BiCl_3$  gebildet wird. Die Ausbeute ist unmittelbar proportional dem Gewicht des verwendeten  $BiCl_3$ ; sie wird noch vermehrt, wenn man bei Esterifizierung von A. u. Säure absol. A. u. Essigsäureanhydrid, sowie neben  $BiCl_3$  noch geschm.  $ZnCl_2$  verwendet u.  $\frac{1}{2}$  Stde. am Rückflußkühler kocht. (Chemist-Analyst 16 [1927]. Nr. 2. 10—11. Bloomington [Ill.]) RÜHLE.

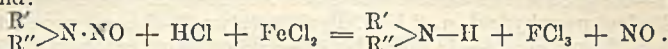
**H. Ley und F. Vanheiden**, *Über die spektroskopische Ermittlung sehr kleiner Benzolmengen.* Absol. A., der für absorptionsspektroskop. Zwecke verwendet wurde, zeigte von der Wellenlänge  $\lambda = 0,27 \mu$  an deutliche Banden, die sich bei näherer Prüfung als Benzolbanden erwiesen. Der A. war nach YOUNG durch Dest. mit Bzl. entwässert. Die darin enthaltenen Bzl.-Mengen waren sehr gering, durch chem. Rkk. nicht nachweisbar; sie ließen sich dagegen auf absorptionsphotometr. Wege quantitativ ermitteln. Die Lsgg. von Bzl. in A. zeigten keine Abweichungen von BEERSCHEN Gesetz. Es wird zunächst qualitativ ermittelt, bei welchen Schichtdicken der A. Benzolbänder zeigt, dann werden die Extinktionen  $k_1$  in den Bändern 2607 u. 2544 Å ermittelt, aus denen man mit Hilfe der Extinktionskoeffizienten  $k$  für eine bekannte Konz.  $c$  die gesuchte Konz.  $c_1$  nach  $\log k - \log k_1 = \log c - \log c_1$  ermitteln kann. Es ergab sich so bei einer vor mehreren Jahren erhaltenen (möglicherweise mit reinem absol. A. versetzten) A.-Probe ein Bzl.-Geh. von 0,0074 Gew.-%, bei einer Anfang 1927 erhaltenen 0,046 Gew.-%. Bei genügenden Schichtdicken lassen sich weniger als 0,001% Bzl. in A. (mit ca. 5—6% Fehler) bestimmen. Die Methode ist in allen Fällen besonders leicht anwendbar, wo geringe Mengen einer stark absorbierenden Substanz in großen Mengen einer schwach absorbierenden zu ermitteln sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60 [1927]. 2341—44. Münster [Westf.], Univ.) OSTERTAG.

**J. Bonte**, *Über eine neue Methode der Naphthalinbestimmung in Gasen.* Die prinzipielle Schwierigkeit bei der Best. des Naphthalins liegt darin, daß Naphthalin beim Abkühlen direkt aus dem Gaszustand in den festen Zustand übergeht, so daß es sich leicht an den zur Probenahme benutzten Röhren absetzt. Das Prinzip der vom Vf. vorgeschlagenen Methode beruht darauf, das Gas, in dem das Naphthalin bestimmt werden soll, auf  $0^\circ$  abzukühlen. Bei dieser Temp. ist unter 760 mm Druck der Dampfdruck des Naphthalins prakt. null. Das auskrystallisierte Naphthalin wird auf dem Filter gesammelt u. in Essigsäure gel. Da durch Zusatz von W. zur Lsg. die Löslichkeit des Naphthalins in Essigsäure herabgesetzt wird, kann man durch entsprechenden Wasserzusatz Sättigung herbeiführen u. aus der für Essigsäure bestimmter Konz. bekannten Löslichkeit des Naphthalins auf dessen Anteil in dem ternären System Wasser-Essigsäure-Naphthalin schließen. Vf. beschreibt die apparative Anordnung u. den Gang der Operation. (Bull. Soc. chim. Belg. 36 [1927]. 485—90.) BEREND.

**K. Reber**, *Über eine neue Identitätsreaktion auf  $\beta$ -Naphthol.* 1 cem einer Mischung von 1 Teil 25%ig. HCl u. 3 Teilen 25%ig.  $HNO_3$  wurde mit 5 cem wss.  $\beta$ -Naphtholsg. auf dem Wasserbad auf 55— $60^\circ$  erwärmt, wobei nach kurzer Zeit carminrote Färbung auftrat. Der Farbstoff ließ sich mit Amylalkohol ausschütteln. Die Rk. tritt noch ein in einer Verdünnung von  $\beta$ -Naphthol 1:6000; sie ist spezif. für  $\beta$ -Naphthol. Beim Erwärmen von 2 cem stark verd. 0,03%ig.  $NaNO_2$ -Lsg. mit 5 cem  $\beta$ -Naphtholsg. u. 1 Tropfen verd.  $H_2SO_4$  tritt ebenfalls nach flüchtiger Gelbfärbung die Rotfärbung ein, jedoch nicht mit Amylalkohol ausschüttelbar. Die Rk. erfordert die freie phenol. OH-Gruppe; Vers. mit dem  $\beta$ -Naphtholmethyläther waren negativ. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 65 [1927]. 589. Basel.) L. JOSEPHY.



**Kurt Lehmstedt**, *Die Bestimmung sekundärer Nitrosamingruppen*. Vf. wendet das Verf. zur Best. von Nitraminen (vgl. LEHMSTEDT u. ZUMSTEIN, C. 1926. I. 182), das auf der Red. derselben zu Aminen u. Stickoxyd beruht, auch auf die Nitrosamine an. Wegen der Veränderlichkeit vieler Nitrosamine kommt die Red. im Nitrometer mit konz.  $H_2SO_4$  u. Quecksilber nicht allgemein in Betracht, wohl aber die Umsetzung mit  $FeCl_2$  u.  $HCl$ . Vf. gibt eine Abbildung u. Beschreibung der Apparatur, die gegen früher verändert werden mußte, weil die meisten Nitrosamine mit  $H_2O$ -Dampf merklich flüchtig sind:



Die gefundenen Werte für Nitrosamin-Stickstoff liegen alle etwas unter den berechneten, jedoch kann die Methode trotzdem zur Konst.-Aufklärung z. B. bei Nitrosierung komplizierter heterocycl. sekund. Amine dienen; denn die an C gebundenen Nitrosogruppen geben keine NO-Entw., festgestellt am p-Nitroso-N-dimethylanilin, p-Nitroso-diphenylamin u. 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-nitroso-pyrazolon-(5). Anwesenheit von C-Nitrogruppen stört nicht. Es wurde je eine Substanz der verschiedenen Verbindungsklassen untersucht, nämlich Diisobutyl-nitrosamin, Methylphenyl-nitrosamin, Diphenylnitrosamin, Piperidyl-nitrosamin (N-Nitroso-piperidin) u. Acetylphenylnitrosamin (N-Nitroso-acetanilid). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60 [1927]. 1910—12. Hannover, Techn. Hochschule.) MICHEEL.

**C. Griebel und F. Weiß**, *Über den mikrochemischen Nachweis flüchtiger Aldehyde und Ketone*. Zum mikrochem. Nachweis flüchtiger Aldehyde u. Ketone kann man die Eig. derselben benutzen, mit Semicarbazid, Nitrophenylhydrazin oder Nitrobenzhydrazid charakterist. Krystalle zu bilden. Durch Mikrodest. werden die flüchtigen Stoffe in Freiheit gesetzt u. in einem Tropfen der Reagenzien aufgefangen. Die Erkennung des Aldehyds oder Ketons ist entweder direkt u. Mk. an der Form, Größe oder Farbe der entstandenen Krystalle oder erst nach weiteren mikrochem. Rkk. möglich. Folgende Körper lassen sich so nachweisen: Formaldehyd, Acetaldehyd, Propylaldehyd, Isovaleraldehyd, Acrolein, Crotonaldehyd, Benzaldehyd, Cuminol, Salicylaldehyd, Methoxysalicylaldehyd, Anisaldehyd, Piperonal, Zimtaldehyd, Citral, Furfural, Aceton, Methylpropylketon, Methylhexylketon, Methylnonylketon, Acetophenon. (Mikrochemie 5 [1927]. 146—60. Berlin, Nahrungsmittel-Untersuchungsamt.) WINK.

**Stig Veibel**, *Identifizierung und Bestimmung von Aldehyden und Ketonen*. Vf. zeigt zunächst, daß die in der Literatur angegebenen FF. der Semicarbazone zahlreicher Aldehyde u. Ketone fast durchweg zu niedrig sind, weil sie in der üblichen Weise durch langsames Erhitzen der Substanz ermittelt worden sind. Die richtigen Werte erhält man entweder durch Eintauchen in das vorherhitze Bad (App. von FRIEDRICH) oder mit dem bloc MAQUENNE. — Vf. hat ein anderes Verf. zur Identifizierung u. Best. von Semicarbazonen ausgearbeitet. Während sich im Semicarbazid selbst alle 3 N-Atome nach Hydrolyse in Form von Hydrazin u.  $NH_3$  bestimmen lassen, ist bei den Semicarbazonen die Best. des Hydrazins wegen der gleichfalls gebildeten Aldehyde oder Ketone nicht möglich. Wohl aber läßt sich das 3. N-Atom leicht wie folgt bestimmen: 0,1—0,2 g Semicarbazon mit 100 cem W. u. 10 cem konz.  $H_2SO_4$  (bei wl. Semicarbazonen nur 30 cem W.) 30 Min. unter Rückfluß kochen, nach völliger Lsg. 0,4—0,5 g  $KJO_3$  zugeben, bis zum Verschwinden der J-Färbung kochen, 200 cem W. u. 50 cem ca. 10-n. NaOH zufügen, wie üblich 150 cem überdest.,  $NH_3$  titrieren. Die so gefundenen Mol.-Geww. weichen durchschnittlich höchstens um 0,6% von den berechneten ab. Nur o-Nitrobenzaldehydsemicarbazon ergab zu niedrige Werte, weil sich beim Kochen von o-Nitrobenzaldehyd mit Alkali flüchtige alkal. Prodd. bilden. (Bull. Soc. chim. France [4] 41 [1927]. 1410—16. Kopenhagen, Univ.) LINDENBAUM.

**M. Wagenaar**, *Mikrochemische Reaktionen auf Citronensäure*. Besprechung der verschiedenen Rkk., von denen die Bldg. von Jodaceton an Sicherheit die Pentabromacetonbldg. übertrifft: Zu einem Tropfen Lsg. fügt man 1 Tropfen 0,1-n. J, KJ, eine kleine Menge 30%ig. Essigsäure, erwärmt vorsichtig auf einem Wasserbade u. fügt 1 Tropfen 3%ig.  $KMnO_4$ -Lsg. hinzu: Wolke von weißen dnnen, rechts auslöschenden negativ doppelbrechenden Krystallen. Noch 0,2 mg Citronensäure (1:100) nachweisbar. (Pharmac. Weekbl. 64 [1927]. 1135—38. Rotterdam.) GROSZFELD.

**Al. Ionesco-Matiu und C. V. Bordeianu**, *Die Bestimmung des Mercurisalicylats und -lactats nach der mercurimetrischen Methode*. (Vgl. C. 1927. II. 142.) Die Methode zur Best. von Hg-Salicylat (Anhydrid der Hydroxymercurisalicylsäure) u. Hg-Lactat beruht auf der Zerstörung der organ. Komplexe durch ein Gemisch von  $H_2SO_4$  u.  $HNO_3$



u. der volumetr. Best. der durch Na-Nitroprussiat gefällten Hg-Ionen mittels  $\frac{1}{10}$ -n. NaCl-Lsg. 1 ccm NaCl entsprechen dabei 0,016 989 g Hg-Salicylat u. 0,019 104 g Hg-Lactat. (Bulet. Soc. Chim. Romania 9 [1927]. 11—18.) E. JOSEPHY.

**Vernon L. Peterson** und **Edward S. West**, *Die volumetrische Bestimmung von Hydroxylgruppen in Zucker und anderen organischen Verbindungen*. Die Best. beruht auf der Acetylierung der Substanz mit Essigsäureanhydrid in Pyridin u. Titration der bei der Rk.:  $R \cdot OH + (CH_3CO)_2O = R \cdot O \cdot COCH_3 + CH_3COOH$  gebildeten Essigsäure. — 0,1—0,8 g Substanz werden mit genau abgemessener Menge eines Gemisches aus 1 Vol. Essigsäureanhydrid u. 2 Voll. Pyridin (etwa 3—5 ccm) versetzt u. gleichzeitig mit einer Kontrolle 24—48 Stdn. bei 60—80° erwärmt, dann mit 200 ccm Eiswasser versetzt u. mit 0,5-n. NaOH mit Phenolphthalein als Indicator unter kräftigem Schütteln titriert. Bei Oxyssäuren ist der Neutralisationswert der Säure abzuziehen. Bei empfindlichen Substanzen wird das Anhydrid stärker mit Pyridin verd. u. bei 37° etwa 5 Tage erwärmt, bei weniger empfindlichen kann kurze Zeit am Rückflußkühler erhitzt werden. (Journ. biol. Chemistry 74 [1927]. 379—83. St. Louis, Biol. Chem., Washington, Univ., School of Med.) LOHMANN.

**Stanley Kettle**, *Natriumsulfoeyanid*. Das angegebene Verf. ist anwendbar auf die Na-Sulfoeyanidlg. des Handels. 20 ccm der Lsg. verd. man auf 200 ccm, versetzt davon 10 ccm mit  $H_2SO_4$  u. Eisenalaun bis zur Rotfärbung, erwärmt auf 60° u. filtriert vom Preußisch-Blau ab. Zum Filtrate gibt man einen gleichen Raumteil verd.  $H_2SO_4$ , gibt gesätt. Lsgg. von Na-Disulfit u.  $CuSO_4$  im Überschuß zu u. erhitzt zum Kochen. Nach 4 Stdn. stehen filtriert man vom Nd. des Cuprosulfoeyanids ab, den man weiterhin mit 25 ccm 20%ig. NaOH löst, nach dem Abkühlen mit 50%ig.  $HNO_3$  (frei von Stickoxyden) ansäuert u. mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $AgNO_3$  titriert. (Chemist-Analyst 16 [1927]. Nr. 2. 7. London [England].) RÜHLE.

#### Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**Ernst Tschopp**, *Eine Mikromethode zur Bestimmung der Chloride in biologischen Flüssigkeiten und Organen*. Das Prinzip der Methode besteht darin, daß man die Eiweißkörper mit Trichloressigsäure fällt, das Cl' mit einer abgemessenen Menge einer salpetersauren 0,02-n.  $AgNO_3$ -Lsg. niederschlägt u. das überschüssige Ag' bei Ggw. von Stärke mit einer 0,02-n. KJ-Lsg. bis zur Blaufärbung titriert. Die Veräschung von Organen muß durch starke Oxydationsmittel (konz.  $HNO_3$  u. Perhydrol) vorgenommen werden. Eine Reihe von Beleganalysen, welche mit den verschiedensten biolog. Fl. u. Organen vorgenommen wurden — es wurden u. a. Blut, Serum, Galle, Fäces, Niere, Leber, Milch, Fruchtsaft untersucht — lieferte gute Resultate. (Mikrochemie 5 [1927]. 161 bis 165. Basel, Univ.) WINKELMANN.

**R. P. Kennedy**, *Die quantitative Bestimmung von Eisen in Geweben*. Die organ. Substanz (1 ccm Blut oder eine entsprechende Menge Gewebe) wird mit 5 ccm konz.  $H_2SO_4$  u. 2 ccm 60%ig.  $HClO_4$  bis zum Auftreten der  $H_2SO_4$ -Dämpfe verascht, nach Köhlen 1 Tropfen  $HNO_3$  zugeben, auf 100 ccm verd. u. 10 ccm dieser Lsg. zusammen mit einer gleichbehandelten Fe-Standardlg. mit 10 ccm Amylalkohol u. 5 ccm einer 20%ig. Na-Rhodanidlg. ausgeschüttelt u. die Amylalkoholschichten colorimetriert. P wirkt nur in größeren Mengen störend. Der Fe-Geh. verschiedener Organe wird angegeben. (Journ. biol. Chemistry 74 [1927]. 385—91. Rochester, New York, Univ. of Rochester, School of Med. a. Dent.) LOHMANN.

**L. Ballif**, **A. Resnic** und **I. Lunevsky**, *Über die Bestimmung des Harnstoffes im Serum und im Totalblut*. Die Angaben von PAGEL u. PÉCHON (C. 1926. II. 1558), daß das Blut am Anfang der Entnahme reicher an Harnstoff sei als das später entnommene, konnten nicht bestätigt werden. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 1026—27. Jassy, Hospital Socola.) REWALD.

**G. Katsch** und **E. Metz**, *Der Nachweis der Homogentinsäure im Serum des Alkaptonurikers*. Colorimetr. Best. der Homogentinsäure u. Arsenphosphorwolframsäure nach Extraktion des mit  $H_2SO_4$  angesäuerten Serums mit Ä. In Serum des n. ist die Probe negativ. Bei einem Alkaptonuriker betrug der Geh. des Serums 1 mg-%. Die Ausscheidung u. wahrscheinlich auch die Bldg. geschieht in Schüben. (Dtsch. Arch. klin. Med. 157 [1927]. 143—57. Frankfurt a. M., Med. Klinik, Hospital zum Heiligen Geist.) MEIER.

**O. Coquelet**, *Die Furfurolschwefelsäure-Reaktion*. Festlegung der optimalen Reaktionsbedingungen zum Nachweis u. quantitativen Best. von Cholesterin u. Gallen-



säuren. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 747—48. Brüssel, Institut de biochemie Solvay.) MEIER.

**O. Coquelet**, *Colorimetrische Mikrobestimmung des Cholesterins*. (Vgl. vorst. Ref.) (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 749—50.) MEIER.

**A.-K. Noyons** und **J. Steenhoudt**, *Mikrobestimmung des Chloroforms im Blut oder einer gasförmigen Atmosphäre*. Die Methode beruht auf der Zers. des  $\text{CHCl}_3$  mit Chromsäuregemisch u. Absorption des Cl durch  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Weitere Einzelheiten u. genaue Abbildung nebst Beschreibung siehe Original. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 907—09. Löwen, Physiolog. Inst.) REWALD.

**Jean Swyngedauw**, *Über die Anwendung der Elektrode mit permanenter Sättigung zur  $p_{\text{H}}$ -Bestimmung des Blutplasmas*. (Vgl. auch C. 1927. I. 2756.) Die für die elektrometr.  $p_{\text{H}}$ -Best. nötige H-Atmosphäre rings um die Elektrode wird auf einfache Weise mit Hilfe der schon früher vom Vf. beschriebenen Elektrode mit permanenter Sättigung erreicht. (Compt. rend. Soc. Biologie 96 [1927]. 1307—08. Laborat. de Chimie biologique de la Faculté de médecine.) HAMBURGER.

**L. Drastich**, *Eine Modifikation des Barcroft'schen Blutgasanalysenapparates und zugleich eines Mikrorespirometers*. (Biochem. Ztschr. 188 [1927]. 35—39. Brünn, Physiolog. Inst. der Masaryk Univ.) MEIER.

**J. L. Wilson**, **H. N. Eaton** und **H. B. Henrickson**, *Anwendung und Prüfung von Sphygmomanometern*. Vf. behandelt die Theorie der Messung des Blutdrucks, die App. zur Blutdruckmessung u. ihre Prüfung. Prüfungsergebnisse sind in Tabellen u. Diagrammen wiedergegeben. (Dep. Commerce, Technolog. Papers Bureau Standards 21 [1927]. Nr. 352. 36 Seiten Sep.) JUNG.

**R. Danet**, *Umformung des Verfahrens von Ronchèse zur Bestimmung der Harnsäure im Harn in ein Mikroverfahren*. Die Änderung des Verf. von RONCHÈSE zur Best. der Harnsäure im Harn besteht in der Red. des Ausgangsmaterials auf 10 ccm, Trennung vom harnsauren Ammonium durch Zentrifugieren, Ersetzen des Gemisches von  $\text{KHCO}_3$  u. Borax durch  $\text{NaHCO}_3$  u. Titration mit  $\frac{1}{50}$ -n. Jodlsg. Die Resultate zeigen nur ganz geringe Abweichungen von denen nach dem Ronchèseverf. mit 100 ccm Harn. Vf. gibt folgende Arbeitsvorschrift:  $\frac{1}{2}$ -std. Einw. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  u.  $\text{NH}_3$  auf den Harn, zentrifugieren u. dekantieren. Lsg. des harnsauren Ammoniums in W. unter Zusatz einiger Tropfen verd. Essigsäure, Zufügen einer gesätt.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. u. Titration mit der erwähnten Jodlsg. (Journ. Pharm. Chim. [8] 6 [1927]. 405 bis 407.) L. JOSEPHY.

**Camillo Ninni** und **Gennaro Molinari**, *Über ein neues Antigen von bestimmter chemischer Konstitution (Phenol-Alkohol) für die Wassermannsche Reaktion*. Statt der bisher üblichen Organextrakte verwenden die Vff. eine Lsg. von 1,0 Phenol kryst. in 49 ccm 95%ig. A. Zum Gebrauch wird 1 ccm dieser Lsg. mit 8 ccm NaCl-Lsg. gemischt. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. 104 [1927]. 502—03. Neapel, Bakt. Inst. u. III. med. Klin.) SCHNITZER.

**W. Freise**, *Die Entkeimung und Konservierung infizierten Hammelblutes zum Gebrauch für die Wassermannreaktion*. Eine prakt. Methode, das vom Schlachthof bezogene u. bakteriell stark infizierte Hammelblut für die Zwecke der Wassermannrk. bis zu 3 Wochen zu konservieren, ist folgende: 3-maliges Waschen des Blutes in  $\text{CaCl}_2$ -NaCl-Lsg. (0,1%ig.  $\text{CaCl}_2$ , 0,85%ig. NaCl); 20 Min. lang Einw. der gleichen Lsg. + Formol 1:500. Danach Zentrifugieren u. nach Abguss der formolhaltigen Fl. 2-malige Waschung u. Konservierung in der  $\text{CaCl}_2$ -NaCl-Lsg. + Formol 1:5000. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. 104 [1927]. 373—81. Bonn, Hyg. Inst.) SCHNITZER.

**G. Pfeffer**, *Über die klinische Brauchbarkeit der interferometrischen Methode zum Nachweis der Abderhaldenschen Reaktion*. Die Interferometermethode zur quantitativen Durchführung der ABDERHALDENSchen Rk. ist infolge ihrer großen Empfindlichkeit so schwierig zu deuten, daß sie für klin. Zwecke noch nicht empfohlen werden kann. (Dtsch. med. Wchschr. 53 [1927]. 1981—82. Düsseldorf, Mediz. Akademie.) FRANK.

Apuntes de análisis química cualitativa y cuantitativa y de dosados especiales de la Escuela Central de Ingenieros Industriales. Madrid: F. Villagrasa 1926. (114 S.) 8°. M. 30.—

**E. J. Kraus**, Rechentafeln zur Ermittlung der Normalitäts-Faktoren und der Titer bei maßanalytischen Bestimmungen nebst Logarithmen. Tafel I. Aussig: S. Tietze 1927. 6 S. 8°.

**J. Benevenuto de Lima**, Técnica del análisis de orinas. Manual práctico de laboratorio. Traducido por Luis Maiz Eleizegui. 2. edición. Madrid: <Boletín de Farmacia Militar> 1927. (124 S.) 4°. Ptas. 5.—



James Campbell Todd and Arthur Sanford, Clinical diagnosis by laboratory methods. 6th ed., rev. Philadelphia: Saunders 1927. (748 S.) 4°. Lw. \$ 6.—

William Platt Wood and James Murle Cork, Pyrometry. New York: Mc Graw-Hill 1927. (214 S.) 8°. Lw. \$ 3.—

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

Alexander Deutsch, *Hydraulische Pressen*. Vf. gibt eine Übersicht über die Prinzipien u. Anwendungsgebiete hydraul. Pressen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 71 [1927]. 1578—82. Wien.) LÜDER.

A. Bresser, *Die Verwendung gummiplattierter Apparate in der chemischen Industrie*. Die elektrolyt. niedergeschlagenen Überzüge erweisen sich sehr beständig, so gegen sd. HCl, k. HNO<sub>3</sub> bis zu 20%, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zu 60%, konz. HF, gasförmige Halogene, akt. O usw. Nach dem AHRENDschen Verf. können alle App. überzogen werden. Eine Druckbeanspruchung wird bis zu 450 kg/qcm ausgehalten. Die Zusammendrückung beträgt bei solcher Beanspruchung 19%, die nach der Entlastung nach 3 Tagen auf 4,2% zurückgeht. (Korrosion u. Metallschutz 3 [1927]. 229—31. Berlin.) WILKE.

Hans Eicheler, *Eine neue Säurezentrifugalpumpe*. Bei der Neukonstruktion (Hersteller: Firma HANS EICHELER, Kalscheuren bei Köln) ist wieder eine Stopfbüchse, die in 2 Räume zerlegt ist, eingeführt, wird aber durch Dichtung durch metall. Flächen entlastet. An Stelle des Ventiltellers besitzt das Laufrad selbst einen ventilartigen Ansatz, der gegen die Gegenfläche des Pumpengehäuses sauber eingeschliffen ist. Durch eine Vorrichtung am Wellenende können beide Flächen dicht gegeneinander eingestellt werden. Ein mit dem Laufrad verbundenes Hilfsförderrad saugt die nach dem Wellenspalt vordringende Fl. ab. (Ztschr. angew. Chem. 40 [1927]. 1413—14. Wessling.) JUNG.

P. Ssokolow und W. Drawing, *Über die Verwendbarkeit von Wollgeweben zum Filtrieren*. Es wurde der Verlust an Gewicht u. an Zerreißfestigkeit verschiedener Filtertücher beim Kochen mit W. u. beim Behandeln mit verschieden starker H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei verschiedenen Tempp. untersucht. Die Temp. hat einen größeren Einfluß, als die Konz. der Säure; oberhalb 60° ist der Zerfall der Wolle in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sehr rasch. (Journ. chem. Ind. [rus.: Shurnal Chimitscheskoi Promyslennosti] 4 [1927]. 232—35. Experimentalfabrik des „Aniltrusts“.) BIKERMAN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Feine Verteilung fester Stoffe*. Die zu verteilenden Stoffe, organ. oder anorgan. Farbstoffe, Schwefel, Ruß, Schwerspat u. dgl. werden mit arom. Sulfosäuren oder deren Salzen gemischt, welche durch offene oder ringförmige KW-stoffreste oder alkylierte Aminogruppen substituiert sind. Die Mischungen werden für sich oder unter Mitverwendung von sulfonierten Ölen, z. B. *Türkischrotöl*, vermahlen. (E. P. 277 048 vom 12/4. 1926, ausg. 6/10. 1927.) KÜHLING.

Raoul Maxime Berline, Frankreich, *Filterapparat zum Entfärben von Flüssigkeiten mittels aktiver Stoffe* (aktive Kohle oder Bleicherden). Der App. besteht aus einer Reihe auswechselbarer das Entfärbungsmittel in Pulver- oder Kornform o. dgl. enthaltender Elemente, in denen die zu entfärbende Fl. zirkuliert. (F. P. 628 587 vom 9/4. 1926, ausg. 26/10. 1927.) KAUSCH.

Urbain Corp., V. St. A., *Adsorptionskolonne mit aktiver Kohle*. In diesem App. befindet sich die aktive Kohle in einer Hülle, mit der sie nach ihrer Erschöpfung entfernt werden kann. (F. P. 628 591 vom 13/4. 1926, ausg. 26/10. 1927.) KAUSCH.

Urbain Corp., V. St. A., *Trennung von Gasgemischen unter Anwendung von Adsorptionsmitteln*. Kurzes Ref. nach E. P. 270 287; C. 1927. II. 1186. Nachzutragen ist folgendes: Man läßt das Gasgemisch durch einen Strahl sehr feiner Teilchen (Tropfenchen oder feste Partikelchen) hindurchströmen. Das schneller diffundierende Gas mit der größeren Adsorptionsgeschwindigkeit wird in größerer Menge als das langsamere diffundierende u. langsamer zur Adsorption kommende von dem Strahl der Tropfenchen aufgenommen werden. — Auf diese Weise kann man z. B. Gemische von H<sub>2</sub> u. CO, H<sub>2</sub> u. Luft oder SO<sub>2</sub> trennen. (F. P. 629 437 vom 1/5. 1926, ausg. 9/11. 1927.) KAUSCH.



**Société Générale Métallurgique de Hoboken**, Belgien, *Apparate zur elektrischen Entstaubung u. dgl.* Die Erschütterung der Ausstrahlungs- u. der Sammelelektroden erfolgt automat. in regelbaren Zeitabschnitten. Die Erschütterung der einen der beiden Elektroden oder Elektrodenserien dient als Hilfsmotor für die Erschütterung der anderen Elektrode oder Elektrodenserie. (F. P. 628 765 vom 19/4. 1926, ausg. 28/10. 1927.) KAUSCH.

**Eugène Peyre**, Frankreich, *Apparat zum Entstauben von Rauch, Luft oder Gas.* Man saugt mittels eines Ventilators das zu entstaubende Gas ab u. führt es in den Trennapp., der die Trennung durch Zentrifugalkraft bei starker Drehungsgeschwindigkeit bewirkt. Der Staub kann durch eine Fl. agglomeriert oder durch ein geringes Gasvolumen evakuiert werden. (F. P. 629 193 vom 17/2. 1927, ausg. 5/11. 1927.) KAU.

**Société Française des Constructions Babcock et Wilcox und René Toutain de Bussy**, Frankreich, *Apparat zum Entstauben von Gasen, insbesondere Abscheidung der festen Stoffe aus dem von der Verbrennung fester, flüssiger oder gasförmiger Körper stammenden Rauch.* Man verwendet in dem App. pulverisierte oder in Bewegung befindliche kleinste Häutchen beweglicher Fl. geeigneter Viscosität u. Verdampfungstemp. u. Zersetzungstemp. (Öl) zum Abscheiden der festen Partikelchen. (F. P. 629 231 vom 17/2. 1927, ausg. 7/11. 1927.) KAUSCH.

**Joseph Trautmann**, Berlin-Südende, *Vorrichtung zum Trocknen, Aufbereiten oder Veredeln von feinkörnigem oder staubförmigem Massengut*, welches im schwebenden Zustande der unmittelbaren Einw. h. Gase oder Dämpfe ausgesetzt ist, dad. gek., daß das zu behandelnde Gut zusammen mit dem dampf- oder gasförmigen Heizmittel durch einen in dem Behandlungsraum eingebauten Propeller o. dgl. dauernd im Umlauf gehalten wird, wobei mehrere Behandlungsräume nacheinander geschaltet sein können. (D. R. P. 446 469 Kl. 82 a vom 28/11. 1923, ausg. 2/7. 1927.) SCHALL.

**Henri Louis Paul Tival und Felix Adrien Descombes**, Le Pecq, Seine u. Oise, Frankr., *Trockenverfahren für wasserreiche und hartgefrorene Stoffe*, welche infolge der angewendeten Kälte ein nicht zusammenhaftendes sandiges Pulver darstellen, wobei der Trockenvorgang in der Hauptsache bei etwa  $-5^{\circ}$  erfolgt, dad. gek., daß während der Entfernung des W. das an sich schon eine große Verdampfungsfläche darbietende Sandpulver durch bei Vakuumtrocknern bekannte Rührwerke derartig fein verteilt wird, daß es einen schleierartigen Sandregen bildet. — Das Verf. soll insbesondere zum *Trocknen organischer Stoffe* dienen. (D. R. P. 446 979 Kl. 82 a vom 25/3. 1923, ausg. 14/7. 1927.) SCHALL.

**Urbain Corp.**, V. St. A., *Entfärben von Lösungsmitteln mittels aktiver Kohle.* Alkohole, Acetone, Trichloräthylen, Bzn., Bzl., PAe., Amylacetat usw. werden entfärbt, wenn man sie durch eine Kolonne leitet, die mit aktiver Kohle beschickt ist. (F. P. 628 579 vom 12/4. 1926, ausg. 26/10. 1927.) KAUSCH.

**Carl Heinrich Borrmann**, Essen, Ruhr, *Gegenstromkolonne* nach D. R. P. 439 204, dad. gek., daß an Stelle eines festen Füllungeinbaues von außen angetriebene Rührflügel in einzelnen oder sämtlichen Kolonnenkammern angeordnet werden. (D. R. P. 444 719 Kl. 12a vom 10/3. 1922, ausg. 30/5. 1927. Zus. zu D. R. P. 439 204; C. 1927. I. 1197.) KAUSCH.

**Nettwiller & Cie. (Soc. à Rép. Lim.)**, Frankreich, *Verdampfer.* Der Körper des Verdampfers befindet sich am Boden des Gehäuses u. kann mit Hilfe einer Kette oder Schnur unten gehalten werden. (F. P. 628 984 vom 11/2. 1927, ausg. 2/11. 1927. D. Prior. 19/2. 1926.) KAUSCH.

**Deflev Schmidt**, Hamburg, *Kältemittel* für nach dem Absorptions- oder Kompressionsprinzip erfolgende Kälteerzeugung, 1. bestehend aus aliphat. Aminen oder deren Substitutionsprodd. mit einem Kp. unter  $25^{\circ}$  rein oder in Gemischen. — 2. Verf. zur Anwendung der Kältemittel nach 1., dad. gek., daß zur Erzielung einer mit der physikal. Absorption des Kältemittels in der Lösungsfl. (W.) zugleich eintretenden temperaturabhängigen, daher reversiblen chem. Bindung (Molekülverb.) des Kältemittels der Lösungsfl. ein Halogenid der Alkali- oder Erdalkalimetalle, beispielsweise LiCl oder CaCl<sub>2</sub>, in mindeststöchiometr. Verhältnis zugesetzt wird. (D. R. P. 452 489 Kl. 17a vom 30/10. 1926, ausg. 11/11. 1927.) KAUSCH.

**Gaudenz Bayer**, Augsburg, *Absorptionskältemaschine*, bestehend aus der Kombination eines Kocher-Absorbers für das Kältemittel mit einem Sammel- u. Aufbewahrungsgefäß, das von einem Verdampfer umgeben ist. (A. P. 1 646 520 vom 3/11. 1925, ausg. 25/10. 1927. D. Prior. 1/8. 1925.) KAUSCH.



**Pétrole Synthétique**, Frankreich, *Apparat zur Durchführung katalytischer und anderer Reaktionen zwischen Gasen oder Dämpfen*. Man führt die Reaktionsgemische zwischen zwei konz. Wänden, deren Zwischenraum sehr schmal ist (2—3 mm), mit den erforderlichen Temp., Drucken u. Geschwindigkeiten. (F. P. 627 657 vom 18/1. 1927, ausg. 10/10. 1927.) KAUSCH.

Grafes Handbuch der organischen Warenkunde mit Einschluß der mechanischen Technologie und technischen Warenprüfung. Hrsg. von Victor Grafe. Bd. 1. Hlbbd. 2. Stuttgart: C. E. Poeschel 1927. 4<sup>o</sup>. 1, 2. Rohstoff- u. Warenprüfung, hrsg. von Victor Grafe. (XX, 355 S.) Subskr.-Pr. M. 21.50; Lw. M. 24.—.

Georg-Maria Schwab, *Physikalisch-chemische Grundlagen der chemischen Technologie*. Leipzig: O. Spamer 1927. (VIII, 130 S.) gr. 8<sup>o</sup>. = *Chemische Technologie in Einzeldarstellgn.* Allg. chem. Technologie. nn. M. 10.—; Lw. nn. M. 12.50.

## II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

**J. E. Hannum**, *Sicherheit und Produktion in der chemisch-technischen Industrie*. Übersicht über die Ermittlungen eines amerikan. Untersuchungsausschusses über Sicherheit u. Produktion in der chem. Technik mit Zahlenangaben über die Beziehungen zwischen den Unfällen, ihrer Zahl u. Schwere u. der Produktion verschiedenster Zweige der chem. Industrie. (Chem. metallurg. Engin. 34 [1927]. 601—03.) SIEBERT.

**J. W. Stillman**, *Verhütung von Unfällen in chemischen Laboratorien*. Angaben über die Notwendigkeit von Sauberkeit u. Kenntnis der Eigg. benutzter Reagentien, Aufbewahrung von Chemikalien u. App., Umgehen mit gefährlichen Stoffen, Ventilation. (Amer. Dyestuff Reporter 16 [1927]. 619—23. Wilmington, Del.) SÜVERN.

**Lars Uchermann**, *Die Knallgasexplosionsgefahr bei Dampfanlagen mit Elektrodenkesseln und was man zu ihrer Vermeidung tun kann*. Es wird ein an einer in Betrieb befindlichen Kesselanlage ausgeführter Vers. beschrieben u. gezeigt, daß die Konstruktion u. Dimensionierung der akt. Teile von ausschlaggebender Bedeutung für die Knallgasbldg. in mit Wechselstrom betriebenen Kesseln sind. Es wird darauf hingewiesen, daß man kontrollieren muß, in welchem Grade Gleichstrom entsteht, u. daß man letzteren in einfachen Fällen kompensieren kann. (Tekuisk Ukeblad 74 [1927]. 269—72.) W. WOLFF.

**B. R. Kennon**, *Bericht über einen Fall von Verletzung der Haut und der Augen durch flüssiges Schwefeldioxyd*. Einem Arbeiter spritzte eine größere Menge von SO<sub>2</sub> ins Gesicht, er hatte leichte entzündliche Veränderungen der Haut u. der Augen, die in ca. fünf Wochen abheilten, ohne Dauerschädigung zu hinterlassen. Bei einer Nachunters. nach fünf Jahren konnten keine Veränderungen mehr nachgewiesen werden. (Journ. ind. Hygiene 9 [1927]. 486—87. Norfolk, Va.) MEIER.

**L. Schwarz** und **C. Albrecht**, *Ergographische Untersuchungen der Streckmuskulatur der Hände bei Bleiarbeitern*. Mit einem neu konstruierten Ergographen untersuchten die Vff. die Streckmuskulatur der Hand bei Bleiarbeitern u. Nichtbleiarbeitern. Unterschiede, die für eine Streckerschwäche des rechten Armes bei Bleiarbeitern sprechen könnten, wurden nicht gefunden; beide Gruppen von Versuchspersonen verhielten sich prakt. gleich. (Ztschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 108 [1927]. 162—68. Hamburg, Hyg. Inst.) SCHNITZER.

**A. M. Cameron**, *Die Einteilung der Feuergefahren für die Industrie*. (Chem. Age 17. 388—89. — C. 1927. II. 2332.) RÜHLE.

**M. Gräfin von Linden**, Bonn a. Rh., **R. Meldau**, Berlin-Charlottenburg, und **Deutsche Luftfilterbauges.**, Berlin, *Reinigen und Sterilisieren von Luft und Gasen*. (E. P. 274 942 vom 23/4. 1926, ausg. 15/8. 1927. — C. 1927. II. 1990 [F. P. 623254].) KAUSCH.

**N. V. Koninklijke Stearine Kaarsenfabriek „Gouda“**, Gouda, Holland, *Staubbindemittel*. Hochschm. KW-stoffe oder Bitumina oder Gemenge beider Stoffe werden mittels fettsaurer, oxyfetsaurer, harzsaurer oder naphthensaure Salze in W. emulgiert u. die Erzeugnisse mit Emulsionen vermischt, welche aus Teer, Rückständen der Petroleumreinigung, Bituminis usw. unter Verwendung von Eiweißstoffen als Dispersionsmitteln erhalten worden sind. (Holl. P. 17 050 vom 4/7. 1925, ausg. 15/10. 1927.) KÜHLING.



- [russ.] J. Awinowitzki, Der chemische Krieg und die Verteidigung der U. d. S. S. R. 4. umgearb. u. verm. Aufl. Moskau: 1927. (88 S.) Rbl. 0.40.
- Wolf Adolf Euler, Die Giftgas-Reinigung. Die wichtigsten Verfahren unter bes. Berücks. d. Trockengasreinigungs-Verfahrens System Halberghütte-Beth sowie d. Theisen-Desintegrator-Verfahrens. Berlin: J. Springer 1927. (VII, 132 S.) gr. 8<sup>o</sup>.
- Yandell Henderson and Howard Wilcox Haggard, Noxious gases and the principles of respiration influencing their action. New York: Chemical Catalog Co. 1927. (220 S.) 8<sup>o</sup>. (Amer. Chem. Soc., monograph. ser.)

#### IV. Wasser; Abwasser.

**Dezso Pillitz**, *Untersuchung von eisen- und aluminiumhaltigen Wässern*. Vff. untersuchten das W. eines artesischen Brunnens nach PFEIFER-WARTHA u. fanden die vorübergehende Härte größer als die gesamte. Aufklärend wirkte eine genaue Analyse des Eindampfdruckstandes, wobei eine große Menge Fe u. Al als Hydrocarbonate gefunden wurden. In solchen Fällen bestimmen Vff. die gesamte vorübergehende Härte (incl. Fe u. Al) nach PFEIFER-WARTHA, dann die „eigentliche“ vorübergehende Härte, so daß sie 100 cem W. auf die Hälfte eindampfen, filtrieren, den Nd. in verd. HCl lösen u. nach Neutralisieren in der Lsg. die Gesamthärte bestimmen. Die Differenz entspricht der vorübergehenden Härte, die durch Fe- u. Al-Hydrocarbonate verursacht wird. (Chem. Rdsh. Mitteleuropa Balkan 4 [1927]. 158—60 [ungar.]) BERLITZER.

**E. Berl und H. Staudinger**, *Über die Entkieselung von kieselsturehaltigen Wässern*. Bei der erneuten Best. der Löslichkeit des  $\text{CaSiO}_3$  in W. wurde gute Übereinstimmung mit bekannten Angaben erhalten (vgl. JORDIS u. KANTER, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 35. 345 [1903]). Eine Löslichkeitserhöhung ergab sich in Ggw. von  $\text{SO}_4^{''}$  u.  $\text{Cl}'$ . Nach den Verss. eignen sich zum Entkieseln  $\text{SiO}_2$ -haltiger Wässer Kalksalze.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ermöglicht eine weitgehende Entkieselung. Lsgg. von  $\text{CaSO}_4$  eignen sich weit weniger gut, noch weniger  $\text{CaCl}_2$ -Lsgg. Bei Ggw. von  $\text{Cl}'$  kann man mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  befriedigend entkieseln, wenn ein Überschuß von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  angewandt wird. Dieser braucht das Doppelte der berechneten Menge nicht zu überschreiten, wenn das Verhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{NaCl}$  den Wert 1 : 2,5 nicht übersteigt. Um einen zu hohen Alkalitätsgrad im Speisewasser, der durch die Entfernung des Überschusses von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  entstehen würde, zu vermeiden, kann man die Kalkhärte mit  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  u. dann die etwa vorhandene Gips Härte mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  entfernen. Sind im W. Silicate u. Gips gleichzeitig vorhanden, so ist die Entfernung der  $\text{SiO}_2$ -Härte u. der Kalkhärte einfach, wenn  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Überschuß u. Gipsgeh. in einem äquivalenten Verhältnis stehen. In diesem Fall wird der  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Überschuß u.  $\text{CaSO}_4$  nur durch  $\text{NaHCO}_3$  entfernt. Bei höherem  $\text{CaSO}_4$ -Geh. muß ein weiterer entsprechender  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Zusatz gemacht werden. Bei geringerem Geh. kann man mit  $\text{CaCO}_3$ -Zusatz u. geringerem  $\text{NaHCO}_3$ -Zusatz arbeiten. Die aus verd.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -Lsgg. u. Ca-Salzen entstehenden Silicate entsprechen bei Abwesenheit von  $\text{Cl}'$  der Zus.: 1  $\text{CaO} : 1 \text{SiO}_2$ . In Ggw. von  $\text{CaCl}_2$  ergibt die Analyse die Ggw. von Verbb. von der Art  $\text{NaHCaSiO}_4$ . (Ztschr. angew. Chem. 40 [1927]. 1313 bis 1317. Darmstadt, Techn. Hochschule.) JUNG.

**H. Amiot**, *Die Behandlung des Wassers zwecks Verwendung als Trinkwasser*. Vf. beschreibt eine Einrichtung zur W.-Dest. mit Wärmepumpe, die sich besonders zur Erzeugung von Trinkwasser in den Kolonien eignet. (Science et Ind. 11 [1927]. Sonder-Nr. 91—93.) JUNG.

**Arno Müller**, *Über die Eignung der Chlorlösung „Aquapuro“ zur Trinkwasser-entkeimung*. Die in Ampullen abgefüllte Chlorlsg. „Aquapuro“, die der bequemen u. schnellen Entkeimung von kleineren Mengen (2 l) W. dienen soll, zeigte recht erhebliche Schwankungen im Chlorgeh., die durch techn. Verbesserungen ausgeglichen werden müssen. Unterss. an keimärmeren u. keimreichen W.-Proben zeigten, daß bei geringerem Keimgeh. des W. der Chlorgeh. der käuflichen Ampullen hinreicht, um ein keimarmes Trinkwasser zu erhalten. Bei stärker verschmutzten u. künstlich infizierten Wässern ist die Wrkg. abhängig von der Chlormenge, der Einw.-Zeit u. den evtl. vorhandenen chlorbindenden Substanzen. Es ist notwendig, das W. von größeren Suspensionen zu reinigen u. dann für 1 l 3 mg Chlor 3 Min. lang oder 4 mg 1 Min. lang anzuwenden. Damit ist aber auch die Grenze der Trinkfähigkeit erreicht. (Ztschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 108 [1927]. 27—37. Berlin, Reichsgesundheitsamt.) SCHNITZER.

**H. Bach**, *Das analytische Gerät des Wasserchemikers*. Vortrag. (Ztschr. angew. Chem. 40 [1927]. 1411—12. Essen.) JUNG.



**W. Olszeswki und H. Radestock**, *Feststellung von freiem Chlor im Trink- und Badewasser*. Für das einige Jahre vorher (Chem.-Ztg. 47. 649; C. 1924. IV. 575) angegebene *Benzidin-* bzw. *Jodstärkereagens* zum Nachweis von freiem  $\text{Cl}_2$  werden neue Herstellungsmethoden angegeben. (Pharmaz. Zentralhalle 68 [1927]. 733—35. Dresden, Chem. Lab. d. Stadt. Wasserwerke.)

SPLITTGERBER.

**Mario Settini**, *Mikrochemischer Nachweis von Jod in Getränken und Nahrungsmitteln*. I. *Trinkwasser von Rom*. Zum mikrochem. Nachweis von  $\text{J}_2$  eignet sich am besten die Methode von FELLEBERG. Bei nitrathaltigen WW. muß man jedoch für Zerstörung der Nitrate Sorge tragen, da sonst infolge oxydativer Rkk. Minderwerte eintreten. Die Methode von WINKLER ist weniger empfehlenswert. Römisches Trinkwasser ergab im Liter je nach der Quelle 0,1—400  $\gamma$  Jod. (Annali Chim. appl. 17 [1927]. 426—32. Rom.)

GRIMME.

**Mario Settini**, *Über die Mikrobestimmung von Jod in Trinkwasser*. (Vgl. vorst. Ref.) Krit. Nachprüfung der Methode FELLEBERGS zur mikrochem. Best. von  $\text{J}_2$ . Der mittlere Versuchsfehler beträgt  $\pm 5\%$ . Mengen von 150—200  $\gamma$   $\text{J}_2$  kann man bereits mit Vorteil direkt mit  $\frac{1}{50}$ -n. bis  $\frac{1}{500}$ -n. Thiosulfatlg. titrieren. Hierbei beträgt der Fehler 25,4  $\gamma$  ( $\frac{1}{50}$ -n.), 12,7  $\gamma$  ( $\frac{1}{100}$ -n.) bzw. 2,54  $\gamma$  ( $\frac{1}{500}$ -n.)  $\text{J}_2$ . (Annali Chim. appl. 17 [1927]. 432—45. Rom.)

GRIMME.

**L. v. Wikullil**, *Eine neue Methode zur Bestimmung der Colizahl in Wässern*. Bei Trinkwasserunters. auf *Coli* läßt ein in näher beschriebener Weise zusammengesetzter fester Nährboden (*m-Phenylendiamin-Milchzucker-Nitrat-Metachromgelb-Agar*) auf Grund der Entstehung von *Bismarckbraun* infolge der Bldg. von Säure aus dem Milchzucker u. der Red. von Nitraten zu Nitriten die Colikeime nach 48 Stdn. Bebrütung bei 37° deutlich hervortreten, wobei das Wachstum grampositiver Kokken u. Sporenbildner unterdrückt, die Entw. von Proteusarten eingeschränkt wird, während Colikeime keine Wachstumshemmung zeigen. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. 104 [1927]. 460—63. Graz, Hygien. Inst. d. Univ.)

SPLITTGERBER.

**Hermann Breyer**, Frankreich (Pas-de-Calais), *Verhütung der Kesselsteinbildung* durch Versetzen d. W. mit einem Gemisch von Myrobolam, Quebracho,  $\text{NaHCO}_3$  u. NaF. Z. B. gibt man 10 kg *Quebracho-Extrakt* oder gepulverte Rinde, in 80 kg 80° h. W., läßt auf 60° abkühlen u. fügt 15,85 kg *Myrobolam-Extrakt* oder auch in Pulverform hinzu, u. nach dem Verrühren zu einer homogenen M. werden 0,14 kg  $\text{NaHCO}_3$  u. 0,01 kg NaF zugesetzt. Von dieser Mischung werden 0,25 l auf 1000 l W. benötigt. (F. P. 628 346 vom 1/2. 1927, ausg. 21/10. 1927.)

M. F. MÜLLER.

**Wayne Tank & Pump Co.**, Fort Wayne, V. St. A., *Enthärten von Wasser*. (D. R. P. 448 048 Kl. 85 b vom 28/10. 1922, ausg. 9/8. 1927. — C. 1924. I. 1989.) SCHA.

**Wayne Tank & Pump Co.**, Fort Wayne, V. St. A., *Enthärten von Wasser*. (D. R. P. 448 108 Kl. 85 b vom 24/8. 1922, ausg. 10/8. 1927. — C. 1924. I. 1989.) SCHA.

**Herman Reinbold**, Omaha (Nebraska), *Reinigen und Enthärten von Wasser* mittels *Aluminiumsilicaten*, hergestellt durch Mischen von *Bentonit* oder anderen wasserhaltigen Al-Silicaten mit 15—30% trockenem  $\text{Na}\cdot\text{OH}$  oder entspr. mehr  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder einem Gemisch beider. (Vgl. A. P. 1570006. C. 1926. I. 3619). Beim Verrühren bildet sich eine gelatinöse oder gummiartige Mischung von Na-Si-Aluminat oder Na-Silicat u. Na-Aluminat, die nach dem Trocknen feinst gemahlen wird u. ein an der Luft haltbares Prod. darstellt. Durch Absorption von  $\text{Cl}_2$  reichert sich das Prod. mit  $\text{NaOCl}$  in kolloidaler Verteilung an u. übt in W. verteilt neben der enthärtenden auch eine desinfizierende Wrkg. aus. (A. P. 1 646 596 vom 10/8. 1925, ausg. 25/10. 1927.)

M. F. MÜLLER.

**James Howard Phillips**, Toorak Gardens (Süd-Australien), *Apparat zum Weichmachen von Wasser*, insbesondere für Haushaltungen, der mit hydrat. Na-Al-Silicat gefüllt ist u. ein kontinuierliches Arbeiten gestattet, indem durch zeitweiligen Zusatz von Kochsalz die Salze regeneriert u. die l. Ca- u. Mg-Salze, sowie die Schlammstoffe von Zeit zu Zeit durch Ablaßhähne abgelassen werden, worauf das harte W. wieder durchgeleitet u. durch die regenerierten Salze enthärtet wird. (Aust. P. 1760 1926 vom 8/5. 1926, ausg. 5/5. 1927.)

M. F. MÜLLER.

## V. Anorganische Industrie.

**Siemens & Halske Akt.-Ges.**, Berlin-Siemensstadt, *Ozon*. Man bringt  $\text{O}_3$  durch Einw. elektr. Entladungen auf Luft hervor, die in einem mit Glasperlen oder anderen



pulverigen oder körnigen Stoffen gefüllten Rohre hervorgebracht werden. (E. P. 277 651 vom 8/9. 1927, Auszug veröff. 9/11. 1927. Prior. 14/9. 1926.) KAUSCH.

**Société de Purification Industrielle des Gaz**, Frankreich, *Ströme hoher Frequenz für die Erzeugung von Ozon*. Man verwendet einen Stromkreis, der durch einen Kondensator u. einen Transformator gebildet wird, bei dem das eine Ende des Stromkreises beständig mit einem Pole einer Stromquelle in Verb. steht, während das andere Ende direkt u. abwechselnd mit einem u. dem anderen Pol verbunden wird. (F. P. 628 613 vom 15/4. 1926, ausg. 26/10. 1927.) KAUSCH.

**Paul Askenasy**, Deutschland, *Wasserstoffsperoxyd*. Verunreinigungen enthaltendes  $\text{BaO}_2$  wird in wss. Suspension mit  $\text{CO}_2$  behandelt. (F. P. 628 441 vom 3/2. 1927, ausg. 24/10. 1927. D. Prior. 4/2. 1926.) KAUSCH.

**Paul Askenasy**, Deutschland, *Wasserstoffsperoxyd*. Man behandelt  $\text{BaO}_2$  sehr rasch (30 Sek.) u. unter einem Druck von wenigstens 20 at mit  $\text{CO}_2$  u. erhält dad. z. B.  $4^{0/10}$ ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lsgg. Das gebildete  $\text{BaCO}_3$  geht in das Kreislaufverf. zurück. (F. P. 628 360 vom 1/2. 1927, ausg. 22/10. 1927. D. Prior. 2/2. 1926.) KAUSCH.

**Hans Kautsky**, Berlin-Charlottenburg und **Adolf Pfannenstiel**, Berlin-Tempelhof, *Herstellung von hydroschwefliger Säure, ihren Salzen und verwandten Verbindungen*, dad. gek., daß man auf  $\text{SO}_2$  Säure, ihre Salze oder die entsprechenden Keton- oder Aldehydverb. Calciumsilicid in Ggw. von Salzen einw. läßt. (D. R. P. 444 063 Kl. 12i vom 12/10. 1924, ausg. 7/11. 1927.) KAUSCH.

**Selden Co.**, V. St. A., *Katalytische Oxydation von Schwefligsäureanhydrid*. Man bereitet die  $\text{SO}_2$  enthaltenden Gasmenge von den festen darin enthaltenen Platingiften, indem man erstere in Ggw. von  $\text{O}_2$ -haltigem Gas über einen anderen Katalysator (Zeolith, gegebenenfalls verd. mit katalyt. wirkenden Stoffen) bei erhöhter Temp. leitet. (F. P. 629 049 vom 12/2. 1927, ausg. 3/11. 1927. A. Prior. 15/2. 1926.) KAUSCH.

**Société Générale Métallurgique de Hoboken**, Belgien, *Schwefelsäure*. Es werden Reaktionsapp. angewendet, die eine säurebeständige Füllung aufweisen u. deren wagrechter Durchmesser größer als 50 qm ist. Die Größe der Füllstoffe soll 40 mm im Durchschnitt nicht überschreiten. (F. P. 628 648 vom 7/2. 1927, ausg. 26/10. 1927.) KAUSCH.

**Société Générale Métallurgique de Hoboken**, Belgien, *Vorrichtung zum Verteilen von Gasen in Türmen der Schwefelsäureindustrie usw.* Man erreicht eine gleichmäßige Verteilung der Gase über den Querschnitt der Türme durch gleichartige u. homogene Füllkörper (z. B. Quarzstückchen), die auf geeigneten Unterlagen ruhen u. deren Widerstand von unten nach oben im Verhältnis zu dem Querwiderstand vermindert ist. (F. P. 628 768 vom 20/4. 1926, ausg. 28/10. 1927.) KAUSCH.

**Richard Vetterlein**, Deutschland, *Schwefelsäure*. Bei der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Herst. aus  $\text{SO}_2$ -Gas und nitrosen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  schaltet man eine oder mehrere leere Kammern oder Türme vor die Absorptionskammern am Ende der Anlage. Man kann auch in dem letzten Oxydationsturm eine Kammer über den Füllkörpern bilden u. in dieser die Gase von unten nach oben leiten. (F. P. 628 923 vom 28/12. 1926, ausg. 31/10. 1927. D. Prior. 19/7. 1926.) KAUSCH.

**W. Büsching**, Halle a. S., *Schwefel- und Salpetersäure*. Man leitet  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Dämpfe aus einem Konzentrationsapp. für  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch ein Rohr in eine Denitrierkolonne im Gegenstrom zu Abfallsäuren eines Vorerhitzers. Die  $\text{HNO}_3$ -Dämpfe werden gewaschen u. getrocknet in einer mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  berieselten Säule u. in konz. Form in einem Kühler kondensiert. Zurückbleibende nitrose Dämpfe gelangen in Absorptionstürme. Ein Teil der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Dämpfe gelangt in eine Kolonne A. Dampf entweicht oben u. die konz. Säure fällt in einen Kocher u. von da in einen Kühler. (E. P. 276 472 vom 9/8. 1927, Auszug veröff. 26/10. 1927. Prior. 3/9. 1926.) KAUSCH.

**International Cement-Gun Co. Ges.**, Berlin, übert. von: **F. Binswanger**, Wilmersdorf, *Trocknen und Neutralisieren von Ammoniumsalzen u. dgl.* Das abgeschleuderte Gut wird innerhalb eines Behälters mittels gedrehter Abstrichvorr. über eine Anzahl übereinander u. versetzt angeordneter Flächen geleitet, während ihm h. Luft u. ein gasförmiges Neutralisationsmittel, wie  $\text{NH}_3$ , entgegenströmt. Es fällt schließlich auf eine gedrehte Scheibe, von der aus es mittels eines Stromes von h. Luft durch eine Öffnung des Behälters abgeführt wird. (E. P. 277 652 vom 8/9. 1927, Auszug veröff. 9/11. 1927. Prior. 14/9. 1926.) KÜHLING.

**R. Goldschmidt**, Brüssel, und **S. Coulier**, Schaerbeek, Belgien, *Stickstoffverbindungen*. Torf, Holz, Brauereiabfälle, ausgepreßte Ölfrüchte u. dgl. werden mit Alkali-, Erdalkali- oder anderen Metallverb. gemischt u. die feuchten oder trockenen



Gemische, gegebenenfalls unter Zusatz von Katalysatoren für die Bindungen von N<sub>2</sub>, z. B. Fe, Ni, Co, Mn, Cr oder Oxyde dieser Metalle, oder von Stoffen, welche die Aktivität der zugleich entstehenden Kohle verbessern, wie ZnCl<sub>2</sub>, ZnO, Verbb. des Mn, Ti o. dgl., verkocht u. die Erzeugnisse bei hohen Temp. u. einigen Atm. Druck mit N<sub>2</sub> oder gasförmigen Verbb. des N, wie NH<sub>3</sub> behandelt. Während der Verkockung können Gase über das Gut geleitet werden, welche die Aktivierung der entstehenden Kohle begünstigen. (E. PP. 277 714 u. 277 715 vom 20/9. 1927, Auszug veröff. 9/11. 1927. Prior. 20/9. 1926.) KÜHLING.

**Anacon da Copper Mining Co.**, übert. von: **Eldon L. Larison**, Anaconda, Montana, *Konzentrieren von Phosphorsäure* durch Eindampfen verd. Säure in App., deren Wände mit schützenden Krusten von Alkalisilicofluorid versehen sind, indem man in den App. während der Konz. eine mit einem Alkalisilicofluorid gesätt. Lsg. der H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> aufrecht erhält. (A. P. 1 648 137 vom 30/1. 1926, ausg. 8/11. 1927.) KAU.

**Titan Co. A/S.**, übert. von **P. Farup**, Fredrikstad, *Behandeln von Titanstickstoffverbindungen*. (N. P. 40 986 vom 24/6. 1922, ausg. 2/3. 1925. — C. 1926. II. 811.) KAU.

**P. E. Haynes**, East Aurora, New York, *Kohlensäure*. Man läßt CaCO<sub>3</sub> durch eine in einem Ofen erhitze Retorte hindurchgehen u. zwar im Gegenstrom zu Wasserdampf. Die Abhitze des Ofens wird zur Erzeugung von Dampf unter Druck verwendet, der den Verflüssigungskompressor für das CO<sub>2</sub> treibt. Der Abdampf wird im Verf. verwendet. (E. P. 277 938 vom 15/7. 1927, Auszug veröff. 16/11. 1927. Prior. 27/9. 1926.) KAUSCH.

**B. Lundin**, Stockholm, *Kohlendioxyd*. Man führt festes NaHCO<sub>3</sub> o. dgl. in eine wss. Lsg. von NaHSO<sub>4</sub> o. dgl. ein u. regelt den Druck für das Entweichen des Gases aus dem Reaktionsbehälter. (E. P. 278 304 vom 25/11. 1926, Auszug veröff. 23/11. 1927. Prior. 28/9. 1926.) KAUSCH.

**J. S. Daniels**, Stroud, Gloucestershire, übert. von: **E. H. Meeze**, Selby, Yorkshire, *Aktive Kohle*. Holz, Torf, Braunkohle usw. werden allein oder im Gemisch unter vermindertem Druck dest. (500—800°) in Ggw. von Dampf oder inerten oder oxydierenden Gasen. Dann wird die Kohle gekühlt, gemahlen, mit katalyt. Stoffen behandelt u. schließlich nochmals erhitzt (850—1000°). (E. P. 277 987 vom 22/9. 1927, Auszug veröff. 16/11. 1927. Prior. 22/9. 1926.) KAUSCH.

**Tomokichi Fujisawa**, Japan, *Aktive Kohle*. Man erhitzt gewöhnlichen durch unvollständige Verbrennung von Ölen, Fetten, Wachsen u. Gas von hohem C-Gehalt erhaltenen Ruß auf Rotglut u. setzt ihn der Luft unter Umrühren aus. (F. P. 627 859 vom 21/1. 1927, ausg. 14/10. 1927.) KAUSCH.

**Auguste Chagnon**, Frankreich, *Calciumcarbid und Phosphor* im elektrischen Ofen mit hoher Frequenz. Der Ofen muß so eingerichtet sein, daß er fortlaufend beschickt werden kann u. die erhaltenen gasförmigen Prodd. abgelaugt werden können. (F. P. 628 793 vom 23/4. 1926, ausg. 28/10. 1927.) KAUSCH.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, *Alkalibisulfate*. Die Rk. zwischen Alkalichloriden u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird in einer sich drehenden, elektr. beheizten Trommel, die selbst den Widerstand darstellt oder einen sie umgebenden u. von ihr isolierten Widerstand aufweist, durchgeführt. (F. P. 629 066 vom 12/2. 1927, ausg. 3/11. 1927. D. Prior. 1/4. 1926.) KAUSCH.

**Armour Fertilizer Works**, Chicago, übert. von: **Herbert H. Meyers**, Pittsburgh, *Dinatriumphosphat*. Man mischt H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ein Na-Salz einer flüchtigeren Säure (als H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) u. weniger W. als zur Bldg. von Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O erforderlich ist, zusammen. — Als Na-Salz kommt Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Betracht. (A. P. 1 648 656 vom 14/1. 1927, ausg. 8/11. 1927.) KAUSCH.

**Grasselli Chemical Co.**, übert. von: **Howard S. Mc Quaid**, Cleveland, Ohio, *Bariumsiliofluorid*. Man läßt Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> auf eine nicht alk. Ba-Verb. (BaCl<sub>2</sub>, Bariumacetat) einwirken u. hält während der Rk. das Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> im Überschuß. Das so erhaltene Prod. ist besonders als *Insektizid* verwendbar. (A. P. 1 648 143 vom 22/11. 1926, ausg. 8/11. 1927.) KAUSCH.

**Metallbank und Metallurgische Gesellschaft A.-G.** (Erfinder: **Conway Frhr. v. Girsewald** und **W. Siecke**), Frankfurt a. M., *Gewinnung von Berylliumsulfat* aus Beryll, dad. gek., daß man den Beryll mit den Oxyden der Erdalkalimetalle oder des Magnesiums zweckmäßig in einem mechan. bewegten Ofen, wie Drehrohrofen o. dgl. bis zum Sintern glüht, worauf das Glühprod. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhitzt und ausgelaugt wird. Es genügen schon Mengen von weniger als 1 Teil CaO auf 2 Teile Be zum techn.



quantitativen Aufschluß des Berylls. (D. R. P. 451 346 Kl. 12m vom 21/5. 1926  
ausg. 25/10. 1927.) SCHALL.

**Metallbank und Metallurgische Ges. Act.-Ges.** (Erfinder: **Conway Frh. v. Girs-  
wald und Rudolf Kaiser**), Frankfurt a. M., *Aufschließen von tonerdehaltigen Mineralien  
mit Salpetersäure*, dad. gek., daß man den Aufschluß bei erhöhter Temp. unter Druck  
ausführt. — Man behandelt zunächst das tonerdehaltige Mineral mit überschüssiger  
Säure u. sodann die gewonnene Lsg. mit überschüssigem Aluminiummineral bei er-  
höhter Temp. unter Druck. Man erhitzt eine durch Behandlung von tonerdehaltigen  
Mineralien mit Salpetersäure bei Atmosphärendruck erhaltene Lsg. nachträglich mit  
Aluminiummineral bei erhöhter Temp. unter Druck. — Die erhaltene neutrale Alu-  
miniumnitratlsg. ist fast eisenfrei u. die gesamte Kieselsäure bleibt unl. im Rückstande.  
(D. R. P. 451 117 Kl. 12m vom 15/11. 1925, ausg. 21/10. 1927.) SCHALL.

**Norske Zinkkompani A/S.**, Norwegen, *Ausscheidung von Verunreinigungen,  
die in bei chemischen oder metallurgischen Prozessen zirkulierenden Flüssigkeiten gelöst  
sind, insbesondere des Magnesiumoxyds in Zinksulfatelektrolyten*. Man entzieht dem  
(Haupt-) Kreislauf eine Menge der Lsg., versetzt sie mit einem Fallmittel (Kalk);  
dann wird der Nd. ausgewaschen, abfiltriert u. das Filtrat von neuem einer Fällung  
ausgesetzt. (F. P. 629 216 vom 17/2. 1927, ausg. 7/11. 1927. N. Prior. 18/12.  
1926.) KAUSCH.

**Ernst Maag**, Backnang, Würtbg., *Gewinnung von Salzsäure aus den Chlorid-  
endtaugen der Bleicherdefabriken und ähnlicher Industrien*, 1. gemäß D. R. P. 449 993,  
dad. gek., daß die Endlauge im Verdampfungs- oder im Zers.-Raum oder in beiden  
durch eine Koksschicht verteilt wird. — 2. dad. gek., daß die Koksschicht in dem  
Maße, wie sie sich mit Chlorid- bzw. Oxydschichten überzieht, von oben her erneuert  
wird, während die unterste Schicht nach unten abgezogen wird u. durch ihre an-  
schließende Verbrennung die zur Durchführung des Verf. nötige Wärme ganz oder  
teilweise liefert. (D. R. P. 451 531 Kl. 12i vom 5/8. 1926, ausg. 28/10. 1927. Zus.  
zu D. R. P. 449 993; C. 1927. II. 2415.) KAUSCH.

**A. Rosenheim**, Berlin-Charlottenburg, *Basenaustauschende Mineralien*, wie  
Leucit, Feldspat, Nephelin, Orthoklas, Plagioklas, Sodalit, Nosean, Lapis-Lazuli,  
Analcim usw. oder industrielle Gläser werden zuerst verglast (durch Erhitzen im  
elektr. Ofen gegebenenfalls unter Zusatz eines Flußmittels) u. dann nach dem Verf.  
des E. P. 266 313 behandelt. (E. P. 276 967 vom 21/7. 1927, Auszug veröff. 26/10.  
1927. Prior. 1/9. 1926. Zus. zu E. P. 266 313; C. 1927. I. 3215.) KAUSCH.

## VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

**Hans Klär**, *Entwässerungsvorrichtungen für keramische Massen*. (Keram. Rdsch.  
35 [1927]. 783—84.) SALMANG.

**Wilhelm Bacher**, *Die Aufbereitung keramischer Massen*. (Keram. Rdsch. 35  
[1927]. 761—64.) SALMANG.

**Hollenweger**, *Glasuren*. Auf Grund von Berechnungen wird verlangt: Scherben  
u. Glasur müssen elast. sein, die Wärmeausdehnungskoeffizienten u. die Temp. bei  
Erzeugung u. Gebrauch in Scherben u. Glasur gleich sein u. die Glasur dünn gehalten  
werden. (Sprechsaal 60 [1927]. 849—51. Bonn.) SALMANG.

**Herbert Jackson**, *Einige färbende Substanzen in Gläsern und Glasuren*. Vf. be-  
spricht ausführlich die Verwendung von Fe- u. Cu-Verbb. als Farbkörper in Gläsern  
u. Glasuren; die zahlreichen Farbtöne, die sich mit diesen Verbb. erreichen lassen,  
sind abhängig von der Wertigkeitsstufe des Metalls, von seinem Verteilungsgrad in  
dem Silicat u. von der Zus. des letzteren. (Nature 120 [1927]. 264—66. 301—04.) RÖLL.

**O. Macchia**, *Die Wirkung von Stannochlorid auf Silberspiegelbildung*. Die Tat-  
sache, daß die Red. von ammoniakal.  $\text{AgOH}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}]$  u. ammoniakal. Ag-Nitrat  
 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$  in metall. Ag bei der Herst. von Glasspiegeln durch vorheriges Ein-  
tauchen des Glases in eine  $\text{SnCl}_2$ -Lsg. stark begünstigt wird, wurde auch bei nicht Si-  
haltigen Gegenständen, wie Celluloid, Holz u. Galalit, festgestellt, so daß Vf. Bldg.  
von Sn-Silicat nicht für möglich hält. Die Verss. wurden zunächst ausgeführt durch  
Eintauchen der Gegenstände in eine  $\text{SnCl}_2$ -Lsg. 1:1500 u. dann durch Eintauchen in  
eine 5%ig. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{SnO}_2$ . Die chem. Vorgänge erklärt Vf. folgendermaßen: Hydro-  
lyse der stark verd.  $\text{SnCl}_2$ -Lsg. im Sinne:  $\text{SnCl}_2 \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})\text{Cl} \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})_2$ . Das Hydro-  
sol  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  nimmt beim Eintauchen der Gegenstände die an der Oberfläche haftende  
Form des Hydrogels  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  an. Die Umbldg. geht äußerst schnell vor sich. Ein-



tauchen 10 Sek. lang genügt. Bei konz. SnCl<sub>2</sub>-Lsg. ist die Red. zu stark. Auf Grund der Hydrogelbildung erklärt sich auch die geringe Haltbarkeit der SnCl<sub>2</sub>-Lsg. (Chem. News 135 [1927]. 197—200. Livorno, Lab. R. Ist. Industriale.) L. JOSEPHY.

**A. Wendler**, *Spiegelglas-Gießverfahren nach Bicheroux*. Dieses Verf. besteht darin, daß das fl. Glas nicht auf dem Gießtisch, sondern zwischen Walzen gewalzt wird. Es gleitet dann auf einen bewegten Tisch, auf dem es weggeführt u. h. zerschnitten wird. Die Glasplatte kann so dünner gehalten werden, die Schloif- u. Polierverluste sind kleiner als bei dem Tischgußverf. Das Verf. gewinnt große Verbreitung. (Glastechn. Ber. 5 [1927]. 337—50. Berlin.) SALMANG.

**Harold E. Simpson**, *Die zum keramischen Brand nötige Wärmemenge*. 23 verschiedene Tone wurden ohne Berücksichtigung anderer Arbeiten lediglich nach der Methode MAC GEES (Journ. Amer. ceram. Soc. 9. [1926]. 206) untersucht. Von 0 bis 1000° betrug die spezif. Wärme 0,425—0,440. Auf Grund dieser Ergebnisse wurde die Wärmenutzung der keram. Öfen statt wie bisher auf 18 auf 29% berechnet. (Journ. Amer. ceram. Soc. 10 [1927]. 897—918. Bureau of Mines.) SALMANG.

**Henry N. Baumann jr.**, *Wärmewirtschaftliche Studien an keramischen Öfen*. Die Elemente der Wärmewirtschaft u. die Berechnung des wärmewirtschaftlichen Wirkungsgrads. Schlüsse vom CO<sub>2</sub>-Geh. auf die Wirtschaftlichkeit. Angaben über Holzgefeuerte keram. Rundöfen, die Wärmewirtschaft derselben u. von Ringöfen. Die Angaben werden durch ein ausgedehntes Zahlenmaterial gestützt. (Journ. Amer. ceram. Soc. 10 [1927] 860—96. Bureau of Mines.) SALMANG.

**Paul von Nordheim**, *Elektrisch beheizte Emailieröfen im Vergleich mit kohle-gefeuerten Öfen*. (Keram. Rdsch. 35 [1927]. 765.) SALMANG.

**E. O. Rasser**, „Kinon“, ein neues Glas. Kinon wird dadurch hergestellt, daß eine Scheibe guten Spiegelglases mit einer dünnen Scheibe Celluloid belegt u. darauf wieder eine Glasscheibe gelegt wird. Bestimmte Größen des Glases werden in der Fabrik hergestellt, Zuschneiden ist bisher nicht möglich. Die Eigg. des Kinons werden beschrieben. (Kunststoffe 17 [1927]. 246—47.) SÜVERN.

**D. J. Mc Swiney**, *Die Glasströmung in Wannen*. Teil II. Die Strömung ist weitgehend von der Viscosität abhängig. Dunkles Glas hat bei sonst gleichen Bedingungen unter der Oberfläche tiefere Temp. als helles Glas, die Fließgeschwindigkeit ist aber fast gleich. (Glass Ind. 8 [1927]. 255—58.) SALMANG.

**M. Ros**, *Der heutige Stand der Festigkeitsprüfung von Zementen nach Normen und deren Wert für die Praxis der Beton- und Eisenbetonbauweise*. An Hand eines sachlich zusammengestellten u. mit Tafeln versehenen Materials wird eine Übersicht gegeben. (Tonind.-Ztg. 51 [1927]. 1655—58. Zürich, Techn. Hochsch.) SALMANG.

**Rudolf Schenck**, *Der Sand und die übrigen Zuschlagstoffe*. (Tonind.-Ztg. 51 [1927]. 1678—80. Berlin, Techn. Hochsch.) SALMANG.

**F. Klokner**, *Die Zunahme der Festigkeit des Mörtels mit dem Alter*. Vf. tritt für die Gültigkeit der Formel ein:  $K = a + b \log D$ , wo  $K$  die Festigkeit,  $D$  das Alter in Tagen u.  $a$  u.  $b$  Konstanten sind. (Zement 16 [1927]. 1125—27. Prag.) SALMANG.

**H. Walter Leavitt** und **John W. Gowen**, *Zusammenhang zwischen mineralogischer Zusammensetzung einiger Mainesande und Festigkeit ihrer Mörtel*. (Vgl. C. 1927. II. 1194.) Vf. untersuchen verschiedene Sandvork. in den Maine-Staaten auf ihre Zus. u. prüfen die Festigkeit daraus hergestellter Probekörper, bestehend aus einem Teil Portlandzement u. drei Teilen Sand. Es zeigt sich, daß die Festigkeit um so größer ist, je weniger granitige Bestandteile der betreffende Sand enthält. Von großem Einfluß auf die Zugfestigkeit ist der Eisengeh. u. zwar ist bei gleichbleibendem Granitgeh. die Festigkeit um so größer, je mehr Eisen der Sand enthält. Die Zusammenhänge zwischen Granitgeh. u. Festigkeit, sowie zwischen Granit- u. Eisengeh. werden graph. wiedergegeben. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 13 [1927]. 351 bis 354.) GOTTFRIED.

**O. Kallauner**, **J. Simáne** und **B. Helan**, *Beitrag zur Bestimmung kleinerer Mengen von Magnesium in Gegenwart größerer Mengen von Ammonsalzen mit besonderer Berücksichtigung der Magnesiumbestimmungen in Portlandzementen*. Man fällt kalt. Stark verd. Lsgg. werden an Mg angereichert. Bei extrem großen Ammonsalmengen wird ein Teil derselben verjagt. Bei kleinen Mg-Mengen wird 48 Stdn. unter häufigem Umrühren stehen gelassen. (Zement 16 [1927]. 1093—95. Brünn, Forschungsanstalt f. Silicatindustrie.) SALMANG.



**Alfred Uhlmann**, Berlin-Steglitz, *Zusammenhängende Körper aus nicht metallisch leitenden Teilen*. Innige Mischungen „nicht metall. leitender“, z. B. keram. Stoffe, deren Dichtigkeit gegebenenfalls durch Erwärmen, Entlüften, Zusatz leicht sd. Fl. u. Verdampfen der letzteren befördert wird, werden durch hochfrequente elektromagnet. Wechselfelder „zur Kohäsion“ gebracht. (Schwz. P. 122 007 vom 12/7. 1926, ausg. 16/8. 1927. D. Prior. 18/7. 1925.) KÜHLING.

**National Lead Co.**, New York, übert. von: **Gustave E. Behr jr.**, Brooklyn, N. Y., *Elastische Schleifblätter*, bestehend aus einer Celluloselage, die mit einem wasserfesten Substanz (Baumwollsamend) u. einem das Schleifmaterial enthaltenden Bindemittelüberzug; das Bindemittel muß mit dem Öl mischbar sein. (A. P. 1 645 037 vom 11/8. 1922, ausg. 11/10. 1927.) KAUSCH.

**Minnesota Mining & Mfg. Co.**, St. Paul, V. St. A., *Schleif- und Poliermittel*. Auf einem geeigneten Träger, wie Papier oder Leinwand, wird mittels eines wasserabweisenden Bindemittels, vorzugsweise eines mit einem Sikkativ versetzten Natur- oder Kunstharzes, das Schleifmittel, Granat, Korund o. dgl., in mehr oder minder feiner Verteilung befestigt. (Schwz. P. 120 870 vom 13/6. 1925, ausg. 1/8. 1927.) KÜHLING.

**Libbey-Owens Sheet Glass Co.**, Toledo, V. St. A., *Ziehen von Tafelglas*. Bei dem bekannten Verf., Glastafeln von der Oberfläche einer Glasschmelze heraus zu ziehen, sie um eine gekühlte Biegerolle horizontal abzuziehen u. zwischen Biegerolle u. Glasschmelze, u. zwar in der Nähe der letzteren, ein Paar kantenformende Rollen anzuordnen, welche sich mit erheblich geringerer Geschwindigkeit drehen als die Geschwindigkeit, mit der das Glas über die Biegerolle gezogen wird, wird zwischen diesem Rollenpaar u. der Biegerolle ein zweites Rollenpaar im Eingriff mit der Tafelkante angeordnet, welches sich mit einer Geschwindigkeit dreht, welche zwischen der Umdrehungsgeschwindigkeit des ersten Rollenpaares u. der Geschwindigkeit liegt, mit der das Glas über die Biegerolle gezogen wird. Die Breite der Tafeln wird gleichmäßiger gehalten als bei den älteren Verf. (Oe. P. 107 383 vom 29/9. 1925, ausg. 10/10. 1927.) KÜHLING.

**Allgemeine Elektrizitäts-Ges.**, Berlin, *Ziehen von Quarzstangen oder -röhren*. (D. R. P. 452 938 Kl. 32a vom 10/3. 1925, ausg. 23/11. 1927. A. Prior. 8/3. 1924. — C. 1926. I. 1470 [F. P. 595 044].) KÜHLING.

**Syndicat International du Cimentoids**, Frankreich, *Wasserdichtmachen von Kalk- und Zementmörteln, Holz u. dgl.* Zum Dichten dient eine Mischung von in mit Bleiglätte gekochtem Leinöl gel. Kolophonium, Harzöl, paraffinhaltigem Petroleum, steinkohlenteerhaltigem Petroleum u. Mazut, welche den zu dichtenden Stoffen beigemischt oder auf die aus ihnen hergestellten Gegenstände aufgetragen wird. Bei Kalk- u. Zementmörteln soll man aber auf die Mitverwendung von Leinöl verzichten, weil unter dessen Einw. der abgebundene Mörtel nach einigen Monaten zu Pulver zerfällt. (F. P. 624 296 vom 5/3. 1926, ausg. 12/7. 1927.) KÜHLING.

**Anton Krammer**, Mauthausen a. D., Oesterreich, *Kunststeine*. Auf annähernd gleiche Korngröße gebrachte Stoffe von verschiedenem Sinterungspunkt, z. B. Granit- u. Quarzkörner von 3 mm Durchmesser, werden innig gemischt, die Mischung mit 4—10% einer verd. Wasserglaslg. durchtränkt, unter starkem Druck zu Formlingen gepreßt u. diese bei Temp. gebrannt, bei denen der eine der körnigen Bestandteile sintert, während der andere unverändert bleibt u. eine Art Skelett in der gesinterten M. bildet. Die Erzeugnisse werden als Pflastersteine, Wandverkleidungselemente u. dgl. verwendet. (Schwz. P. 122 006 vom 21/6. 1926, ausg. 16/8. 1927. Oe. Prior. 16/3. 1926.) KÜHLING.

**Mineral A.-G.**, Brig, Schweiz, *Glasieren von Gegenständen aus Kunststeinmasse*. Gegenstände, besonders Röhren aus Zement, Zementbeton, Kalksandstein, Kalkschiefermasse o. dgl. werden, nach Neutralisation ihrer Oberfläche mittels  $H_3PO_4$ ,  $H_2BO_3$ , Lsgg. von Schwermetallsalzen o. dgl., mit einer Glasur aus gegebenenfalls gefärbtem Kunstharz, z. B. Phenol-Formaldehyd- oder Phenolfurfuroharz o. dgl. versehen. Die Glasur schützt die Gegenstände vor der zerstörenden Einw. saurer Luftbestandteile bzw. saurer oder alkal. Stoffe, welche im Erdreich enthalten sind, z. B. Humussäuren. Abblättern, wie bei den bekannten Überzügen aus Naturharz, erfolgt nicht. (Schwz. P. 121 764 vom 9/3. 1926, ausg. 16/7. 1927.) KÜHLING.

**J. Howard** und **W. J. Howard**, Whitecroft, England, *Mörtel*. Gesiebte oder gemahlene Abfälle von Eisenbergwerken, Zement, Paraffinöl u. Petroleum werden gemischt. (E. P. 276 836 vom 15/9. 1926, ausg. 29/9. 1927.) KÜHLING.



**Pompeian Flooring Co.**, übert. von: **Alger J. Slosser**, Williamsport, Pennsylvania, *Herstellung von Fußbodenbelag*. Man vermischt 45 Teile gebrannte Magnesia mit 30 Teilen Holzmehl u. 25 Teilen Asbest, die trockne Mischung wird dann mit einer Lsg. von  $MgCl_2$  von 22° B $\acute{e}$  versetzt, die plastische M. auf den vorbereiteten Fußboden aufgetragen u. nach dem Hartwerden die Oberfläche mit Sand abgerieben. Man erhält eine marmorähnlich aussehende Oberfläche. (A. P. 1 627 296 vom 20/4. 1926, ausg. 3/5. 1927.) FRANZ.

**C. F. Burgess Laboratories Inc.**, Dover, Delaware, übert. von: **Howard F. Weiss** und **Ralph F. Norris**, Madison, Wisconsin, V. St. A., *Poröse Gegenstände*. Man vermischt ein Alkalisilicat mit Kieselgur u. Na-Oleat u. erhitzt in Formen auf etwa 170°; oder man vermischt eine Wasserglaslsg. mit pulverisiertem Dolomit, feinem Sagemehl u. Na-Oleat u. erhitzt in Formen. An Stelle der Kieselgur kann man auch gepulverten Kalkstein, Hochofenschlacke, Schiefer, Kaolin, Bauxit, Asbest usw. verwenden. Die M. kann als Wärmeisoliermittel zum Auskleiden von Öfen usw. verwendet werden. (A. P. 1 628 206 vom 17/6. 1924, ausg. 10/5. 1927.) FRANZ.

**Rudolf Ullmann**, Wien, *Kunststeinmassen*. Etwa 3 Teilen  $MgO$  werden etwa 2 Teile eines Füllstoffes zugesetzt, der mindestens 30% „verbindungsfähige“, d. h. kolloide  $SiO_2$  enthält, u. es wird die Mischung in üblicher Weise mit Chlormagnesiumlsg. verrührt u. geformt. Die Erzeugnisse sind raumbeständig. (Oe. P. 107 589 vom 12/1. 1925, ausg. 25/10. 1927.) KÜHLING.

**E. C. Blanc**, *Le Ciment portland. Ciments portland artificiels. Ciments de laitier. Ciments alumineux. Ciments à hautes résistances. Matières premières. Matériel de fabrication. Ensembles d'usines. En collaboration avec Edwin C. Eckel. Paris et Liège: Ch. Béranger 1927. (II, 482 S.) 8°.*

**Vittorio Giunti**, *La maiolica italiana. Tecnologia pratica della sua fabbricazione: opera destinata ai capifabbrica ed artieri d'Italia. Processi di lavorazione, ricettari antichi e moderni, studi, esperienze ed osservazioni sui lustri metallici, sui difetti delle maioliche e loro cause e rimedi, sulle coperte cristallizzate, ecc. Milano: U. Hoepli 1927. (XIV, 356 S.) 24°. L. 22.50.*

**C. Rizzoli e R. Di Matteo**, *Elementi pratici sul cemento armato (Istituto fascista de previdenza mutua per gli operai edili ed affini della provincia di Bologna). Bologna: P. Neri. 1927. (VIII, 195 S.) 16°.*

## VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

**R. T. Rolfe**, *Die Geschichte der früheren Metallurgie. I. Gold und Silber im alten Ägypten*. Die Anwendung beider Metalle geht in Ägypten bis in prähistor. Zeiten zurück. Ehe die Dynastien kamen, etwa 3500 v. Christi Geburt, war man mit der Verarbeitung beider Metalle bekannt. Es werden dann die Goldarbeiten der 12., der 18. (einschl. des Grabes von Tutankhamen), der 20. u. 26. Dynastie beschrieben. Im Gegensatz zum Au war im frühesten Ägypten das Ag seltener, bei der 18. Dynastie trat darin ein Umschwung ein u. unter Amenotep II. (1412—1376 v. Chr.) war der Preis des Au zum Ag wie 1 $\frac{2}{3}$ : 1. Es werden dann die alten ägypt. Au-Bergwerke u. eine alte Papyruswiedergabe der Bergwerke von Wady Alaki (1321—1300 v. Chr. etwa) beschrieben. Die alten Abbaumethoden lassen sich an den alten Bergwerken noch erkennen, außerdem liegen noch Berichte von Agatharchides u. Diodorus Siculus vor. Die Au-führenden Erze wurden angereichert u. geschmolzen. (Metal Ind. [London] 31 [1927]. 433—35. 481—82.) WILKE.

**H. W. von Bernewitz**, *Flotation bei der Behandlung von Gold- und Silbererzen: Eine Übersicht. II. Zusammenfassung. (I. vgl. C. 1927. II. 2707.)* Beschreibung der bei den einzelnen Gruben üblichen Aufbereitungsverf. mit Au-Ag-Erzen unter Berücksichtigung der Vorteile einer Aufbereitung durch Flotation. (Engin. Mining Journ. 124 [1927]. 655—57.) ENSZLIN.

**Ed. Maurer**, *Zur Berechnung des durch direkte Reduktion im Hochofen verbrauchten Kohlenstoffs bzw. vergastem Sauerstoffs*. GRUNER war der erste, der den zur direkten Red. im Hochofen verbrauchten C berechnete u. eine Gleichung hierfür aufstellte. Das Rechnungsverf. von WEDDING u. von RICHARDS wurde in eine Formel gefaßt u. gezeigt, daß diese Formeln, sowie die von WÜST, MATHESIUS u. OSANN ineinander umgewandelt werden können (mit Ausnahme einer von THALER angegebenen Gleichung). Es wurden dann die Beziehungen festgelegt, unter denen gleiche Zahlen aus allen Formeln zu erhalten sind. (Arch. Eisenhüttenwesen 1 [1927]. 331—37. Freiberg Sachsen.) WILKE.



—, *Silicagel*. Beschreibung einer Betriebsanlage, die dazu dient, Gebläseluft für *Hochöfen* zu trocknen bzw. auf einen konstanten Feuchtigkeitsgeh. zu bringen. (Journ. Soc. chem. Ind. **46** [1927]. 902—04.) KLEMM.

**K. v. Kerpely**, *Neuzeitliche Elektroöfenanlagen in Amerika*. (Zentralblatt Hütten- u. Walzwerke **31** [1927]. 535—38. Berlin.) BÖRNSTEIN.

**Gustav Reppin**, *Induktionsöfen in der Metallindustrie*. (Metallbörse **17** [1927]. 2245—46. 2301—02. 2470—71. 2527—28.) EISNER.

**H. W. Gillett**, *Das Nichteisen-Schmelzen in elektrischen Öfen*. Es wird die Entw. der verschiedenen Ofentypen gezeigt u. an Hand einer Aufstellung der heute in den Vereinigten Staaten u. Kanada in Betrieb befindlichen Ofenarten weitere interessante Folgerungen über Kosten, Stromverbrauch usw. gezogen. (Foundry **55** [1927]. 805—07. Washington, Bureau of Standards.) WILKE.

**E. Kothny**, *Feuerfeste Werkstoffe für den Elektrostahlofen*. Nach der Einteilung der Elektroöfen wird ihre Herdform, die allgemeinen Anforderungen, die an die Elektrofenbaustoffe gestellt werden, u. die feuerfesten in Betracht kommenden Baustoffe besprochen wie Silicasteine, Quarzsand, Magnesitsteine, gebrannter Magnesit, gebrannter Dolomit, hochtonerdtige Schamottesteine, Ton, Chromitsteine, Carborundsteine, Alundum- oder Korundsteine, Magnesiaspinellsteine, Sillimanitstein, geschmolzener Magnesit u. Zirkonoxyd u. Zirkonsteine. Besonders die spezif. Anforderungen an die einzelnen Sorten werden betont. (Feuerfest **3** [1927]. 157—64. Prag.) WILKE.

**F. K. Vial**, *Heißer Gebläsewind beim Kupolofen*. Unterhalb der Beschickungsöffnung ist eine Öffnung seitlich angebracht, durch die ein Teil der Verbrennungsgase aus dem Kupolofen abgezogen u. zu einem Verbrennungsraum geleitet wird, in dem das CO verbrannt wird. Die so gewonnenen h. Gase werden durch einen Wärmeaustauscher geleitet. Die Luft für den Kupolofen wird in diesem Wärmeaustauscher vorerwärmt u. gelangt dann wie üblich in den Ofen. Es werden dann die Betriebsergebnisse während zweier Jahre mit einem Ofen von etwa 1,90 m Innendurchmesser u. einer täglichen Schmelzleistung von 125 t bekanntgegeben. Die Analysen zeigen an, daß die Verbrennung in dem h. betriebenen Ofen vollständiger ist als in dem kalt betriebenen. Die Wärmeverluste im kalt betriebenen Kupolofen sind deshalb so groß, weil größere Mengen CO entstehen. Aus diesen Punkten ergeben sich die Vorteile des neuen Verf. (Iron Age **120** [1927]. 1071—76. Griffin Wheel Co., Chicago.) WILKE.

**Kotarō Honda und Hikożō Endo**, *Über die magnetische Suszeptibilität der Eisen-Kohlenstofflegierungen bei hohen Temperaturen und das Gleichgewichtsdiagramm des Systems*. (Vgl. C. 1927. II. 731.) Die magnet. Suszeptibilität der verschiedenen Eisensorten bis zu 5% C wurde sowohl im festen, wie im fl. Zustande gemessen. Sie vermindert sich mit steigender Temp. bis zur Solidusgrenze oder der Löslichkeitslinie des Zementits linear, an dieser Stelle zeigt die Suszeptibilitätstemp.-Kurve einen Knick. Die Suszeptibilität der geschmolzenen Legierungen ist von der Temp. unabhängig; die des Zementits bei hohen Temp. wurde durch Extrapolation der Suszeptibilitäts-Konz.-Kurven der C-Stähle gefunden. So wurde die Solidus-, Liquiduslinie, der eutekt. Punkt u. die Löslichkeitslinie des Zementits in Fe magnet. bestimmt u. das Fe-C-Gleichgewichtsdiagramm konstruiert. (Science Reports Tōhoku Imp. Univ. **16** [1927]. 627—37. Research Instituts for Iron, Steel and Other Metals.) WILKE.

**Alfred Schulze**, *Die thermische Ausdehnung der Kobalt-Nickel-, Kobalt-Eisen- und Eisen-Nickel-Legierungen*. (Vgl. auch C. 1928. I. 248.) Bei den Ni-Co- u. Co-Fe-Legierungen treten bei therm. Ausdehnung die gleichen Verb. auf wie bei den Konstitutionsunters. mit Hilfe der elektr. Leitfähigkeit. Bei den Fe-Ni-Legierungen mit 30% Ni liegt ein extrem hoher Wert der therm. Ausdehnung, der der bei Zimmertemp. unmagnet. Legierung zukommt (vielleicht Verb. Fe<sub>2</sub>Ni). (Physikal. Ztschr. **28** [1927]. 669—73. Physikal.-techn. Reichsanstalt, Charlottenburg.) WILKE.

**D. Hanson**, *Der Aufbau der Silicium-Kohlenstoff-Eisenlegierungen und eine neue Theorie des Gußeisens*. An einer Reihe von ternären Fe-C-Si-Legierungen mit Gehalten bis zu 2% Si u. 4% C führte Vf. therm. Unters. u. Härtemessungen aus. Aus den Ergebnissen leitet Vf. die Theorie ab, daß von den beiden sich überlagernden Fe-C-Systemen (Fe-Graphit u. Fe-Carbid) nicht das eine schlechtweg stabil u. das andere instabil ist, sondern daß die Stabilität je nach Konz. u. Temp. verschieden ist. Hiermit werden eine Reihe von Erscheinungen erklärt, die den bisher aufgestellten Theorien widersprechen. (Gießerei-Ztg. **24** [1927]. 602—06. London.) LÜDER.



**P. Oberhoffer** und **H. Schenck**, *Theoretische und experimentelle Untersuchungen über die Desoxydation des Eisens mit Mangan*. Krit. Erörterung der Unterss. über die Gleichgewichtslage der Rk.  $FeO + Mn \rightleftharpoons MnO + Fe$ . Die bisherige Voraussetzung, wonach MnO in Fe unl. ist u. sich rein ausscheidet, ist mit dem Stand der heutigen Forschung nicht verträglich. Vff. stellen eine Gleichung zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten aus dem Gesamtsauerstoffgehalt des Metallbades, dem MnO-Geh. der Schlacke u. dem Mn-Geh. des Metalls auf. Die Verss. sind bei 1600° ausgeführt; die Untersuchungsergebnisse haben sich nicht zur Best. der Gleichgewichtskonstanten verwenden lassen, wofür mehrere Begründungen aufgestellt u. besprochen werden. (Stahl u. Eisen 47 [1927]. 1526—36. Aachen.) EISNER.

**Yap Chu-Phay**, *Über das Kornwachstum im Flußeisen*. Die benutzten Proben hatten 0,09—0,11% C, 0,36—0,43% Mn, 0,010—0,012% P, 0,028—0,030% S u. 0,02% Si. Es wird das Kornwachstum des Ferrits beim Anlassen, die Natur u. mögliche Ursache der Unterschiede gegenüber den Ergebnissen früherer Autoren besprochen. Vf. schlägt eine Theorie des Kornwachstums im Flußeisen vor, die auf der Hypothese beruht, daß ein Grenzfilm existiert, in dem der Carbid kolloidal dispergiert ist u. diskutiert die Beziehung dieses Filmes zu den Strukturänderungen des Fe beim Anlassen. Einige andere Erscheinungen werden ebenfalls mit Hilfe dieser Theorie erklärt. Eine geringe Altershärtung wurde beobachtet. Ein Verf. zur Herst. großer Körner, indem die Probe über den A<sub>1</sub>-Punkt für eine bestimmte Zeitspanne gehalten u. die Abkühlungsgeschwindigkeit durch den oberen krit. Bereich kontrolliert wird, wird beschrieben. Einige Verss. scheinen eine Beziehung des Keimens (SAUVEURS Typ) zur Anwesenheit des Grenzfilms im Flußeisen anzudeuten. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 12 [1927]. 601—21. 688. American Machine and Foundry Co., Brooklyn [N. Y.]) WILKE.

**Friedrich Körber**, *Über das Verhalten des Stahles unter Dauerbelastung bei erhöhten Temperaturen*. Die Arbeit behandelt gleichfalls die „Dauerstandfestigkeit“ neben anderem wie die von ANTON POMP (C. 1927. II. 494). (Ztschr. techn. Physik 8 [1927]. 421—23.) WILKE.

**H. B. Knowlton**, *Tatsachen und Grundlagen der Bearbeitung und Wärmebehandlung von Stahl*. XIV. Mitt. (XIII. vgl. C. 1927. II. 2708.) V wirkt als Reinigungsmittel, als Zusatz angewandt, wird der Ferrit festigt u. der Zementit stabiler. C-V-Stähle werden zur Herst. großer Schmiedestücke u. Gußstücke besonders für Lokomotiven benutzt. Eine Serie niedrig- bis mittel-C-haltiger Cr-V-Stähle findet beim Automobilbau Verwendung, hoch C-haltige Cr-V-Stähle als Werkzeuge u. Lager. V wird mit u. ohne Legierungselemente bei der Herst. von Werkzeugstählen benutzt. Die Wärmebehandlung, Eig. u. Anwendungen der verschiedenen Stahlsorten werden beschrieben. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 12 [1927]. 479—91. International HARVESTER Company, Fort Wayne [Ind.]) WILKE.

**W. Köhler**, *Volumenänderungen von Stahl beim Härten und Anlassen*. Ermittlung der beim Härten u. Anlassen von SM-Stahl, Gußstahl u. Mn-Stahl handelsüblicher Qualität auftretenden Vol.-Änderungen durch Gewichtsbest. u. der Längenänderungen durch direkte Messung. (Zentralblatt Hütten- u. Walzwerke 31 [1927]. 613—23. Berlin, Materialprüfungsabt. d. BERGMANN-Elektrizitätswerke.) EISNER.

**E. R. Thews**, *Das Schmelzen von sekundärem Zinn*. (Schluß von C. 1927. II. 2628.) Der Sn-Pb-Prozeß wird meistens dem Sn-Fe-Verf. vorgezogen. Das Sn-Pb enthält nicht mehr als 20% Sn. Alle Pb- oder Pb-Sb-Aschen oder Schlacken mit wenigstens 30—35% metall. Geh., ausgenommen stark oxydierende Oxyde wie Akkumulatoren-Material usw., können zum Ausziehen des Sn benutzt werden. Im Gegensatz zum Schmelzen von Sn-Aschen sollten die Reinigungsverf. der Schlacke nicht zu sehr beschleunigt werden, wenn man die besten Red.-Wrkgg. haben will. Dabei ist natürlich auch die Art des Brennstoffes von Bedeutung, so hat sich Holzkohle an Stelle von Gaskoks sehr gut bewährt. Um die Nachteile des Hochofenverf. zu vermeiden, werden die Aschen u. die anderen Sn-reichen Materialien gewöhnlich in Flammöfen geschmolzen, was eingehender beschrieben wird. Auf die ausführliche Schilderung des Zusammenstellens der Charge u. des Schmelzens der Sn-Aschen kann nur hingewiesen werden. (Metal Ind. [New York] 25 [1927]. 411—13.) WILKE.

**E. G. Lawford**, *Ein Beispiel einer modernen Arbeitsweise zur Wiedergewinnung von Zinn aus Rückständen*. Beschreibung u. Zeichnung einer Anlage zur Verarbeitung von Restkonzentraten auf Sn. (Engin. Mining Journ. 124 [1927]. 773—74.) ENSZ.

**R. H. D. Barklie**, *Die Spannungen in elektrolytisch niedergeschlagenen Metallen*. Die Spannungen des elektrolyt. niedergeschlagenen Ni können durch Temperatur-



steigerung u. Änderung der Menge des niedergeschlagenen H<sub>2</sub>, beträchtlich verringert werden. Das Schrifttum wird besprochen. (Metal Ind. [London] 31 [1927]. 391—92. London.) WILKE.

—, *Rhodannatrium. Anwendung beim Raffinieren des Wismuts.* Durch Zugabe einer Mischung von S u. NaCN zu geschmolzenem Bi wird Cu als CuS an der Oberfläche abgeschieden; ebenso werden Pb, Sb u. As teilweise entfernt. Die zurückbleibenden Zers.-Prodd. des NaCNs ermöglichen es, auf nassem Wege Au u. Ag direkt zu extrahieren. (Chem. Trade Journ. 81 [1927]. 530.) JUNG.

**M. Le Blanc, M. Naumann und D. Tschesno, Studien über Sn-Bi- und Sn-Cd-Legierungen in festem Zustande unter besonderer Berücksichtigung stabiler Gleichgewichtseinstellungen bei verschiedenen Temperaturen.** Als Kriterium für die erfolgte Gleichgewichtseinstellung ergab sich das völlige Zusammenfallen von Erhitzungs- u. Abkühlungs-Leitfähigkeitskurven bei sehr langsamer Erhitzung u. Abkühlung. Bei dem System Sn-Bi liegt auf der Bi-Seite ein kleines homogenes Gebiet, das nach den elektr. Ergebnissen sich bis 3,5 Atom-% Sn, nach den mikroph. Aufnahmen jedoch nur bis 1,5 Atom-% erstreckt. Auf der Sn-Seite macht sich bei etwa 13 Atom-% Bi das Auftreten einer Sn-reichen Verb. (BiSn<sub>2</sub>?) bemerkbar, die mit überschüssigem Sn ein homogenes System bildet. Von überschüssigem Bi vermag sie nur wenig homogen aufzunehmen, schon bei etwa 15 Atom-% Bi beginnt das heterogene System. Bei dem System Sn-Cd konnte unter 130° bei 20 Atom-% Cd das Auftreten einer Verb. (wohl CdSn<sub>2</sub>) festgestellt werden, die mit überschüssigem Cd bis zum reinen Cd hin ein heterogenes System bildet. Mit überschüssigem Sn bildet sich bei 2,5 Atom-% Cd eine einzige homogene Phase. Oberhalb 130° ist die Verb. verschwunden u. der Übergang vom einphasigen zum zweiphasigen System findet nicht mehr bei 2,5 Atom-% Cd, sondern bei einem höheren Cd-Geh. statt, der bei wenig über 130° bei etwas über 5 Atom-% Cd u. bei 175° bei 7,5 Atom-% liegt. Das Cd vermag das Sn in nur sehr geringem Maße aufzunehmen. (Ber. Sächs. Ges. Wiss., math.-physikal. Kl. 79. [1927]. 71—106. Leipzig, Univ.) WILKE.

**Walter Bannard, Die Aluminiumlegierungen und ihre Gußstücke.** (Vgl. C. 1927. II. 2628.) Die augenblickliche engl. Praxis wird beschrieben u. zwar Sandguß, Spritzguß u. Guß in langlebigen Formen. Die Vorteile u. Nachteile dieser Verff. werden ausführlich erläutert. (Metal Ind. [New York] 25 [1927]. 417—19.) WILKE.

**Jean Cournot und Macedo Soares Silva, Untersuchung der Viscosität an Nickel, Aluminium und den Leichtlegierungen.** Es wurden festgestellt: geringere Viscositätsgrenzen im Vergleich zur gewöhnlichen Bruchlast, namentlich bei Al; eine höhere Viscositätsgrenze beim Silumin u. besonders beim Duralumin gegenüber dem Al; verhältnismäßig hohe Viscositätswerte beim Ni, die bei 50—600° fast noch einmal so hoch sind wie bei den gewöhnlichen weichen u. halbweichen Stählen. Der Einfluß des Durchmessers der Proben ist erkennbar. (Compt. rend. Acad. Sciences 185 [1927]. 650—52.) KALPERS.

**O. Bauer und M. Hansen, Der Aufbau der Kupfer-Zinklegierungen.** Das Zustandsdiagramm Cu-Zn wurde erneut gründlich durchgearbeitet, wobei der Hauptwert auf den mittleren Teil des Diagramms gelegt wurde. Messungen des elektr. Widerstands zeigten, daß die  $\alpha$ -Messingkristalle keine Umwandlung im festen Zustand erleiden. Die Grenzen des homogenen  $\beta$ -Gebietes wurden durch abgeschreckte Proben ermittelt u. die  $\beta$ -Umwandlung oberhalb 450° als eine einfache  $\beta$ - $\beta'$ , nicht als eine doppelte  $\beta$ - $\beta''$ - $\beta'''$  festgestellt. — Die Legierung mit 39% Cu ( $\gamma$ ) besitzt einen festen Schmelzpunkt. — Durch abgeschreckte Proben wurde auch die Grenze der  $\gamma$ -Kristallart gegen das ( $\beta + \gamma$ )-Gebiet festgelegt (bei Zimmertemp. = 41% Cu), u. schließlich das Konzentrationsgebiet von 0—33% Cu durch eingehende therm. u. mkr. Unters. in seinen Einzelheiten durchgearbeitet. — An Hand vieler Schlibilder u. Kurventafeln gibt die Arbeit ein umfassendes Bild von dem Diagramm. (Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem 1927. Sonderheft Nr. 4. 1—150. Berlin-Dahlem; Ztschr. Metallkunde 19 [1927]. 423—34.) LÜDER.

**Wilhelm Mayer, Die Bedeutung der Kristallgebiete Alpha, Alpha plus Beta, Beta im System Kupfer-Zink für die Warmverarbeitung der praktisch wichtigen Legierungen.** Die Unters. der Vorgänge bei der Warmverarbeitung führte zur Korrektur des für die Praxis wichtigen Teiles des Cu-Zn-Diagrammes u. zur Feststellung, daß alle Cu-Zn-Legierungen der Gebiete Alpha, Alpha + Beta, Beta gut warm verarbeitbar sind, mit Ausnahme von M 66 (66% Cu). Daneben ist die Korngröße von ausschlaggebender Bedeutung. — Die für die Cu-Zn-Legierungen gemachten Erfahrungen wurden auf



die *Cu-Al*-Legierungen übertragen. Die technolog. Ergebnisse dieser Unters. decken sich mit den bei den *Cu-Zn*-Legierungen gemachten Beobachtungen. (Metallbörse 17 [1927]. 2357—58. 2469—70. 2525—27. Amstetten, Metallwerk G. A. SCHEID.) EISNER.

**J. R. Vilella** und **D. Beregekoff**, *Polieren und Ätzen von Blei, Zinn und einigen ihrer Verbindungen zwecks mikroskopischer Untersuchung*. Vff. beschreiben eine ausführliche Methode, weiche Metalle u. ihre Legierungen zu polieren u. zu ätzen, die es ermöglicht, flitterfreie Oberflächen zu erhalten. 10 Mikrophotographien dienen zur Erklärung der Arbeitsgänge. (Ind. engin. Chem. 19 [1927]. 1049—52. Union Carbide Laborat. Long Island.) WURSTER.

**J. Winlock** und **G. L. Kelley**, *Die Untersuchung der Eisenbleche für Automobile*. Es gibt keine allgemein angenommene Vorschrift zur Unters. dieser Eisenblechsorte. Vf. zeigt dann, daß die Hauptschwierigkeit der Entw. eines Untersuchungsverf. in dem Mangel an Gleichmäßigkeit in den Eigg. des Materials liegt. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 12 [1927]. 635—50. EDWARD G. BUDD Manuf. Co., Philadelphia.) WIL.

**R. K. Barry**, *Vergleiche der Schlag- und Biegeversuche an Schnelldrehstählen*. Schnelldrehstahl ist nach einem Tempern bei rund 600° härter als nach derselben Behandlung bei 500°. Er hat dabei eine größere Zugfestigkeit u. eine größere transversale Bruchfestigkeit u. ist daher brüchiger u. weniger biegsam. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 12 [1927]. 630—34. The Barry Company, Muscatine [Iowa].) WILKE.

**R. Granjon**, *Die autogene Schweißung in Verbindungen, die besondere Sorgfalt erfordern*. Die beim sorgfältigen Schweißen zu beobachtenden Gesichtspunkte, die Beurteilung u. Prüfung von Schweißstellen u. die Anwendung des Schweißens in der Technik. (Bull. Soc. Encour. Ind. Nationale 126 [1927]. 564—80.) JUNG.

**William Mason**, *Das Drücken von Metallblech*. (Metal Ind. [London] 31 [1927]. 388.) WILKE.

**W. J. Clark**, *Beobachtungen beim Gießen. Aluminium und dessen Legierungen*. Einige Vorsichtsmaßregeln werden vom Standpunkte des Praktikers aus mitgeteilt. (Foundry 55 [1927]. 847—49.) WILKE.

**Eric Alexander Ollard**, *Die Theorie der Chromierung*. Folgende Punkte werden behandelt: Chromchemie in Beziehung zur Cr-Abscheidung, Ionisation der Cr-Verbb., Red. der Chromsäure, Zus. der Verchromungsbäder, Wrkgg. der Säurezusätze, Theorie u. kathod. Rkk. Die wesentlichsten Bestandteile der Chromsäurebäder sind:  $H_2Cr_2O_7$ ,  $Cr_2(Cr_2O_7)_3$  u.  $Cr_2(SO_4)_3$ . Kolloide können anwesend sein. Unter dem Einfluß des Stromes werden die vorhandenen Chromionen zur Kathode transportiert, zuerst in den Chromozustand versetzt u. dann zu Metall reduziert; die 2. Rk. findet nur bei steigendem Kathodenpotential statt, während  $H_2$  bei einem Potential zwischen den beiden Rkk. in Freiheit gesetzt wird. Die wichtigsten Faktoren sind daher: Konz. der Chromionen, der  $H_2$ -Ionen u. die Stromstärke. Die Aussprache über diesen Vortrag beschließt die Arbeit. (Metal Ind. [London] 31 [1927]. 437—39. 461—64. 485 bis 486.) WILKE.

**G. Wernick**, *Die Untersuchung der schützenden Überzüge*. Eine Äußerung zu der Arbeit von ULICK R. EVANS (vgl. C. 1927. II. 1441. 2105). (Metal Ind. [London] 31 [1927]. 420—21.) WILKE.

**T. Fujihara**, *Über einen scheinbaren Widerspruch in der Korrosionsfrage und die Schutzfilmtheorie*. Vf. untersuchte die Angreifbarkeit von Elektrolyteisen u. Armcocisen, einer ebenfalls sehr reinen Eisensorte, gegenüber destilliertem W. u. Mkr. Das reinere Elektrolyteisen wird anfänglich weniger korrodiert, aber nach 60 Min. Einw. ist der Angriff am Elektrolyteisen wesentlich stärker als beim Armcocisen, bei dem die Korrosion schon nach etwa 30 Min. nur mehr sehr langsam fortschreitet. Als Ursache sieht Vf. den bei der momentan raschen Korrosion gebildeten Schutzfilm auf der Metalloberfläche an, der Armcocisen besser schützt als Elektrolyteisen. (Ind. engin. Chem. 19 [1927]. 1008—09. Illinois Steel Co., Gary.) WURSTER.

**Alfred Kirsch**, *Über einen Wasserdurchlässigkeitsversuch am Eisenglimmerrostschutzfilm*. Der Farbfilm wurde nach dem Verf. von SPENNRATH hergestellt, indem 0,25 mm starke Zinkbleche zweimal gestrichen u. nach gutem Trocknen in 5%ig.  $H_2SO_4$  48 Stdn. lang gelegt wurden. Er wurde dann in eine besondere Apparatur, die in der Arbeit beschrieben wird, eingespannt u. einem Wasserdruck von 1,20 m ausgesetzt. Der Film erwies sich als wasserundurchlässig. (Korrosion u. Metallschutz 3 [1927]. 227—29. Kiel, Univ.) WILKE.

**E. A. Ollard**, *Die Untersuchung der Schutzüberzüge*. Feuchtigkeit, chem. Dämpfe, Temperaturänderungen, Staub u. Regen müssen bei der Unters. möglichst den atmo-



sphär. Bedingungen nachgemacht werden. Es werden dann Versuchsanordnungen vorgeschlagen, die die Bedingungen möglichst weitgehend einzuhalten gestatten. So kann man die länglichen Versuchsstücke mit etwa 30% Neigung dachziegelförmig übereinander anordnen, oben im App. eine Vorr. zur Zufuhr von Staub u. W. versehen, das nach Ablauf gesammelt weggeführt wird. Außerdem sind eine Vorr. zur Wind-erzeugung, ein Heizkörper u. Schalen mit Säuren vorhanden. Man müßte als Maß der Korrosion die Zeit annehmen, die verfließt, bis das Grundmetall angegriffen wird. Es müßte das erste Erscheinen von Rost u. dann die Zeit bestimmt werden, nach der der Überzug nicht mehr schützend wirkt. Auch wenn die Überzüge Fl. ausgesetzt sind, müssen sinngemäße Anordnungen der Verss. vorgenommen werden; das Untersuchungsstück muß teilweise in die Fl. eintauchen, der Flüssigkeitsspiegel muß veränderlich sein, die Fl. muß bewegt werden, sie soll suspendierte Teilchen enthalten, u. die Temp. muß beobachtet werden können. Dementsprechend wird eine besonders zusammengesetzte Apparatur empfohlen u. einige krit. Bemerkungen zu der Arbeit zum Schluß gegeben. (Metal Ind. [London] 31 [1927]. 385—87. 416—18.) WILKE.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Alfred Curs**, Ludwigshafen a. Rh., *Frischverfahren*, dad. gek., daß als Frischungsmittel aus Eisen-carbonyl gewonnenes Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verwendet wird. — Die Frischung erfolgt in sehr kurzer Zeit u. erstreckt sich auf C, P, Schwefel, Si usw. Die Erzeugnisse liefern blasenfreie Güsse. (D. R. P. 452 630 Kl. 18b vom 2/4. 1926, ausg. 15/11. 1927.) KÜHLING.

**Karl Fischer** und **Max Holsboer**, Berlin, *Hitzebehandlung von Metallen*. Die Erhitzung erfolgt durch strahlende Wärme. Die zu behandelnden Metalle werden in stetigom Betriebe durch den unteren Teil eines Ofens bewegt, in dessen oberem Teil gasförmige Stoffe verbrannt werden und die Wände des Ofens heizen. Über u. um die zu behandelnden Metallteile wird ein Gasstrom geleitet, den die von den Ofenwänden ausgehenden Wärmestrahlen durchdringen müssen. (Aust. P. 755/1926 vom 27/2. 1926, ausg. 15/7. 1926.) KÜHLING.

**British Thomson-Houston Co.**, London, übert. von: **G. W. Hegel**, Schenectady und **G. R. Brophy**, Niskayuna, V. St. A., *Kohlen von Metall., besonders Stahlgegenständen*. Die zu kohlendenden Gegenstände werden innerhalb eines luftdicht abgeschlossenen Behälters bei etwa 930° in der möglichst gleichförmig erhaltenen Atmosphäre der Dämpfe einer oder mehrerer kohlenstoffhaltiger u. einer, gegebenenfalls ebenfalls kohlenstoffhaltigen Fl. erhitzt, welche die kohlende Wrkg. der ersten Fl. begünstigt. Man verwendet z. B. eine Mischung von Leuchtöl, Knochenöl u. Mirbanöl. Nach erfolgter Kohlung wird langsam oder rasch abgekühlt, wieder erhitzt u. abgeschreckt. (E. P. 276 675 vom 25/8. 1927, Auszug veröff. 26/10. 1927. Prior. 26/8. 1926.) KÜHL.

**Y. Kamishima**, Dairen, China, *Siliciumfreie Eisenlegierungen*, enthaltend 9 bis 12% Ni, 15—20% Cr u. 0,3—2% Mn. Die Bestandteile werden unter Verwendung von als Flußmittel dienendem CaF<sub>2</sub>, NaF oder K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Glas zusammengesmolzen. Die Erzeugnisse sind unmagnet. u. besitzen hohen elektr. Widerstand. (E. P. 276 874 vom 3/1. 1927, ausg. 29/9. 1927.) KÜHLING.

**L. J. Barton**, Nevada, V. St. A., *Harte Eisenlegierungen für Mahlwecke*. Die Legierungen enthalten 95,72—98,22% Fe, 0,8—1,3% C, 0,3—1% Si, 0,6—1,8% Mn u. bis zu 0,18% Schwefel u. P oder 92,72—97,72% Fe, 0,8—1,3% C, 0,3—1% Si, 0,6—1,8% Mn, 0,5—3% Cr u. bis zu 0,18% Schwefel u. P. Zur Herst. schmilzt man Stahlabfälle unter Zusatz von Flußmitteln in einem elektr. Ofen mit saurem Futter u. fügt Ferromangan vor dem Gießen, Ferrosilicium u. gegebenenfalls Ferrochrom nach dem Gießen hinzu. Die Gußformen werden mit Mischungen feuerfester Stoffe, wie Ton, CaO, Quarz o. dgl., mit einem Bindemittel, wie Wasserglas, ausgekleidet. (E. P. 277 004 vom 31/8. 1927, Auszug veröff. 26/10. 1927. Prior. 1/9. 1926.) KÜHL.

**Siemens & Halske Akt.-Ges.**, Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Hans Gardien**, Berlin-Grünwald), *Elektrolytische Gewinnung von Metallen, besonders Eisen*, wobei der Elektrolyt durch eine oder mehrere Bewegungsvorr., z. B. Heizvorr., in einer geschlossenen Strömungsbahn geführt wird, 1. dad. gek., daß durch die besondere Art der von der Heizvorr. o. dgl. bewirkten Führung des Elektrolyten Flüssigkeitsteile aus der Umgebung der Anode zum Boden des Gefäßes getrieben u. von hier in entgegengesetzter Richtung der Kathode zugeführt werden. — 2. Vorr. zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1, gek. durch eine Heizvorr., von der nur ein Teil des Querschnittes des Elektrolyten beheizt wird, so daß sich ein eindeutiger u. ungestörter Flüssigkeitsumlauf ausbilden kann. — Verunreinigungen der ausgeschiedenen Metalle,



z. B. durch Kohle, werden vermieden. (D. R. P. 452 621 KJ. 18b vom 23/6. 1923, ausg. 17/11. 1927.) KÜHLING.

**A. Lucas**, Kansas City (Missouri), V. St. A., *Reinigung von Eisenhammerschlag (Ferroferrioxyd)*, der zwischen zwei Kautschukwalzen zerquetscht wird, von denen die eine federnd gelagert ist, u. beim Herausfallen auf ein Sieb durch einen Luftstrom von Staub u. Schmutz befreit wird. Durch das Sieb werden die groben Beimengungen wie Steine, Sand oder metall. Eisen zurückgehalten. (E. P. 275 099 vom 14/2. 1927, ausg. 25/8. 1927.) M. F. MÜLLER.

**William Wallace Percy**, Seattle, und **Frank W. Harris**, Renton, V. St. A., *Eisenschwamm aus oxydischen Eisenerzen*. Die Erze durchlaufen einen senkrechten angeordneten Schachtofen in der Richtung von oben nach unten. Auf halber Höhe des Ofens befindet sich eine seitliche Ausstülpung, aus welcher fl. oder gasförmige KW-stoffe u. die zu ihrer teilweisen Verbrennung erforderliche Menge Luft in den Ofen strömen, u. mit dem Erz unter Bldg. von CO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>O reagieren. Oberhalb dieser Ausstülpung wird eine weitere Menge KW-stoffe in den Ofen eingeblasen, welche sich unter Bldg. von leichteren KW-stoffen u. Kohle zersetzen. Die gesamteten Gase u. die in ihnen verteilte Kohle werden vom höchsten Teil des Ofens abgesaugt, in einem Heizraum auf die zur Umsetzung der Kohle mit der vorhandenen CO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>O erforderliche Temp. erhitzt u. in der Nähe des Bodens in den Ofen zurückgeleitet. (A. P. 1 645 968 vom 13/3. 1922, ausg. 18/10. 1927.) KÜHLING.

**Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler**, Frankfurt a. M., *Härtungsbäder für Eisen und Stahl*. Die Bäder bestehen aus cyanidhaltigen Salzschnmelzen, welchen zwecks Verhinderung des Schäumens u. Verwendung von oberhalb 860° liegender Temp. fein verteilte kohlige Stoffe, wie Holz- oder Tierkohle, u. gegebenenfalls Alkali- oder Erdalkalicyanamide zugefügt sind. (E. P. 277 030 vom 5/9. 1927, Auszug veröff. 26/10. 1927. Prior. 6/9. 1926.) KÜHLING.

**Soc. an. des Acières et Forges de Firminy**, Firminy, Frankreich, *Zementieren von Stahl*. Stahl wird, um ihn während des Zementierens vor der Einw. von N<sub>2</sub> oder Stickstoffverbb. zu schützen, elektrolyt. mit einer dicken Schicht von Ni bedeckt. (E. P. 277 307 vom 12/8. 1927, Auszug veröff. 2/11. 1927. Prior. 7/9. 1926.) KÜHL.

**Charles Tschaepet**, Pont St.-Martin, Italien, *Nicht brüchiges Elektrolyteisen*. Bei der elektrolyt. Herst. von metall. Fe wird die Kathode auf einer höheren Temp. erhalten als der Elektrolyt. Zweckmäßig wird eine hohle Kathode verwendet u. mittels durchgeleiteter warmer Fl., elektr. Widerstandes o. dgl. auf der gewünschten Temp. erhalten, während der Elektrolyt gleichzeitig durch Begünstigung der Verdunstung, Zugabe von k. W. oder ähnliche Mittel gekühlt wird. (Schwz. P. 121 383 vom 23/9. 1926, ausg. 1/7. 1927.) KÜHLING.

**J. Spence**, London, **C. E. Courtenay** und **H. A. Courtenay**, Richmond, England, *Gewinnung von Zinn aus Abfällen*. Die zinnhaltigen Abfallstoffe werden in ein Gefäß gebracht, dessen Boden aus Drahtgaze besteht. Das Gefäß wird innerhalb eines Ofens auf oberhalb d. F. des Sn liegende Temp. erhitzt u. gleichzeitig in vibrierende oder oszillierende Bewegung versetzt. (E. P. 276 730 vom 31/5. 1926, ausg. 29/9. 1927.) KÜHLING.

**H. L. Sulman** und **H. F. K. Picard**, London, *Verarbeitung von Zinnerzen oder zinnhaltigen Abfällen*. Die Rohstoffe werden mit Kohle gemischt, die Mischungen brikettiert u. bei Temp. im Strom von HCl erhitzt, bei denen sich SnCl<sub>2</sub> u. gegebenenfalls AsCl<sub>3</sub> u. SbCl<sub>3</sub> verflüchtigen, die Chloride des Fe, Ca, W usw. aber nicht übergehen. Letztere werden mittels Dampfes in oxyd. Verbb. u. HCl verwandelt. Das dest. SnCl<sub>2</sub> wird in W. gel. u. entweder auf kristallin. SnCl<sub>2</sub> oder elektrolyt. auf Metall verarbeitet. (E. P. 276 743 vom 2/6. 1926, ausg. 29/9. 1927.) KÜHLING.

**Metals Protection Corp.**, übert. von: **J. C. Patten**, Indianapolis, V. St. A., *Glätten von Chrom- und chromierten Gegenständen*. Als Glättmittel dient feinkörniges, geglähtes Al(OH)<sub>3</sub> oder Bauxit, gegebenenfalls in Mischung mit anderen Glättmitteln, wie Bimsstein, Carborund, künstlicher Korund, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sand o. dgl. Mittels Bindemittel, wie Stearinsäure, Bienenwachs oder Mischungen von diesen können die Glättmittel geformt, auch mittels Schmierseife in weichere zusammenhängende Massen verwandelt werden. (E. P. 277 296 vom 24/6. 1927, Auszug veröff. 2/11. 1927. Prior. 9/9. 1926.) KÜHLING.

**National Smelting Co.**, übert. von: **John G. S. Frost**, Cleveland, Ohio, *Gewinnen von Aluminium aus solchen enthaltenden Abfällen* durch Einwirkenlassen von SO<sub>2</sub> u. W. auf diese, Abtrennen der erhaltenen Lsg. u. entschwefeln der letzteren zwecks



Bldg. von  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Auch der Rückstand wird durch Lösen in einer Säure u. Fällen auf Al-Salze verarbeitet. — Ausgeführt wird das Verf. zweckmäßig in einer Drehtrommel bei Zimmertemp. (A. P. 1 648 262 vom 28/7. 1924, ausg. 8/11. 1927; A. P. 1 648 263 vom 13/6. 1925, ausg. 8/11. 1927.) KAUSCH.

Walter R. Barendale Giesen, Rotorua, Neuseeland, *Gewinnung von Edelmetallen aus Erzen*. Edelmetalle führender Erzbrei fließt in stetigem Strome über mehrere, geneigt angeordnete Flächen, an deren Enden flache Aufnahmebehälter u. Ableitungsrohre angebracht sind. Auf dieselben Flächen wird gleichzeitig fl. Natriumamalgam geleitet. Dieses wird in einer benachbarten Anlage frisch bereitet, in welcher ein Strom Salzwasser über geneigte Flächen u. durch zwei Tröge fließt, in welchen elektr. Strom von einer sich ständig erneuernden Quecksilberkathode durch das Salzwasser zu einer Kohleanode wandert. Das entstandene Edelmetallamalgam wird in bekannter Weise aufgearbeitet. (Aust. P. 621/1926 vom 18/2. 1926, ausg. 3/2. 1927.) KÜHLING.

F. Krupp Akt.-Ges. Grusonwerk, Buckau-Magdeburg, *Gewinnung von Edelmetallen aus Erzen, Rückständen o. dgl.* Die Rohstoffe werden gegebenenfalls magnet. geschieden, dann mit magnetisierbaren Stoffen u. gegebenenfalls Eisensulfiden, Calciumsulfiden, Eisenarsenverb. o. dgl. gemischt, die Mischungen auf hohe Temp. erhitzt, bei denen die M. aber nicht schmelzen darf, erforderlichenfalls gemahlen u. von neuem magnet. geschieden. (E. P. 277 001 vom 30/8. 1927, Auszug veröff. 26/10. 1927. Prior. 6/9. 1926.) KÜHLING.

Borivoj Černik, Pribram, *Gewinnen von im Meerwasser enthaltenen Stoffen*. Große, der Küste vorgelagerte Wasserspeicher sind in der Art mit Massen versehen, welche die zu gewinnenden Stoffe, z. B. Edelmetalle, binden, daß das W. beim Ein- u. Austritt in die Speicher die Massen durchströmen muß. Z. B. bringt man zwischen den Speichern u. dem Meere mit Kohle gefüllte Kanäle an. (Schwz. P. 119 711 vom 8/5. 1926, ausg. 1/7. 1927.) KÜHLING.

T. D. Kelly, London, *Schmiedbare Legierungen*, bestehend aus  $33\frac{1}{3}\text{--}90\%$  Ni,  $5\text{--}33\frac{1}{3}\%$  Mo u.  $5\text{--}33\frac{1}{3}\%$  Cr. Die Legierungen werden erhalten durch Zusammenschmelzen der Bestandteile unter einer aus wasserfreiem  $\text{CaCl}_2$  oder  $\text{MgCl}_2$  u. Kohle bestehenden Decke. (E. P. 277 170 vom 10/9. 1926, ausg. 6/10. 1927.) KÜHLING.

H. Yoshikawa, Tokio, *Bleilegierungen*, enthaltend bis zu  $4\%$  Bi u. bis zu  $10\%$  eines oder mehrerer mit Pb nicht mischbarer Metalle, wie Cu. (E. P. 277 199 vom 22/11. 1926, ausg. 6/10. 1927.) KÜHLING.

Gewerkschaft Wallram, Abteilung Metallwerke, Essen, *Gußstücke aus Carbiden schwer schmelzbarer Metalle*, wie U, Mo, Ti, B, Zr, Si oder, besonders, W oder Legierungen dieser Elemente. (Teilref. nach F. P. 603924 vgl. C. 1926. I. 3505.) Nachzutragen ist: Es werden Pulver eines oder mehrerer der möglichst vollständig reduzierten Elemente für sich oder in Mischung mit Kohlenstoff im elektr. Kohleofen geschmolzen, u. die bis zur Dünn- oder Zähfl. geschmolzenen Erzeugnisse, gegebenenfalls unter Anwendung mechan. Mittel in innerhalb oder außerhalb der Schmelzöfen befindliche, aus Kohle bestehende Gußformen gegossen, wobei die Kohlenstoffaufnahme aus dem Schmelzofen u. der Gußform bei der gegebenenfalls dem Metallpulver zuzusetzenden Kohlenmenge zu berücksichtigen u. so zu bemessen ist, daß die einfachen sehr harten Carbide, wie  $\text{W}_2\text{C}$  u. nicht die weichen Doppelcarbide, wie WC, entstehen. Das Schmelzen erfolgt zweckmäßig im Strom von  $\text{H}_2$ , gegebenenfalls bei Ggw. von die Carbidbldg. begünstigenden Kontaktkörpern, wie Fe, Mo, Cr, V o. dgl., von welchen einige während des Schmelzens verdampfen. Die Schmelzen können der Einw. von Zentrifugalkräften ausgesetzt werden, wobei Erzeugnisse von verschiedenem Geh. an C getrennt werden. (Schwz. P. 121 603 vom 29/6. 1925, ausg. 16/8. 1927. D. Priorr. 8/9. u. 14/11. 1924; 5/1. 1925.) KÜHLING.

Jacob Neurath, Wien, *Zinkhaltige Lagermetalle mit Blei als Grundmetall*. Die Lagermetalle enthalten neben Pb u. gegebenenfalls anderen geeigneten Metalle, wie Sn u. Sb, bis zu  $5\%$ , zweckmäßig  $1\text{--}3\%$  Zn u. ein oder mehrere Metalle der beiden ersten Gruppen des period. Systems, Cd, Ba, Hg, Be, Mg bzw. Cu, Li, Na, K o. dgl. Die M. wird geschmolzen u. innerhalb des Temperaturgebietes von  $360\text{--}340^\circ$  langsam u. erschütterungsfrei abgekühlt. Dabei bildet sich die  $\alpha$ -Modifikation des Zn, welche die Druckfestigkeit u. Stauchbarkeit des Pb in wesentlich höherem Grade verstärkt als die gewöhnliche  $\beta$ -Modifikation. (Oe. P. 107 316 vom 16/6. 1926, ausg. 26/9. 1927.) KÜHLING.

Soc. an Pétrole Synthétique, Paris und A. Folliet, Lozère, *Überziehen von Metallflächen mit hitzebeständigen Schichten*. Die zu überziehenden Gegenstände werden



in pulverförmige oder körnige Mischungen von Al, einer geeigneten Verb. des Si, wie Sand, u. eines flüchtigen Halogensalzes, wie NH<sub>4</sub>Cl, eingebettet u. die Massen in dicht schließenden Behältern 2—5 Stdn. auf etwa 800° erhitzt. (E. P. 277 211 vom 1/1. 1927, ausg. 6/10. 1927.) KÜHLING.

O. Vogel, Oberkassel-Düsseldorf, *Beizen von Eisen*. Den Beizbädern wird Sulfitzellstoffablage zugefügt. Als Beizfl. können auch Säuren verwendet werden, welche neben Sulfitablage Abfallsäuren von der Reinigung von KW-stoffen enthalten. In diesen sind Sulfosäuren heterocycl. Verbb., wie Pyridinsulfosäure, vorhanden. Verwendbar sind auch die sauren Abwässer der unter Mitbenutzung von Sulfitzellstoffablage ausgeführten Chinolin- u. Chinaldinsynthese. (E. P. 277 308 vom 12/8. 1927, Auszug veröff. 2/11. 1927. Prior. 8/9. 1926.) KÜHLING.

Simon & Co., Suhl; Thür.; *Färben von Gewehrläufen aus nichtrostendem Stahl*, dad. gek., daß nach dem Spritzverf. eine Eisenschicht von solcher Stärke aufgetragen wird, daß sie mechan. bearbeitet werden kann, u. daß diese Schicht dann nach einem der bekannten Rostverf. durch Überführung der Oberfläche in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> schwarz gefärbt wird. — Die unmittelbare Erzeugung einer schwarzen Oxydschicht auf nichtrostendem Stahl ist nicht möglich. (D. R. P. 452 763 Kl. 48d vom 16/4. 1926, ausg. 18/11. 1927.) KÜHLING.

Jenkin Brynmor Hill, Langland, England, *Behandlung verzinkten und verbleiten Eisens*. (Aust. P. 1408/1926 vom 12/4. 1926, ausg. 5/8. 1926. E. Prior. 26/11. 1925. — C. 1927. I. 2355. Es muß dort statt SbCl<sub>3</sub> u. Sb<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> heißen NH<sub>4</sub>Cl u. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.) KÜ.

Metallisation Ltd. und F. G. Cozens, Dudley, England, *Metallisieren der inneren Oberfläche von Rohren u. dgl.* Das Metallisieren erfolgt mittels des bekannten Spritzverf., die zu metallisierenden Rohre werden während des Spritzens gedreht u. Richtung u. Ausdehnung der metallführenden Flamme durch einen indifferenten Gasstrom zweckentprechend beeinflußt. (E. P. 277 071 vom 4/6. 1926, ausg. 6/10. 1927.) KÜ.

D. K. Bullens, *Steel and its treatment*. 3rd. ed. London: Chapman & Hall 1927. 8°. 25 s. net. Richard Glocker, *Materialprüfung mit Röntgenstrahlen unter besonderer Berücksichtigung der Röntgenmetallographie*. Berlin: J. Springer 1927. (VI, 377 S.) gr. 8°. Lw. M. 31.50.

Cornelius Hebing, *Vergoldung und Bronzierung*. Prakt. Anleitg. zur Ausführg. aller Vergoldgn. u. Bronzierungsarbeiten im Malergewerbe. 3. Aufl. München: G. D. W. Callwey 1927. (IV, 158 S.) 8°. = Sammlung maltechn. Schriften. Bd. 16. M. 4.—

Arpad Náday, *Der bildsame Zustand der Werkstoffe*. Berlin: J. Springer 1927. (VIII, 171 S.) gr. 8°. M. 15.—; Lw. M. 16.50.

Perlitguß. Eine Sammlg. einschlägiger Arbeiten. Hrsg. von Gustav Meyersberg. Berlin: J. Springer 1927. (IV, 112 S.) gr. 8°. M. 7.50.

Ernst Vollhardt, *Einführung in die Metallographic*. Lfg. I. (32 S.) Potsdam: Bonneß & Hachfeld 1927. gr. 8°. = System Karnack-Hachfeld. Techn. Selbst-Unterrichts-Briefe. M.—90.

## IX. Organische Präparate.

E. J. Lush, *Hydrierung organischer Verbindungen*. Kurze Zusammenfassung mit Literaturübersicht. (Ind. Chemist, chem. Manufacturer 3 [1927]. 309—13.) JUNG.

Voß, *Neue Synthesen in der Lösungsmittelindustrie*. In Ergänzung von Kunststoffe 17. 205 (C. 1927. II. 2349) werden Angaben gemacht über die Verwendung von Methanol, über Methylenchlorid u. Isopropylalkohol. (Kunststoffe 17 [1927]. 228 bis 230.) SÜVERN.

Charles Laillet und Jean Giustiniani, Frankreich, *Hydrierung von phenol-, benzol- und naphthalinhaltigen Produkten*, erhalten durch Dest. organ. Prodd., durch Zusatz von HCl u. ZnCO<sub>3</sub> oder CaCO<sub>3</sub>, das vorteilhaft 15—16% Bitumen enthält, nach der Gleichung: CaCO<sub>3</sub> + 2 HCl = CaCl<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> + O + H<sub>2</sub>. (F. P. 622 637 vom 1/2. 1926, ausg. 2/6. 1927.) M. F. MÜLLER.

Edward Robert Brodton, Robert Henry Hollis und Howard Albertus Miner, Philadelphia, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung einer in der Hauptsache Methylenchlorid enthaltenden Flüssigkeit für technische Zwecke*. Man unterwirft CH<sub>3</sub>OH oder ein Gemisch von CH<sub>3</sub>OH u. Aceton der Chlorierung u. das Reaktionsprod. der fraktionierten Dest. u. Rektifikation. — In einem mit Rührwerk, Ein- u. Auslaß, sowie Dampf- u. Kühlturbine zur Regelung der Temp. versehenen, geschlossenen Kessel



befindet sich z. B. ein Gemisch von  $CH_3OH$  u. *Aceton*. Zu diesem gibt man unter gründlichem Rühren  $Ca(OCl)_2$  u.  $HCl$  u. erwärmt soweit, daß die Reaktionsprodd. überdest. können. Etwa entstandenes  $CH_2Cl$  wird gegebenenfalls während oder nach beendeter Rk. mit  $Cl_2$  behandelt u. ebenfalls in  $CH_2Cl_2$  übergeführt. Die kondensierten Destillate bestehen aus einem Gemisch von ca. 87—95%  $CH_2Cl_2$  u. 13—5% eines Gemisches aus 1—7%  $CH_2Cl$ , 1—7%  $C_2H_2Cl$  u. 1—2%  $CHCl_3$ . Man unterwirft sie erneut einer Dest. u. Rektifikation u. erhält schließlich eine nicht entzündbare, nicht explodierende, ungiftige, unkorrodierende u. nicht einfrierende *Fl.*, Kp. 40—60°, die zu den im A. P. 1 575 967; C. 1926. I. 3639 [BRODTON] angegebenen techn. Zwecken Verwendung findet. (Aust. P. 1155/1926 vom 25/3. 1926, ausg. 31/3. 1927. E. P. 276 383 vom 22/2. 1926, ausg. 22/9. 1927.)

SCHOTTLÄNDER.

Edward R. Brodton, Charles H. Shaw und Howard A. Miner, Philadelphia, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung einer in der Hauptsache Methylenchlorid enthaltenden Flüssigkeit für technische Zwecke*. (Can. P. 262 267 vom 22/6. 1925, ausg. 29/6. 1926. — Ref.)

SCHOTTLÄNDER.

Mathieson Alkali Works, Inc., übert. von: Robert B. Mac Mullin und Ralph E. Gegenheimer, New York, *Herstellung von Alkoholen aus Alkylchloriden* u. überhitztem Wasserdampf durch Überleiten über gelöschten granulierten Kalk in mehreren beheizten Rk.-Kammern, die so hintereinandergeschaltet werden, daß die Letzte stets mit frischem Kalk beschickt ist. Die Kammern sind vorteilhaft mit einem Rührwerk versehen, damit die vom Boden her eingeleiteten Dämpfe eine möglichst unverbrauchte Oberfläche der Kalkstückchen vorfinden. Zwischen den einzelnen Kammern sind Schlangenkühler angeordnet, worin die jeweils entstandenen Mengen Alkohol kondensiert u. aus den Gasen abgeschieden werden, während die Gase darauf wieder vorgewärmt u. mit überhitztem Dampf gemischt den nächsten Kalkofen passieren, bis schließlich die nicht umgesetzten Alkylchloriddämpfe mit frischen Zusatzgasen wieder in den Kreislauf zurückkehren. (A. P. 1 641 544 vom 27/8. 1924, ausg. 6/9. 1927.)

M. F. MÜLLER.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik (Erfinder: A. Mittasch, M. Pier und C. Müller), Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Methanol*. (N. P. 41 140 vom 12/3. 1923, ausg. 30/3. 1925. Schwed. P. 58 458 vom 19/9. 1923, ausg. 17/3. 1925. D. Priorr. 22/2. u. 19/3. 1923. — C. 1926. I. 2508.)

SCHOTTLÄNDER.

Synthetic Ammonia and Nitrates, Ltd. und Harold Greville Smith, Billingham, *Herstellung von Alkoholen* aus  $CO$  u.  $H_2$  durch Überleiten bei erhöhter Temp. u. Druck über einen Katalysator der Zusammensetzung  $4ZnO \cdot CrO_3$  mit oder ohne Zusatz von Alkalisalzen. Ein Gasgemisch von 40%  $CO$ , 50%  $H_2$  u. geringen Mengen  $N_2$  u.  $CO_2$  wird bei 200 at u. 360—390° über einen Katalysator geleitet, erhalten durch Mischen von 8 Mol  $ZnO$  u. 1 Mol  $Cr_2O_3$ . 1cbm Gas liefert stündlich 37 cem *Methanol*. Bei Ggw. von alkalischhaltigem Katalysator werden höher molekulare Alkohole, wie *Butylalkohol*, erhalten. (E. P. 275 345 vom 12/5. 1926, ausg. 1/9. 1927.) M. F. MÜ.

Frederick H. Untiedt, Washington (Columbia), *Herstellung von Glykolen* in konz. oder wasserfreier Form aus *Olefinoxyden*, wie Äthylen- oder Propylenoxyd, u. W. bei Ggw. von  $H_2SO_4$  als Katalysator. 85 Teile (1 Mol) *Propylenoxyd* u. 18 Teile (1 Mol) W. mit 0,05—0,1 Teil  $H_2SO_4$  werden 15—20 Min. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Entfernen der  $H_2SO_4$  mit Kalk oder  $NaOH$  u. Filtrieren wird reines, wasserfreies Propylynglykol erhalten. Verdünnte Glykollsgg., z. B. Propylynglykollsg., werden konzentriert, wenn man sie mit 0,3—0,5%  $H_2SO_4$  versetzt u. mit Propylenoxyd behandelt, dessen Menge von der in der Lsg. enthaltenen Menge W. abhängig ist, um auf diese Weise zu wasserfreiem Propylynglykol zu kommen. (A. P. 1 641 710 vom 11/6. 1926, ausg. 6/9. 1927.)

M. F. MÜLLER.

Lucien Lièvre, Porrentruy, Schweiz, *Vorrichtung zur katalytischen Oxydation von Dämpfen*. Der Dochtbrenner einer  $CH_3OH$ , A., A. o. dgl., enthaltenden Lampe ist von einem becherförmigen Mantel umgeben, in welchen eine aus Glas o. dgl. bestehende, mit Öffnungen versehene Hülse gesteckt wird, innerhalb welcher ein z. B. aus Platinfäden bestehender katalyt. wirkender Körper verstelbar angeordnet ist. Die Vorr. dient vorzugsweise zur Bldg. von  $CH_2O$ . (Schwz. P. 121 212 vom 11/6. 1926, ausg. 1/7. 1927.)

KÜHLING.

Société Chimique des Usines du Rhône, Paris, *Gleichzeitige Herstellung von Acetaldehyd und Essigsäureanhydrid aus Äthylidendiäacetat*. (D. R. P. 451 533 Kl. 12 o vom 29/10. 1924, ausg. 27/10. 1927. F. Priorr. 13/10. 1924. — C. 1926. II. 1785.) SCHOTT.



**Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag** (Erfinder: Erik G. Thorin), Stockholm, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Essigsäure aus Acetaldehyd.* (N. P. 41 544 vom 19/4. 1923, ausg. 29/6. 1925. — C. 1925. II. 763.) SCHOTTL.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Rudolf Wietzel, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von Alkylformiaten* aus CO u. fl. Alkoholen bei erhöhtem Druck, gegebenenfalls unter Anwendung von Katalysatoren, 1. dad. gek., daß man das CO in der Form von Wassergas oder anderen techn. Gasgemischen, die weniger als 50% CO enthalten, benutzt. — 2. dad. gek., daß die dabei erhaltenen Restgase für andere Verff., insbesondere zur synthet. Herst. von CH<sub>3</sub>OH oder höheren Alkoholen, NH<sub>3</sub> usw., oder zur Hydrierung organ. Stoffe benutzt werden. — Zweckmäßig befreit man die Gase vor der Benutzung von Feuchtigkeit u. CO<sub>2</sub>, ferner auch von H<sub>2</sub>S, anderen S-Verbb., sowie von Fe(CO)<sub>4</sub>. Um zu vermeiden, daß beim Durchleiten der Gase durch die Alkohole größere Mengen Reaktionsfl. mitgerissen werden, kühlt man die Abgase zweckmäßig vor der Entspannung, so daß sich Alkohol u. Ameisensäureester kondensieren u. in das Druckgefäß zurücklaufen. Auch durch Anwendung von Absorptionsmitteln, fl., wie HCONH<sub>2</sub>, oder festen, wie akt. Kohle, Kieselsäuregel, kann man die Arbeitsverluste verringern oder ganz vermeiden. Schaltet man die bzgl. Absorptionstürme nach ihrer Sättigung vor die Reaktionsdruckgefäße, so lassen sich die in den festen Absorptionsmitteln zurückgehaltenen Alkohol- u. Formiatmengen zurückgewinnen, indem das alkoholfreie, unter Umständen vorgewärmte Frischgas die absorbierten Stoffe aus ihnen austreibt. Als Katalysatoren eignen sich besonders Alkoholate, doch gelingt die Rk. auch ohne solche, allerdings langsamer, wenn der A. u. das zu benutzende Gas völlig rein, besonders frei von W. sind, u. Gefäßwandungen aus Emaille oder Sn benutzt werden, die keine störenden Nebenrkk. der Alkohole, wie H<sub>2</sub>-Abspaltungen zu Aldehyden oder H<sub>2</sub>O-Abspaltungen zu Äthern, hervorrufen. Cu, Fe, Ni eignet sich in solchen Fällen nicht. Zur Umsetzung sind Alkohole, wie CH<sub>3</sub>OH, A., der auch vergällt sein kann, Propylalkohol, Butylalkohol usw., geeignet. Bei Verwendung der Abgase zur NH<sub>3</sub>-Synthese oder zu Hydrierungen vieler organ. Stoffe entfernt man aus ihnen das letzte CO durch Absorption mit Cu<sub>2</sub>O-Lsgg., unter Umständen nach Zumischnen anderer Gase, wie *Linde-N.*, Z. B. wird Wassergas durch Waschen mit W. unter Druck u. NaOH oder NH<sub>3</sub>-W. vollständig von CO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>S befreit. Zur Entfernung von Feuchtigkeit wird das auf 200 at komprimierte, ca. 45% CO enthaltende Gas durch wasserfreien CH<sub>3</sub>OH, dann durch zwei hintereinandergeschaltete, auf 70° geheizte, mit pro l 5 g metall. Na gel. enthaltenden CH<sub>3</sub>OH beschickte Druckgefäße geleitet. Nach ca. 4 Stdn. haben sich in dem ersten Gefäß 95%, im zweiten ca. 60% des CH<sub>3</sub>OH zu *Methylformiat* umgesetzt. Die Fl. des ersten Autoklaven wird abgelassen u. dieser von neuem mit Na-haltigem CH<sub>3</sub>OH gefüllt. Jetzt wird das Gas zunächst durch den zweiten Autoklaven u. dann durch den ersten geschickt. Nach 2 Stdn. hat sich auch der Inhalt des zweiten Autoklaven nahezu vollständig umgesetzt. Die Abgase werden von etwa mitgerissener Fl. durch Abkühlung u. durch Absorptionsmittel befreit u. dann unmittelbar weiter zur katalyt. Herst. von CH<sub>3</sub>OH benutzt werden. — Analog erhält man aus gereinigtem Wassergas u. n. *Butylalkohol* den *Ameisensäurebutylester*. — Eine beschleunigte u. störungsfreiere Rk. wird bei der Einw. von CO-haltigen Gasen unter Druck auf Alkohole bei Ggw. von Alkoholaten erreicht, wenn man für eine innige Berührung des CO mit dem A. Sorge trägt. Bei zu langem Verweilen der Reaktionsfl. in dem Hochdruckgefäß bilden sich der Hauptrk. schädliche Nebenprodd., anscheinend insbesondere solche aldehyd. Natur. Die innige Berührung zwischen Gas u. Fl. erreicht man entweder dadurch, daß man das Gas unmittelbar durch möglichst viele feine Düsen in die Reaktionsfl. eindrückt, so daß von jenen winzige Gasbläschen aufsteigen, die sofort absorbiert werden, oder indem man, besonders beim Eindringen des Gases in den oberhalb der Fl. befindlichen Gasraum, innerhalb des Autoklaven eine geeignete Mischvorr. anbringt, die die Fl. dauernd in den CO-haltigen Gasraum spritzt, oder indem man den A. durch feine Düsen in den mit CO gefüllten Behälter einspritzt, oder schließlich einen Druckbehälter benutzt, in dem, ähnlich wie bei Destillationskolonnen, eine Anzahl von Böden angebracht sind. Von oben läßt man A. mit Katalysator einlaufen, während von unten komprimiertes CO-haltiges Gas eingeleitet wird. Unten kann dann der Ester abgelassen werden, während oben die vorhandenen inerten Gase, gegebenenfalls zusammen mit unverbrauchtem CO, entweichen. Das in dem CO gegebenenfalls enthaltene Fe(CO)<sub>4</sub> kann bei zu langdauernder Rk. Störungen bewirken, so daß es im allgemeinen zweckmäßig ist, das CO vorher von Fe(CO)<sub>4</sub> zu befreien.



Ferner ist es unter Umständen notwendig, durch zeitweises oder period. Ablassen des Gases aus dem Autoklaven dafür zu sorgen, daß sich in diesem nicht zu große Mengen inerte Gase ansammeln. Bei inniger Berührung von Gas u. Fl. geht die Rk. auch bei 15° mit genügender Geschwindigkeit vor sich. Z. B. befindet sich in einem verkupferten Hochdruckbehälter mit  $\frac{1}{2}\%$  Na versetzter  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Am Boden des Behälters ist eine mit zahlreichen feinen Löchern versehene Rohrschleife angeordnet. Durch diese wird komprimiertes, gereinigtes Wassergas von 70 at in die auf 70° erwärmte Fl. eingedrückt. Diese Temp. wird während der 2-std. Rk. beibehalten. Die Umsetzung zu *Methylformiat* beträgt nahezu 100%. Wird dagegen das  $\text{CO}$  von oben in den oberhalb der Fl. befindlichen Gasraum eingedrückt, so kommt die Rk. erst nach 2 oder noch mehr Tagen zum Stillstand u. die Umsetzung geht nur bis zu 50—60%. — Drückt man durch ein am Boden des Behälters befindliches Sieb mit sehr vielen kleineren Bohrungen bei 15° gereinigtes Wassergas von 200 at in mit 2% Na versetztes  $\text{CH}_3\text{OH}$ , so haben sich nach ca. 8 Stdn. schon 90% zu *Methylformiat* umgesetzt. (D. R. P. 450 122 Kl. 12 o vom 14/2. 1925, ausg. 29/9. 1927. E. P. 268 890 vom 11/1. 1926, ausg. 5/5. 1927. F. P. 610 304 vom 1/2. 1926, ausg. 3/9. 1926. D. Priorr. 13/2. u. 2/9. 1925 [übert. von: Bad. Anilin- & Soda-Fabrik]. Schwz. P. 121 808 vom 6/2. 1926, ausg. 1/8. 1927. D. Priorr. 13/2. u. 2/9. 1925.) SCHOTTL.

*L'Air Liquide (Société anonyme pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude)*, Paris, *Herstellung von Salzen der Ameisensäure.* (F. P. 605 151 vom 17/1. 1925, ausg. 20/5. 1926. — C. 1927. II. 864 [Can. P. 262 812].) SCHOTTL.

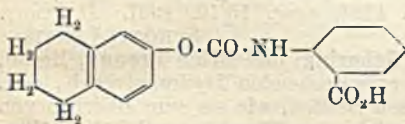
S. J. Gelhaar, Avesta, Schweden, *Cyanamidlösungen.* Gepulverter Kalkstickstoff u. W. werden dem ersten einer Reihe von Behältern zugeführt, welche am Boden miteinander verbunden sind. An den Verbindungsstellen sind Injektoren o. dgl. angeordnet, welche  $\text{CO}_2$  oder kohlenensäurehaltige Gase unter Druck zuführen. Durch diese Gase wird die Mischung von Kalkstickstoff von einem Behälter in den nächstfolgenden gefördert u. gleichzeitig der Kalkstickstoff in  $\text{CaCO}_3$  u.  $\text{CN}_2\text{H}_2$  zerlegt. (Schwd. P. 58 521 vom 29/4. 1922, ausg. 31/3. 1925.) KÜHLING.

Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag, Stockholm (Erfinder: H. G. A. Ramsay), *Alkalicyanid.* Kalkstickstoff wird mit Kohle, der berechneten Menge Alkalicarbonat u. Alkalichlorid oder -fluorid (als Flußmittel) gemischt, die Mischung zum Glühen erhitzt, im Gegenstrom mit W. oder Cyanidlsgg. ausgelaugt u. die Lsgg. abgedampft. (Schwd. P. 58 696 vom 23/2. 1924, ausg. 28/4. 1925.) KÜHLING.

Great Western Electro Chemical Co., Sankt Franzisco, Kalifornien, übert. von: Wilhelm Hirschkind, Antioch, Kalifornien, *Herstellung von Alkalixanthogenaten* aus A.,  $\text{CS}_2$  u. KOH oder NaOH bei Temp. unterhalb 30° u. bei Ggw. von chlorierten KW-stoffen, wie  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_2$ ,  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}_2$ . Die Xanthogenatbildung verläuft in guter Ausbeute u. ohne Bldg. von Nebenprod. (A. P. 1 636 229 vom 3/11. 1925, ausg. 19/7. 1927.) M. F. MÜLLER.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul-Dresden (Erfinder: Dietrich Lammering, Braunschweig), *Herstellung von Urethanen* aus Phenolen u. Aminosäuren, dad. gek., daß man Phenolkohlensäurechloride mit Aminosäuren umsetzt. — Das Verf. ergibt neue Anwendungsmöglichkeiten der Phenole in der Therapie. So ist das Tetrahydro- $\alpha,\beta$ -naphthol zwar ein brauchbares Anthelminticum, läßt sich aber wegen seiner ätzenden Eig. nicht unmittelbar per os anwenden. Seine Ester sind entweder zu schwer verseifbar oder verteilen sich nicht genügend im alkal. Darmsaft. Dagegen ist die durch Einw. von Anthranilsäure auf das Chlorocarbonat des Tetrahydronaphthols erhaltliche Verb. im alkal. Darmsaft vollkommen l. u. gleichmäßig verteilbar, andererseits in dieser feinen Verteilung sehr schnell verseifbar, wodurch das Tetrahydronaphthol in gleichmäßiger Verteilung an dem hauptsächlichsten Aufenthaltsort der Parasiten zur Wrkg. kommt. Z. B. tropft man zu einer Lsg. von  $\text{COCl}_2$  in Bzl. eine Lsg. von Tetrahydro- $\alpha,\beta$ -naphthol in Dimethylanilin u. Bzl. Nach 24 Stdn.

wird das Dimethylanilinhydrochlorid durch Ausschütteln mit eiskalter Verd. HCl entfernt u. zu dem in Bzl. gel. Chlorocarbonat des Tetrahydro- $\beta$ -naphthols unter Rühren u. Kühlen fein gepulverte Anthranilsäure hinzugefügt. Nach mehreren Stdn. ist ein Teil der Aminosäure in das Urethan übergeführt, während der andere Teil die bei der Rk. entstehende HCl gebunden hat, jedoch durch allmählichen Zusatz von 1 Mol. NaOH (Lauge) ebenfalls das Urethan liefert. Das Tetrahydro- $\alpha,\beta$ -naphtholanthranil-





*stureurethan* nebenst. Zus. aus A. Krystalle, F. 175°, swl. in W., leichter l. in A., Aceton u. Chlf., löst sich in Alkalien unter Bldg. von Salzen auf. (D. R. P. 450 184 Kl. 12 o vom 24/2. 1925, ausg. 1/10. 1927.) SCHOTTLÄNDER.

**Arnold Irinyi**, Hamburg, *Herstellung von Benzol aus Phenol* mittels reduzierender Gase, dad. gek., daß H<sub>2</sub>-haltige Gase auf Phenol bei 750° einwirken. Diese Temp. soll möglichst genau in der Rk.-Kammer innegehalten werden, weshalb die Reduktions-gase u. das Phenol für sich in Verdampfern, Überhitzern u. Ausgleichskammern vor dem Eintritt in die Rk.-Kammer auf die Rk.-Temp. erhitzt u. getrennt in die Rk.-Kammer geleitet werden. (E. P. 273 493 vom 8/7. 1926, ausg. 28/7. 1927. F. P. 618 744 vom 10/7. 1926, ausg. 18/3. 1927.) M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**; Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Schmidt**, Vohwinkel), *Herstellung von arsenhaltigen Thioharnstoffen*, dad. gek., daß man auf aminosubstituierte Arylarsenoverbb. Allylsenföls in Pyridinlg. einwirken läßt. — Hierbei wirkt das Pyridin zugleich als Kondensationsmittel. Die Anlagerung des Allylsenföls erfolgt so in glatter Weise ohne Veränderung der leicht empfindlichen Arsenogruppe. Die Prodd. finden *therapeut. Verwendung*. Z. B. wird 3,3'-Diamino-4,4'-dioxarsenobenzoldichlorhydrat in Pyridin unter Zusatz von W. gel. Dazu setzt man *Allylsenföls* u. läßt verschlossen stehen. Nach einigen Stdn. wird durch Zugabe von W. u. überschüssiger verd. HCl in der Kälte das Thioharnstoffderiv. ausgefällt. Oder man löst das freie *Diaminodioxarsenobenzol* in der berechneten Menge verd. NaOH u. läßt es in methyalkoh.-wss. Lsg. mit dem *Allylsenföls* stehen, bzw. erwärmt schwach. Das abgeschidene u. getrocknete *Allylthioharnstoffderiv.* des *Diaminodioxarsenobenzols* ist ein gelbes, in verd. NaOH ll., in verd. HCl unl. Pulver. (D. R. P. 451 181 Kl. 12 o vom 9/3. 1916, ausg. 21/10. 1927.) SCHOTTLÄNDER.

**E. I. du Pont de Nemours u. Co.**, Wilmington (Delaware), übert. von: **Harry Essex**, New York, und **Alger L. Ward**, Pennsylvania, *Herstellung von Polyoxyverbindungen* aus Körpern mit wenigstens einer Äthylendoppelbindung, die mittels CO<sub>2</sub> u. NaOCl in das Halogenhydrin u. durch Verseifung mit Alkali- oder Erdalkalilsg. in die Oxyverb. übergehen. 58 Teile *Allylalkohol* u. 74,5 Teile NaOCl, in W. gel., werden kräftig gerührt u. solange CO<sub>2</sub> in die gekühlte Lsg. eingeleitet, bis das NaOCl verschwunden ist. Das gebildete Glycerinmonochlorhydrin wird durch Kochen mit Soda-lsg. zu *Glycerin* verseift. In gleicher Weise liefert *Äthylen* über Glykolchlorhydrin *Glykol*, *Allylchlorid* über Glycerindichlorid ebenfalls *Glycerin*, *Styrol* geht über in *Phenylglykol*, *Zimtsäure* in *Phenylglycerinsäure*, *Ölsäure* in *Dioxy-stearinsäure* u. *Ricinol-säure* in *Trioxystearinsäure*. (A. P. 1 626 398 vom 22/11. 1919, ausg. 26/4. 1927.) M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Aldehyden*. Zu dem Ref. nach E. P. 267 925; C. 1927. II. 2353 ist folgendes nachzutragen: Auch *Dicarbonensäuren* der aliphat. oder aromat. Reihe bzw. deren Anhydride lassen sich bei erhöhter Temp. in Aldehyde überführen, u. zwar entstehen hierbei ebenfalls *Monaldehyde*. Z. B. leitet man ein Gemisch von dampfförmigem *Phthalsäureanhydrid* u. H<sub>2</sub> bei 400° über einen Fe-Katalysator, der durch Tränkung von Bimsstein mit einem Fe-Salz u. nachfolgende Red. mit H<sub>2</sub> gewonnen wurde. Man erhält so in guter Ausbeute *Benzaldehyd* neben wenig *Benzoessäure* u. *Bzl.* — Beim Überleiten eines Gemisches von Wasserdampf, CO u. dampfförmigem *Phthalsäureanhydrid* bei 370° über einen durch Red. von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gewonnenen, zweckmäßig aktivierten Katalysator erhält man nach dem Abkühlen außer W. fast reinen *Benzaldehyd*. — Leitet man dampfförmiges *Bernsteinsäureanhydrid* zusammen mit H<sub>2</sub> bei 250° über einen Katalysator aus gleichen Teilen Cu u. Fe, auf granuliertem Bimsstein verteilt, so entsteht in der Hauptsache *Propylaldehyd*. Geht man hierbei von *Maleinsäureanhydrid* aus, so bildet sich hierbei unter gleichzeitiger Hydrierung der Doppelbindung ebenfalls der *Propylaldehyd*. (F. P. 627 920 vom 24/1. 1927, ausg. 15/10. 1927. D. Priorr. 28/1. u. 19/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

**Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) und Erich Freund**, Berlin, *Darstellung ungesättigter Verbindungen* aus den entsprechenden Hydroxyverb., dad. gek., daß man sie in fl. Zustand mit hochporösen Stoffen, wie sie zum Bleichen von Fetten, Ölen u. dgl. verwendet werden, mit Ausnahme von Kieselsäuregel, bei erhöhter Temp. in Verb. bringt. — Als solche porösen Stoffe eignen sich Bleicherden, Florida-, Fuller- u. Kieselerden, Frankonite (wahrscheinlich ein Al-Mg-Hydrosilicat), Diatomite, Kieselsgur. Kieselsäuregel ist dagegen in fl. Medium weniger geeignet. Die W. ab-



spaltende Wrkg. der erwänten Stoffe gegen organ. OH-Verbb. der allgemeinen Formel: CH(R)·(R<sup>1</sup>)·C(OH)·(R<sup>2</sup>)·(R<sup>3</sup>); worin die R beliebige einwertige Reste bezeichnen, kann als Oberflächenkatalyse gedeutet werden. Sie übertrifft diejenige bekannter Katalysatoren, wie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Th- bzw. Ce-Oxyd u. amorpher Kieselsäure, wie vergleichende Verss. erwiesen haben, sehr erheblich. Z. B. wird *Cyclohexanol* mit 2% Frankonit in einer Destillationsblase zum Sieden erhitzt u. die Heizung so reguliert, daß nur die unter 90° sd. Anteile übergehen. Das Destillat bildet dann ein Gemisch von W. u. *Cyclohexen*, aus dem nach Abtrennen des W. reines *Tetrahydrobenzol* gewonnen wird. Dagegen bleibt das Cyclohexanol beim Kochen mit amorpher Kieselsäure völlig unverändert, während bei Verwendung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die Abspaltung des W. erst bei Temp. von 400° u. unter 40 at H<sub>2</sub>-Druck gelingt. — Dest. man bei 180° entwässertes *Glycerin* mit 5% Kieselgur, so geht *Acrolein* über, das aufgefangen wird. — Erhitzt man *Borneol* mit 5% Frankonit zum Sieden, so geht ein Gemisch von *Camphen* u. W. über, aus dem das Camphen durch Krystallisation oder Dest. gewonnen werden kann. (D. R. P. 451 535 vom 23/9. 1921, ausg.: 8/10. 1927.) SCHÖ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Heinrich Neresheimer** und **Wilhelm Schneider**, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von Benzanthron, Dibenzanthronyl und ihren Derivaten*, dad. gek., daß man 2-Halogenbenzanthrone mit alkal. Reduktionsmitteln behandelt. — Im allgemeinen entstehen hierbei Gemische der um 1 Halogenatom ärmeren *Benzanthrone* mit 2,2'-*Dibenzanthronylen*, die sich durch Behandeln mit Lösungsm. oder durch Sublimation leicht zerlegen lassen. Z. B. wird fein verteiltes 2,6-*Dichlorbenzanthron*, erhältlich durch Behandlung von 2,6-*Dichloranthrachinon* mit *Glycerin* u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, gelbe Nadeln, F. 239°, in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit rotoranger Farbe l., gibt beim Kochen mit A. u. Na<sub>2</sub>S eine tiefrot gefärbte Lsg., mit wss. NH<sub>3</sub> u. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> einige Stdn. bei 90—95° gerührt. Der bräunliche Nd. wird abfiltriert u. das 6-*Chlorbenzanthron* durch Krystallisation oder Sublimation gereinigt. Analog erhält man aus dem 2,6-*Dibrombenzanthron* das 6-*Brombenzanthron*, aus Nitrobenzol gelbe Nadelchen, F. 183°, während die 2-*Monohalogenbenzanthrone* das *Benzanthron* selbst liefern. — Erwärmt man eine Lsg. oder Suspension von 2,6-*Dichlorbenzanthron*, KOH u. Na-Formaldehydsulfoxylat in W., bis eine abfiltrierte Probe beim Kochen mit A. u. Na<sub>2</sub>S keine oder nur sehr geringe Rotfärbung gibt, filtriert den Nd. ab u. kocht ihn mit Bzl. aus, so entsteht das 6,6'-*Dichlor-2,2'-dibenzanthronyl*, aus sd. Trichlorbenzol gelbe, bei 360° noch nicht schm. Nadelchen, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit roter Farbe l. Durch Verschmelzen mit alkoh. KOH erhält man aus ihm einen *blauvioletten*, durch Oxydation mit MnO<sub>2</sub> u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> einen aus leuchtend grünblauer Küpe *oliv* färbenden *Küpenfarbstoff*. — Das durch Nitrieren von 2-*Chlorbenzanthron* dargestellte 2-*Chlor-Bzl-Nitrobenzanthron*, gelbe Nadeln, F. 268°, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit rotgelber Farbe l., gibt bei 1-std. Erwärmen auf 75° mit W., Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> *Bzl-Aminobenzanthron*, aus Bzl. Krystalle. — Rührt man 2-*Chlorbenzanthron-7-sulfonsäure*, dargestellt aus 2-*Chloranthrachinon-7-sulfonsäure* nach D. R. P. 205 294, gelbes, in W. mit braungelber Farbe ll. Pulver, gibt beim Erhitzen mit wss. Na<sub>2</sub>S eine rote Lsg., mit wss. NH<sub>3</sub> u. Al-Pulver solange bei 15° bis eine abfiltrierte Probe beim Erwärmen mit Na<sub>2</sub>S nur noch ganz schwach rot gefärbt wird, filtriert ab, wäscht mit W. aus, behandelt das Filtrat mit Luft oder einem gelinden Oxydationsmittel, wie NH<sub>3</sub>-Perculfat u. salzt mit NaCl aus, so erhält man die *Benzanthron-7-sulfonsäure*, gelbbraunes, in W. mit braungelber, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit braunroter Farbe l. Pulver, deren wss. Lsg. durch Erhitzen mit Na<sub>2</sub>S in der Farbe nicht wesentlich geändert wird. — Das durch energ. Einw. von Nitrierungsmitteln auf 2-*Chlorbenzanthron* erhältliche 2-*Chlor-6-Bzldinitrobenzanthron*, gelbe Blättchen, F. 305°, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit gelber Farbe u. gelbgrüner Fluorescenzl., gibt beim Erwärmen mit W., Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> auf 75° 6-*Bzldiaminobenzanthron*, aus Aceton Krystalle F. gegen 230°, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit gelbbrauner Farbe bei schwach gelbgrüner Fluorescenz, in A. mit rotstichigblauer, in Aceton, Eg. u. Chlf. blautichigroter, in Bzl. u. Toluol mit roter Farbe l. (D. R. P. 450 445 Kl. 12 o vom 10/3. 1925, ausg. 8/10. 1927.)

SCHOTTLÄNDER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Eduard Holzappel**, **Otto Braunsdorf**, Höchst a. M. und **Paul Nawiasky**, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von kernhalogenierten schwefelhaltigen Benzanthronderivaten*, dad. gek., daß man Benzanthronylmercaptane, Benzanthronylsulfide oder -disulfide oder deren Deriv. mit Halogen oder halogenabspaltenden Mitteln behandelt. — Die ein bewegliches u. leicht austauschbares Halogenatom enthaltenden Prodd. sind wertvolle Ausgangsstoffe für die Herst. von Farbstoffen. Z. B. wird *Benzanthronylmercaptan*



in  $\text{Cl}\cdot\text{SO}_3\text{H}$  bei  $-5^\circ$  verrührt u. allmählich mit Br versetzt. Nach beendeter Umsetzung wird auf Eis gegossen u. das *Dibrombenzanthronylsulfid*, dunkelgelbes, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit weinroter, in dünner Schicht blauer Farbe l. Pulver, mit 10,1% S u. 24,0% Br, in üblicher Weise abgeschieden. — *Bz-1-Benzanthronylthioglykolsäure* gibt beim Behandeln mit Br u. etwas S bei  $15^\circ$  bis zur Beendigung der HBr-Abspaltung eine *Dibrombenzanthronylthioglykolsäure*, in verd. Alkalien mit orangebrauner, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit roter Farbe l., 33,7% Br u. 6,9% S enthaltend. — Aus *Bz-1-Bz-1'-Benzanthronylsulfid* u.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in Nitrobenzol bei  $50^\circ$  erhält man ein *Dichlorbenzanthronylsulfid*, braungelbes Pulver, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit violetter Farbe l., 12,8% Cl 5,7% S enthaltend, — u. mit Br in  $\text{Cl}\cdot\text{SO}_3\text{H}$  bei  $-5^\circ$  ein *Monobrombenzanthronylsulfid*, orangegelbes Pulver, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit blaugrüner Farbe l., mit 14,5% Br, — während bei Erhöhung der Br-Menge ein *Dibrombenzanthronylsulfid* aus Nitrobenzol gelbe Krystalle, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit grüner Farbe l., 25,3% Br u. 4,7% S enthaltend, entsteht. — Trägt man das *Bz-1-Bz-1'-Benzanthronylsulfid* in Monohydrat ein, gibt Br hinzu u. verrührt bei  $60-70^\circ$  bis zum Verbrauch des Br, so geht es in ein *Tribrom-Bz-1-Bz-1'-Benzanthronylsulfid*, gelbbraunes, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit grüner Farbe l. Pulver, das 33,5% Br u. 4,3% S enthält, über. — Durch Einw. eines Gemisches von  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  u.  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  bei  $50^\circ$  auf das *Bz-1-Bz-1'-Benzanthronylsulfid* gewinnt man ein *Trichlorbenzanthronylsulfid* mit 18,1% Cl u. 5,8% S, aus Nitrobenzol gelbes, kristallin. Pulver, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit roter Farbe l. — Behandelt man das durch Umsetzung von *6-Nitro-Bz-1-Brombenzanthron* mit  $\text{Na}_2\text{S}_2$  erhaltliche *6,6'-Diamino-Bz-1-Bz-1'-Benzanthronylsulfid*, in Nitrobenzol suspendiert, bei  $50-60^\circ$  mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  bis zur Beendigung der HCl-Abspaltung, so bildet sich ein *Dichlordiaminobenanthronylsulfid*, braunes, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit violetter Farbe l. Pulver mit 11,9% Cl u. 4,0% N. — Das beim Erwärmen einer Lsg. von *6,6'-Diamino-Bz-1-Bz-1'-Benzanthronylsulfid* in Monohydrat mit Br auf  $70^\circ$  erhaltliche *Diaminodibrombenzanthronylsulfid* ist ein rotbraunes, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit grüner Farbe l. Pulver u. enthält 23,6% Br u. 4,1% N. (D. R. P. 451 959 Kl. 12 q vom 28/3. 1925, ausg. 1/11. 1927. E. P. 249 890 vom 29/3. 1926, Auszug veröff. 26/5. 1926. D. Prior. 27/3. 1925. Schwz. P. 120 520 vom 26/3. 1926, ausg. 1/6. 1927. D. Prior. 27/3. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Darstellung von kernhalogenierten schwefelhaltigen Benzanthronderivaten. Zu dem vorst. Ref. nach D. R. P. 451 959, E. P. 249 890 u. Schwz. P. 120 520 ist folgendes nachzutragen: In den kernhalogenierten schwefelhaltigen Benzanthronderiv. lassen sich die Halogenatome durch die  $\text{NH}_2$ -Gruppe, substituierte  $\text{NH}_2$ -Gruppe, durch O-Alkyl-, O-Aryl-, S-Alkyl- oder S-Arylreste ersetzen. Die so erhaltenen *Kondensationsprodd.* gehen beim Behandeln mit alkal. Kondensationsmitteln in *Küpenfarbstoffe* der *Isodibenzanthronreihe* über. Folgende Beispiele sind angegeben: *Monobrombenzanthronylsulfid* wird mit konz. wss.  $\text{NH}_3$  in Ggw. von  $\text{CuSO}_4$  20 Stdn. auf  $170-180^\circ$  unter Druck erhitzt. Das durch Auskochen mit W. von den Cu-Salzen befreite *Monoaminobenanthronylsulfid*, gelbbraunes, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit grünblauer Farbe l. Pulver, wird bei  $130-135^\circ$  bis zur Beendigung der Farbstoffbildung mit einer Schmelze von NaOH u. A. erhitzt. Der *Farbstoff*, violett-schwarzes, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit grüner Farbe l. Pulver, färbt *Baumwolle* aus blauer  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Küpe in *violetten Tönen*. — *Dibrombenzanthronylsulfid* gibt beim Erhitzen mit wasserfreiem *Anilin* in Ggw. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Na-Acetat u.  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  bis zum Sieden das *Bisphenylaminobenanthronylsulfid*, gelbbraunes, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit grüner Farbe l. Pulver. Dieses *Kondensationsprod.* trägt man in eine auf  $140-145^\circ$  erhitzte Lsg. von KOH in A. ein u. rührt die Schmelze bei  $145^\circ$ , bis der Ausgangsstoff verschwunden ist. Nach dem Eintragen in W. fällt man den *Farbstoff* durch Einblasen von Luft. Man dekantiert den Nd. ab u. wäscht ihn mit W. Das schwarzviolette Pulver ist in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit grüner Farbe l. *Baumwolle* wird aus blauer  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Küpe in kräftig violetten Tönen angefärbt. — In ähnlicher Weise erhält man aus: *Monobrombenzanthronylsulfid* u. *Benzamid* das *Benzoylaminobenanthronylsulfid*, braunes, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit grüner Farbe l. Pulver, u. aus diesem durch Verschmelzen mit alkoh. KOH einen *Farbstoff*, schwarzes, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit grüner Farbe l. Pulver, der *Baumwolle* aus blauer  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Küpe in blauvioletten, beim Behandeln mit HCl (? der Ref.) nach Marineblau umschlagenden Tönen färbt. — Das durch Einw. von *1-Aminoanthrachinon* auf *Monobrombenzanthronylsulfid* durch Erhitzen während 14 Stdn. mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u. Nitrobenzol in Ggw. von Cu-Pulver erhaltliche *1-Anthrachinonylaminobenanthronylsulfid*, rotbraunes, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit smaragdgrüner Farbe l. Pulver, färbt *Baumwolle* aus braunroter Küpe in braunroten Tönen, gibt beim Verschmelzen



mit alkoh. KOH auf 160—180° einen schwarzblauen, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit grüner Farbe l., *Baumwolle* aus blauer Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Küpe in marineblauen Tönen farbenden *Farbstoff*. Derselbe *Farbstoff* kann auch aus dem *Kondensationsprod.* von *Monoamino-Bz-1-Bz-1'-Benzanthronylsulfid* (s. oben) u. *1-Chloranthrachinon* gewonnen werden. — Kondensiert man das *Dibrombenzanthronylsulfid* wie vorher mit *1-Aminoanthrachinon*, so entsteht das *Bis-1-Anthrachinonylaminobenanthronylsulfid*, braunrotes, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit rein grüner Farbe l. Pulver, färbt *Baumwolle* aus braunroter Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Küpe in braunroten Tönen. Bei der Schmelze mit alkoh. KOH auf 160—180° erhält man aus ihm einen *Farbstoff*, schwarzbraunes, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit grüner Farbe l. Pulver, der *Baumwolle* aus blauschwarzer Küpe in graublauen Tönen färbt. — Beim Erhitzen des *Dibrombenzanthronylsulfids* mit *Phenol* u. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zum Sieden wird das *Bisphenoxybenzanthronylsulfid*, braunes, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit grüner Farbe l. Pulver, erhalten, das bei der Schmelze mit alkoh. KOH einen violett-schwarzen, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit grüner Farbe l., *Baumwolle* aus blauer Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Küpe in blauviolettten Tönen farbenden *Farbstoff* liefert. — Ersetzt man das *Phenol* durch *p-Tolylmercaptan* (*p*-Thiokresol) so gewinnt man den *Bis,p-Tolylthioäther* des *Benzanthronylsulfids*, der mit alkoh. KOH verschmolzen in einen dunkelblauen, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit grüner Farbe l., *Baumwolle* aus h. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Küpe in blauviolettten Tönen farbenden *Küpenfarbstoff* übergeht. (F. P. 613 467 vom 26/3. 1926, ausg. 18/11. 1926. D. Prior. 27/3. u. 17/11. 1925.) SCHO.

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Kondensationsprodukten der Benzanthronreihe*. Man behandelt 2-Halogenbenzanthrone oder deren Substitutionsprodd. im Gemisch mit Benzanthron oder dessen in 2-Stellung unsubstituierten Derivv., zweckmäßig in annähernd äquimolekularen Mengen, unter gemäßigten, die Bldg. von Küpenfarbstoffen ausschließenden oder beschränkenden Bedingungen mit alkal. Kondensationsmitteln. — Man gelangt so zum 2,2'-*Dibenzanthronyl* oder dessen *asymm. substituierten Derivv.*, die nach dem Verf. des Hauptpatents nur im Gemisch mit den s. substituierten Derivv., deren Menge überwiegt, gewonnen werden können. Die Rk. verläuft außerdem unter bedeutend milderen Bedingungen als früher. Z. B. wird bei 5° in eine Lsg. oder Suspension von Anilinnatrium in wasserfreiem Anilin ein Gemisch von *Benzanthron* u. *2-Chlorbenzanthron*, F. 204°, im N<sub>2</sub>-Strom eingetragen, wobei die Temp. auf 11° steigt u. das Reaktionsgemisch sich allmählich rotbraun färbt. Man rührt einige Stdn. unter Einleiten von N<sub>2</sub> bei 11—12°, nimmt dann das Gemisch mit verd. HCl auf, filtriert u. extrahiert den Nd. erschöpfend mit Aceton. Das 2,2'-*Dibenzanthronyl* wird durch Krystallisation aus Xylol oder Chlorbenzol gereinigt u. ist mit dem im D. R. P. 407 838; C. 1925. I. 1245 beschriebenen Prod. ident. Die Kondensation läßt sich auch bei 90—95° mit guter Ausbeute ohne gleichzeitige Bldg. von Farbstoff durchführen. — Weitere Beispiele betreffen die Herst. von: *6-Methyl-2,2'-dibenzanthronyl*, aus sd. Xylol gelbe Blättchen, F. gegen 328°, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit roter Farbe l., aus *2-Chlorbenzanthron* u. *6-Methylbenzanthron* in Ggw. von Anilinnatrium bzw. einer Lsg. von KOH in Isopropylalkohol u. Toluol unter Luftausschluß bei 5—8°, — *6-Chlor-2,2'-dibenzanthronyl*, braungelbe Blättchen aus Xylol, F. gegen 312—314°, aus *6-Chlorbenzanthron* u. *2-Chlorbenzanthron*, bzw. aus *2,6-Dichlorbenzanthron* u. *Benzanthron*, in Ggw. von Anilinnatrium oder Anilinkalium bei 0—8° im N<sub>2</sub>-Strom, — *7-Chlor-2,2'-dibenzanthronyl*, F. gegen 305°, aus *2-Chlorbenzanthron* u. *7-Chlorbenzanthron*, — *7,7'-Dichlor-2,2'-dibenzanthronyl*, aus Dichlorbenzol braungelbe Krystalle, F. oberhalb 370°, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit roter Farbe l., aus *2,7-Dichlorbenzanthron*, F. 278°, u. *7-Chlorbenzanthron*, F. 182—184°, in Ggw. von Anilinnatrium im N<sub>2</sub> Strom, — sowie von: *6,6' Dichlor-2,2' dibenzanthronyl*, F. oberhalb 370°, aus *2,6 Dichlorbenzanthron* u. *6-Chlorbenzanthron*. (F. P. 31 959 vom 10/6. 1926, ausg. 27/8. 1927. D. Prior. 15/6. 1925. Zus. zu F. P. 564 944; C. 1924. I. 2641.)

SCHOTTLÄNDER.

**I. G. Farbenindustrie Akt. Ges.**, Frankfurt a. M., *Darstellung von 2,2'-Dibenzanthronyl*. (Schwz. P. 121 974 vom 1/6. 1926, ausg. 1/8. 1927. D. Prior. 15/6. 1925. Zus. zu Schwz. P. 103 888; C. 1925. I. 1245. — vorst. Ref.) SCHOTTLÄNDER.

**Fritz Arndt und Paul Nachtwey**, Breslau, *Verfahren zur Gewinnung von reinem Pyridin aus Pyridinbasengemischen*, dad. gek., daß man aus dem zweckmäßig zuvor an Pyridin angereicherten Pyridinbasengemisch das Pyridin als *Pyridinperchlorat* fällt u. aus diesem, vorzugsweise durch Behandeln mit trockenem, gasförmigem NH<sub>3</sub> u. anschließende Vakuumdest., die freie Base wieder abscheidet. — (Hierzu vgl. auch Ber. Dtsch. chem. Ges. 59. 448; C. 1926. I. 2722.) (D. R. P. 451 956 Kl. 12 p vom 9/8. 1925, ausg. 1/11. 1927.)

SCHOTTLÄNDER.



**Deutsche Gold- & Silber-Scheideanstalt vormals Roessler**, Frankfurt a. M., *Darstellung von 2-Amino-3-nitropyridin-5-sulfonsäure*. Man behandelt 2-Aminopyridin-5-sulfonsäure mit nitrierenden Mitteln. — Hierbei erfolgt in glatter Rk., schon bei 15°, Eintritt einer NO<sub>2</sub>-Gruppe in o-Stellung zu der NH<sub>2</sub>-Gruppe. Das Prod. findet *therapeut.* Verwendung, sowie als Ausgangsstoff zur Herst. anderer *therapeut.* wertvoller Verbb. Z. B. wird in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gel. *2-Aminopyridin-5-sulfonsäure* mit einer Lsg. von rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Eiskühlung u. starkem Rühren behandelt. Beim Eingießen in W. scheidet sich die *2-Amino-3-nitropyridin-5-sulfonsäure* nacheinander in gelbbraunen Nadelchen, dann als gelblichweißer Nd. aus. Beide in k. W. ll. Modifikationen werden aus der Lsg. durch konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wieder gefällt, färben sich beim Erhitzen über 200° braun, bei 260° erfolgt Zers. unter Gasentw. Die Ausbeute beträgt 65% der Theorie u. mehr. (Oe. P. 107 595 vom 20/1. 1926, ausg. 25/10. 1927.) SCHOTTLÄNDER.

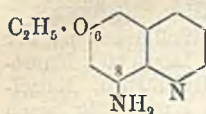
**Hermann Staudinger**, Zürich, Schweiz, *Darstellung aromatischer Ester N-substituierter 4-Oxypiperidine*. Zu dem Ref. nach Schwz. PP. 111 238 u. 115 247 usw.; C. 1927. I. 811 ist folgendes nachzutragen: *Chlorhydrat des Benzoessäureesters des 2,6-Dimethyl-N-phenyläthyl-4-oxypiperidins* Krystalle, F. 189—191°; — *Benzoessäureester des 2,6-Dimethyl-N-benzyl-4-oxypiperidins*, Kp.<sub>0,35</sub> 208—212°. (D. R. P. 451 731 Kl. 12 p vom 11/4. 1924, ausg. 1/11. 1927.) SCHOTTLÄNDER.

**Otto Wagner**, Hamburg-Kl. Borstel, *Verfahren zur Gewinnung von reinem Chinolin aus dem Rohchinolin des Steinkohlenteers*, dad. gek., daß man das Rohchinolin mit CuO oder Cu(OH)<sub>2</sub> erhitzt oder durch das auf erhöhte Temp. erhitzte Rohchinolin bei Ggw. von Cu oder Cu-Verbb. Luft durchleitet, den Cu-haltigen Bodensatz abtrennt u. die in dem so vorbehandelten Rohchinolin noch vorhandenen einwertigen Phenole durch Dest. mit zugesetztem Anilin entfernt. — Hierbei werden die von den Chinolinbasen nur schwer durch Dest. trennbaren Dioxybenzole unter gleichzeitiger Red. des CuO zu metall. Cu zers. Z. B. wird *Rohchinolin* mit 2—5% CuO oder 4—5% feinem Cu-Pulver oder 5—10% Cu-Drehspänen zum Sieden erhitzt u. gleichzeitig durch ein in dem Kesselboden angebrachtes Rohr Luft eingeblasen. Nach 3—4 Stdn. sind sämtliche Dioxybenzole zers. u. etwa vorhandene S-Verbb. oxydiert. Das so behandelte Rohchinolin wird von dem Cu-Katalysator befreit u. enthält nun außer dem Basengemisch nur noch einwertige Phenole u. gegebenenfalls aus den S-Verbb. entstandene, nicht flüchtige u. bei der Dest. nicht störende Sulfate oder Sulfonsäuren. Man setzt dem Rohbasengemisch nunmehr mehr als 20% *Anilin* zu, das auch in Ggw. von Chinolin als stärkere Base mit den einwertigen Phenolen ein aus gleichen Teilen *Anilin* u. Phenol bestehendes Additionsgemisch, Kp.<sub>760</sub> 182—185°, mit Hochsiedepunkt bildet. Der Kp. des Gemisches liegt bei 185°, etwa vorhandenes Naphthalin folgt bei 218°. Der Siedeintervall ist groß genug, so daß keine Verluste an Chinolin eintreten. Das reine Gemisch der Chinolinbasen kann dann sehr leicht getrennt werden. (D. R. P. 451 590 Kl. 12 p vom 31/10. 1925, ausg. 28/10. 1927.) SCHOTTLÄNDER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Werner Schulemann**, Vohwinkel-Hammerstein, **Fritz Mietzsch** und **Fritz Schönhöfer**, Elberfeld), *Darstellung von 6-Alkoxy-8-aminochinolinen*, dad. gek., daß man 8-Nitro- oder 8-Azoderivv. der 6-Alkoxychinoline nach den üblichen Methoden reduziert, bzw. 6-Oxy-8-aminochinolin oder dessen N-Substitutionsprodd. am Hydroxylsauerstoff alkyliert u. gegebenenfalls die so erhaltenen, N-Substituierten Derivv. der 6-Alkoxy-8-aminochinoline in die zugrundeliegende freie Aminoverb. überführt. — Während das 5,N-Acetylamino-8-äthoxychinolin lediglich starke *antipyret.* Eigg. aufweist, üben die 6-Alkoxy-8-aminochinoline außerdem noch eine starke spezif. *abtötende Wrkg.* auf *Blutparasiten* aus. Die Prodd. finden sowohl selbst als *Heilmittel* sowie auch als Zwischenkörper zur Herst. pharmazeut. wertvoller Derivv. Verwendung. Z. B. wird das durch Erhitzen von *1-Amino-2-nitro-4-methoxybenzol* mit H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>, *Glycerin* u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 36° Bé auf 180—190° u. dann während 5 Stdn. auf 160—170° Außentemp. erhältliche *6-Methoxy-8-nitrochinolin*, aus A. fast farblose Krystalle, F. 154°, in konz. HCl gel. u. w. in eine SnCl<sub>2</sub>-Lsg. eingegossen. Nach 1-std. Erhitzen auf 100° gibt man konz. HCl hinzu, saugt nach dem Erkalten das abgeschiedene Sn-Doppelsalz ab, wäscht mit HCl u. zerlegt in üblicher Weise. Das *6-Methoxy-8-aminochinolin*, zähes, hellgelbes, zu einer fast weißen Krystallmasse, F. 41°, erstarrendes Öl, Kp.<sub>1</sub> 137—138°, bildet mit HCl ein orangefarbenes, in k. W. wl., schön krystallisierendes *Hydrochlorid*. An Stelle von SnCl<sub>2</sub> können auch andere Reduktionsmittel, wie Zn oder Fe + CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, elektrolyt. Red. usw. verwendet werden. — Erhitzt man das *6-Oxy-8-aminochinolin*



mit  $HCO_2H$ , so geht es in das *6-Oxy-8-formylaminochinolin* über. Trägt man dieses in eine Lsg. von Na in A. ein, gibt  $C_6H_5 \cdot J$  hinzu, kocht das Gemisch 4 Stdn. unter Rückfluß, saugt vom NaJ ab, dest. den A. ab, löst den Rückstand in Ä., wäscht diesen mehrfach mit NaOH, zuletzt mit W., dest. den Ä. ab u. löst den Rückstand in verd.  $H_2SO_4$ , so erhält man nach 4-6-std. Kochen unter Rückfluß, das *6-Äthoxy-8-aminochinolin* nebenst. Zus., Krystalle, F.  $60^\circ$ , Kp.<sub>1</sub> 144—145°; *Hydrochlorid* mit sehr ähnlichen Eigg. wie die des niederen Homologen. — Das *6-Oxy-8-aminochinolin*, erhältlich durch 8-std. Erhitzen des *6-Methoxyderiv.* mit HBr, D. 1,7 u. Zers. des krystallin. *Hydrobromids* mit  $K_2CO_3$ , F.  $177^\circ$ , oder durch Red. des *6-Oxy-trocholinins*, F. 239—240° unter Zers., das entweder durch Entmethylierung des *6-Methoxyderiv.* mit HBr oder nach der



SKRAUPSchen Synthese aus dem *1-Amino-2-nitro-4-oxylbenzol* gewonnen werden kann, läßt sich in 10%ig. NaOH gel. durch Einw. von *Dimethylsulfat* in das oben beschriebene *6-Methoxy-8-aminochinolin* zurückverwandeln. Bei dem Verf. kann man auch von den *6-Alkoxy-8-azoarylchinolinen* ausgehen u. diese der Red. unterwerfen, oder man alkyliert das *6-Oxy-8-benzylidenaminochinolin* an der OH-Gruppe u. spaltet nachträglich den Benzalrest ab. (D. R. P. 451 730 Kl. 12 p vom 30/4. 1925, ausg. 31/10. 1927. E. P. 275 277 vom 4/2. 1926, ausg. 1/9. 1927. Schwz. P. 121 343 vom 13/4. 1926, ausg. 1/7. 1927. D. Prior. 29/4. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Köln a. Rh., *Darstellung von 6-Alkoxy-8-aminochinolinen.* (E. P. 267 457 vom 7/9. 1925, ausg. 7/4. 1927. — vorst. Ref.) SCHOTTLÄNDER.

José Martínez Roca, *Apuntes de Química Industrial orgánica.* Madrid: F. Villagrasa 1926. (642 S.) 8°. Ptas. 25.—.

## X. Farben; Färberei; Druckerei.

**Walter Taute**, *Der Einfluß des Natriumsilicates auf das Bleichen mit Hypochlorit.* (Forts. u. Schluß zu C. 1927. II. 2521.) Durch Zusatz einer geringen Menge  $Na_2SiO_3$  zu Hypochloritlsg. wird die Bleichwrg. erhöht,  $Na_2SiO_3$  schützt die Baumwolle vor der schädigenden Einw. von Hypochlorit. Der Aschegeh. der behandelten Stoffe steigt rasch. Die Verbesserung der Farbe beruht weniger auf der Ablagerung von  $SiO_2$  als auf der Bleichung der Cellulose. Die abgelagerte  $SiO_2$  schädigt das Gewebe nicht, auch nicht bei Hitze u. Druck. (Rev. gén. Matières colorantes, Teinture etc. 1927. 320—21.) SÜVERN.

**Karl Volz**, *Netzmittel.* Netzverss. mit Baumwollgarn u. *Avirol KM extra* der Chem. Fabrik H. TH. BÖHME A.-G., Chemnitz, *Diffusil* u. *Diffusil N* von A. TH. BÖHME, Chem. Fabrik, Dresden-N., *Flerhenol* u. *Flerhenol M superior* der Farb- u. Gerbstoffwerke CARL FLESCHE jr., Frankfurt a. M., *Geneucol* der Fa. A. TH. BÖHME, Chem. Fabrik, Dresden-N., *Leonil SB*, *Nekal A* u. *Nekal BX trocken* der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M., *Neomerpin neu* der Chem. Fabrik POTT u. Co., Dresden-N., *Novocarnit E* der Chem. Fabrik H. TH. BÖHME, Chemnitz, *Novo-Neopol* u. *Prästabitol* der Chem. Fabrik STOCKHAUSEN u. Co., Krefeld, *Oranit* der Chem. Fabrik Milch A.-G., Berlin-Oranienburg, aus dem Handel bezogenen 50%ig. Türkischrotöl u. mit *Universalseifenöl* von Dr. EBERLE, Stuttgart, werden beschrieben. (Ztschr. ges. Textilind. 30 [1927]. 714—16. 731—33.) SÜVERN.

**Friedr. Höchtlen**, *Die Untersuchungen von Textilhilfsmitteln.* Widerspruch gegen E. HUTTENLOCHER (Melliands Textilber. 8. 538; C. 1927. II. 1204). Die  $MgSO_4$ - u.  $Na_2SO_4$ -Beständigkeit u. die Beständigkeit gegen Mercerisierlauge wurde an verschiedenen Prästabitölen der Chem. Fabrik STOCKHAUSEN u. Cie., Krefeld, geprüft, auch die Abnahme der Netzfähigkeit wurde untersucht. Gegen die gebräuchlichen Arbeitsflotten sind die Prästabitöle sehr widerstandsfähig. (Melliands Textilber. 8 [1927], 941.) SÜVERN.

**M. Nopitsch**, *Studien über Schlichten und Entschlichten.* II. *Wirken die modernen enzymatischen Entschlichtungsmittel faserschädigend?* (Forts. zu Melliands Textilber. 8. 719; C. 1927. II. 1902.) Bei der Behandlung mit 10-facher Enzympräparatmenge lagen die Festigkeitszahlen des Schusses nirgends viel niedriger als bei der Behandlung mit einfacher Menge, im Gegenteil wurden häufig geringe Festigkeits-



zunahmen beobachtet. Ein Beweis für die Existenz eines cellulohydrolysierenden Enzyms in den diastat. Präparaten konnte nicht erbracht werden, diese wirken nur auf die Begleitstoffe in der Baumwolle. (Melliands Textilber. 8 [1927]. 799—800. 878—79. 958—59. 1034—36.) SÜVERN.

**Walter Kosche**, *Fehlerquellen in der Baumwollveredlungsindustrie*. Beim Abkochen, Bleichen, Entschlichten, Mercerisieren, Färben u. Appretieren zu beachtende Maßregeln sind besprochen. (Melliands Textilber. 8 [1927]. 949—51.) SÜVERN.

—a—, *Das Färben von Kunstseide im Apparat*. In einem Wollfarbapp., der mit Flottenüberlauf u. Propeller ohne jede Farbgutpressung arbeitet, lassen sich Kunstseidesträhne im Packsystem mit Direktfarbstoffen egal u. einwandfrei färben. Einzelheiten über das Arbeiten werden mitgeteilt. Auch Strümpfe aus Kunstseide lassen sich so färben. Ungleich sich färbende Kunstseide fällt bei Verwendung mit Indanthrenfarbstoffen vielfach echter aus als beim Färben mit Direktfarbstoffen. Weiter wird empfohlen, direkt kochend einzugehen u. für volle, tiefe Färbungen von Anfang an mit einem hohen Salzzusatz zu arbeiten. (Ztschr. ges. Textilind. 30 [1927]. 751—52.) SÜ.

**E. O. Rasser**, *Färbung von Leder, Horn und ähnlichen Stoffen*. Vf. beschreibt die Herst. verschiedener Farbtöne auf Leder, Horn, Kunstmassen usw. mit Teerfarbstoffen, natürlichen Farben u. gefärbten Stoffen, die auf dem Leder, Horn usw. durch Umsetzung verschiedener Stoffe erzeugt werden. Weiter wird die Kuppelung von Diazoverbb. mit substantiven Farbstoffen auf Leder angeführt. (Collegium 1927. 439—41.) STATHER.

**Heinrich Bestehorn**, *Über alte und neue Mennige*. Die Arbeiten über Herst. der Krystallmennige, der hochdispersen u. der Orangemennige, über Rostschutz durch Menniganstriche, die Vorgänge beim Trocknen, Teilchengröße u. Bindemittelverbrauch, Sekundärteilchen u. die Einww. zwischen Mennige u. den Bestandteilen des Leinöls, Schütt- u. Absitzvol. der Mennige sind besprochen. (Farbe u. Lack 1927. 542—46. 553. 565—68. 578—81.) SÜVERN.

—, *Neue Farbstoffe*. Die *Établissements Kuhlmann* bringen im Solanthronblau NRS einen neuen Farbstoff für Baumwolle u. andere pflanzliche Fasern sowie Kunstseide in Pulver- u. Pastenform in den Handel, der auch im Druck besonders für Hemdenstoffe verwendbar ist. Brillantsäureflavin N 5 J derselben Firma färbt Wolle lebhaft grünlichgelb u. zieht auch auf unbeschwerte u. beschwerte Seide. Durch Rongeol NC extra wird es nicht geätzt. Ätzbares Mousselinblau N derselben Firma ist durch Rongeol sowie durch Zn-Staub ätzbar u. dient wie das ältere ätzbare Mousselinblau N zur Herst. von Ätzartikeln auf Wolle, Plüsch, Filzen, Kaschmir u. a. m. (Rev. gén. Matières colorantes, Teinture etc. 1927. 392—93.) SÜ.

**L. Blangey**, *Die Entwicklung der Lackfarbstoffe*. Zum 65. Geburtstag von Paul Julius. Mit der Erfindung des Litholrot R (Kombination von diazotierter 2-Naphthylamin-1-sulfosäure mit  $\beta$ -Naphthol) 1899 durch JULIUS setzte eine lebhaft Tätigkeit in der Herst. echter, auch in organ. Lösungsm. unl. Pigmentfarben ein, deren wichtigste Ergebnisse geschildert werden. (Ztschr. angew. Chem. 40 [1927]. 1127—30. Zürich.) SÜVERN.

**Hans Wolff**, *Pigment und Öl*. (Vgl. C. 1927. II. 1203.) Das von KLUMPP gefundene Porenvolumen ist nicht das kleinste mögliche, infolgedessen ist es auch keine Konstante eines Pigmentes. Deshalb entspricht auch das Ölvolumen nicht dem Porenvolumen der dichtesten Packung, sondern ist erheblich größer. (Farben-Ztg. 32 [1925]. 2653—54. Berlin.) BRAUNS.

**A. Pamfilow** und **A. Blagonrawowa**, *Über die Abtrennung des Öls in gerinem Farbstoff*. Zur Best. des Ölgehalts einer Ölfarbe wird die Probe mit einem Lösungsm. zentrifugiert oder in einem Extraktionsapp. ausgeschöpft. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyslennosti] 4 [1927]. 230—32. Iwanowo-Wosnessensk, Polytechn. Inst.) BIKERMAN.

**Stanley B. Freiberg**, Cincinnati, Ohio, *Mehrfarbenruck*. Man bedruckt mit den einzelnen Farben nach dem Offsetdruckverf. u. überzieht dann mit einem farblosen durchsichtigen Lack. (A. P. 1 626 522 vom 9/1. 1926, ausg. 26/4. 1927.) FR.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Entschlichten von Faserstoffen*. Man setzt den Entschlichtungsbädern arom. Sulfonsäuren zu, die durch Alkyl substituiert sind, wie *Propyl-, Butyl-, Butyl-naphthalinsulfonsäure, Benzylsulfanilsäure* oder ihre Salze oder ihre Kondensationsprodd. mit Formaldehyd zu; hierdurch wird das Ein-



dringen der Bäder in die Faser erleichtert u. die Wrkg. beschleunigt. (E. P. 274 795 vom 18/1. 1926, ausg. 18/8. 1927.) FRANZ.

**G. Zimmerli (Fabrique de Produits Chimiques)**, Schweiz, *Flüssiges Überzugsmittel für aufzuspulende Fäden*. Man löst Paraffin- oder Vaselineöl o. dgl. in Hexalin, Methylhexalin, Tetralin, Decalin, Hydroterpin usw. (F. P. 628 219 vom 29/1. 1927, ausg. 20/10. 1927. Schwz. Prior. 20/9. 1926.) KAUSCH.

**Melkon Kebabdjian**, Frankreich, *Malereien auf Seide*. Man verwendet eine Mischung aus Kollodiumlsg. mit nicht zu schnell trocknenden Ölen (z. B. Harzöl) u. Farbstoffen. (F. P. 628 220 vom 29/1. 1927, ausg. 20/10. 1927.) THIEL.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Max Kunz**, Mannheim und **Rudolf Stroh**, Ludwigshafen a. Rh.), *Erzeugung echter Färbungen und Drucke auf der tierischen oder pflanzlichen Faser*, dad. gek., daß man die aus Oxyanthrachinonderivv., die eine oder mehrere Nitro-, aber keine Sulfogruppen enthalten, durch Erwärmen mit Chromverb. herstellbaren organischen Chromverb., zweckmäßig aus saurem Bade, färbt oder sie in bekannter Weise aufdruckt u. gegebenenfalls durch Dämpfen oder Alkalibehandlung fixiert. — Die durch Erhitzen von *Dinitrohexaoxyanthrachinon* mit *Trichromihexamatodihydroxiformiat* erhaltliche Chromkomplexverb. liefert echte blauschwarze Drucke. (D. R. P. 450 976 Kl. 8m vom 22/8. 1924, ausg. 18/10. 1927.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hugo Strauch**, Uerdingen, Niederrh.), *Herstellung echter Färbungen auf Wolle*, darin bestehend, daß man mit den aus 1 Mol. einer Diazonaphtholmonosulfosäure, welche die Hydroxyl- u. die Diazogruppe in verschiedenen Kernen enthält, durch Kuppeln mit 1 Mol. Resorcin gewonnen Monoazofarbstoffen färbt u. die Färbungen nachchromiert. — Man färbt mit dem Farbstoff aus diazotierter 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure u. Resorcin u. chromiert dann, man erhält potting-, walk-, koch- u. lichtechte Färbungen; an Stelle der 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure kann man auch die 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure verwenden (D. R. P. 451 048 Kl. 8m vom 11/12. 1924, ausg. 19/10. 1927.) FR.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Winterhalder**, Bombay), *Erzeugung von Mischtönen auf Seide*. (D. R. P. 452 386 Kl. 8m vom 22/12. 1925, ausg. 9/11. 1927. Zus. zu D. R. P. 442 607; C. 1927. I. 3140. — C. 1927. II. 331 [E. P. 263 088].) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Färben von Celluloseestern*. Man färbt mit Azofarbstoffen, die eine Dioxydialkyaminogruppe enthalten. Man erhält die Farbstoffe durch Vereinigen von Diazoverbb. mit einem N-Dioxydialkylderiv. eines aromat. Amines. Der Monoazofarbstoff aus diazotiertem p-Nitranilin u. *Dioxydiäthylanilin* färbt Celluloseacetatseide gelbrot, der Farbstoff aus diazotiertem 3,4,5-Trichloranilin u. *Dioxydiäthylanilin* färbt orange, der aus p-Nitroanilin u. *Dioxydiäthyl-m-toluidin* gelbrot u. der aus 2,4-Dinitranilin u. *Dioxydiäthyl-m-toluidin* blautichigbordeaux. Die Färbungen sind wasch- u. lichtecht. (E. P. 274 823 vom 24/5. 1927, Auszug veröff. 14/9. 1927. Prior. 24/7. 1926.) FRANZ.

**British Dyestuffs Corp. Ltd.**, **James Baddiley**, **Percy Chorley** und **Carlton Butler**, Blackley, Manchester, *Farben von Kunstseide aus regenerierter Cellulose, wie Viscoseseide*. Man verwendet zum Färben sekundäre Disazofarbstoffe, die man durch Vereinigen der Diazoverbb. der Aminosalicylsäure oder ihrer Homologen mit einer Mittelkomponente, Weiterdiazotieren u. Kuppeln mit 1,8-Dioxy-naphthalinsulfosäuren oder 1,8-Aminonaphtholsulfosäuren oder ihren N-Substitutionsprod. erhalten kann. Die Farbstoffe färben Viscosekunstseide in blauen, grünen oder schwarzen sehr gleichmäßigen Tönen an. Als Anfangskomponente kann man 3- oder 5-Aminosalicylsäure oder ihr technisches Gemisch verwenden, als Mittelkomponenten verwendet man 1-Naphthylamin, m-Amino-p-kresolmethyläther, 1-Amino-2-naphtholäthyläther oder ihre Sulfosäuren, als Endkomponenten die 1,8-Aminonaphthol-3,6- oder -2,4-disulfosäure, 1-Acetylamin-8-naphthol-3,6-disulfosäure, 1,8-Dioxy-naphthalin-4-mono- oder 3,6-disulfosäure. Die 3-Amino-5-methylsalicylsäure erhält man durch Nitrieren u. Reduzieren der p-Kresotinsäure oder durch Red. der p-Sulfobenzolazo-p-kresotinsäure. (E. P. 276 450 vom 4/6. 1926, ausg. 22/9. 1927.) FRANZ.

**British Celanese Ltd.**, London, **George Holland Ellis** und **Ralph James Mann**, Spondon b. Derby, *Erzeugung von Mustern auf Geweben aus Celluloseacetatseide oder diese enthaltende Gewebe*. Man bedruckt die Celluloseacetatseide mit Stoffen, die beim Behandeln mit mattierend wirkenden Mitteln entweder die bedruckten Stellen schützen oder das Mattwerden begünstigen. Man verwendet z. B. ein- oder mehrbas. Carbon-



säuren der aliph. Reihe oder ihre Substitutionsprodd., wie Halogen-, Amino- oder Oxyderiv., wie Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Chloressig-, Aminoessig-, Glykol-, Milch-, Citronen- oder Bernsteinsäure. Man bedruckt das Celluloseacetatseidengewebe mit einer Druckfarbe aus Bernsteinsäure, Weizenstärkeverdükung, ricinusölsulfosaurem Na oder Türkischrotöl; nach dem Bedrucken wird getrocknet, 5 Min. mit feuchtem Dampf gedämpft, gespült, geseift, getrocknet u. wie üblich fertiggestellt, die bedruckten Stellen sind matt geworden, während die unbedruckten Stellen ihren Glanz nahezu unverändert behalten haben; ähnliche Wrkgg. erhält man bei Verwendung von Citronensäure. Bedruckt man das Gewebe mit verdickter Essigsäure u. dämpft, so behalten die bedruckten Stellen ihren Glanz, während die unbedruckten matt werden. (E. P. 277 414 vom 15/6. 1926, ausg. 13/10. 1927.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Arthur Zitscher und Franz Muris, Offenbach a. M.), *Herstellung echter Drucke*, darin bestehend, daß man hier an Stelle der Sulfnitrosaminsäuren von Aminoazokörpern ganz allgemein die Sulfnitrosaminsäuren solcher Arylamine, welche substitutiven Charakter besitzen, verwendet. — Man verwendet z. B. Dehydrothiotoluidinsulfaminsäure, m,m'-Dichlorbenzidinsulfaminsäure. Die Sulfnitrosaminsäuren können in Substanz angewandt oder erst auf der Faser aus den entsprechenden Sulfaminsäuren u. Alkalinitrit gebildet werden. (D. R. P. 451 903 Kl. 8n vom 20/11. 1925, ausg. 31/10. 1927. Zus. zu D. R. P. 433 276; C. 1926. II. 2227.) FRANZ.

**Josef Horn**, Dresden, *Biegsame, harte Druckplatten zur Herstellung von lithographischen Farbendruckern*, dad. gek., daß auf diesen Druckplatten nur auf den Druckbildstellen eine weiche, elastische Schicht aufgebracht ist, während die leeren Stellen der harten Druckbildplatte freiliegen, die farbeabstoßend zugerichtet sind; 2. daß die Druckbildstellen in die harte Druckplatte vorher tief eingeztzt u. in diese Vertiefungen die weichen elastischen hineingebracht sind. — Die weiche elastische Schicht kann gut in die Poren des rauhen Papiers eindringen, da die Leerstellen, die farbeabstoßend zugerichtet sind, die Farbe nicht annehmen, kann der Farbendruck nicht verschmiert werden. (D. R. P. 452 930 Kl. 15l vom 23/5. 1925, ausg. 23/11. 1927.) FR.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Farbstoffe*. Sauro organ. Farbstoffe werden mit organ. Basen, Dicyclohexylamin, Guanidinen, trisubstituierten Melaminen u. Diäthyl- $\beta$ -naphthylamin, vereinigt, mit denen sie in W. wl. oder unl. Salze bilden. Die üblichen Träger, Al(OH)<sub>3</sub>, Schwerspat, Blancfixe o. dgl., werden bei der Herst. oder den fertigen Salzen beigefügt. Zu Druckzwecken werden die in vielen organ. Fl. l. Salze mit den bekannten Verdickungsmitteln, für andere Zwecke gegebenenfalls mit Leinöl oder wss. Bindemitteln gemischt. (E. P. 277 371 vom 12/9. 1927, Auszug veröff. 9/11. 1927. Prior. 11/9. 1926.) KÜHLING.

**Grasselli Dyestuff Corp.**, New York, übert. von: Hermann Wagner, Soden a. Ts., Deutschland, *Herstellung von Azofarbstoffen*. Man vereinigt die Diazoverbb. von Azofarbstoffen, die eine freie Hydroxyl- aber keine Sulfo-Gruppe enthalten, mit einem Arylid der 2,3-Oxynaphthoesäure. Die Kupplung der diazotierten Amino- oder Diaminoazofarbstoffe mit den 2,3-Oxynaphthoesäurearyliden kann in Substanz, auf der Faser oder in Ggw. eines Substrates erfolgen. Der Monoazofarbstoff aus p-Phenylendiamin u.  $\beta$ -Naphthol wird diazotiert u. mit dem 5-Chlor-1-methyl-2-anilid der 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure gekuppelt, gegebenenfalls in Ggw. eines Substrates. Man vereinigt die Tetrazoverb. des Diaminoazofarbstoffes aus diazotiertem p-Phenylendiamin u. 1-Aminobenzol-2-carbonsäure mit 2,3-Oxynaphthoesäurearyliden. Man tränkt Baumwolle mit einer Lsg. des 2-Naphthalids der 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure u. entwickelt mit der Diazoverb. des Aminomonoazofarbstoffes aus diazotiertem p-Phenylendiamin u. 2-Oxynaphthalin, man erhält schwarze Färbungen, deren Echtheiten durch Nachbehandeln mit Cu-Salzen verbessert werden. (A. P. 1 635 594 vom 22/12. 1925, ausg. 12/7. 1927. D. Prior. 11/6. 1923.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Azofarbstoffen zum Färben von Celluloseestern*. Man kondensiert Monoaminoazofarbstoffe mit aromat. Nitroverbb. mit mindestens einem austauschbaren Halogenatom u. wenigstens einer Sulfo- oder Carboxylgruppe. Die Farbstoffe sind in W. l. u. färben Wolle; die Farbstoffe, die nicht mehr als eine Sulfo-Gruppe enthalten, eignen sich auch zum Färben von Celluloseestern u. -äthern. Bei der Kondensation von p-Aminoazobenzol mit dem K-Salz der 1-Chlor-2,6-dinitrobenzol-4-sulfosäure erhält man einen Farbstoff, rötlich-gelbe Krystalle, der Celluloseacetat färbt. p-Aminoazobenzolsulfosäure gibt mit dem K-Salz der 1-Chlor-2,6-dinitrobenzol-4-sulfosäure einen Wollfarbstoff. Bei der Kon-

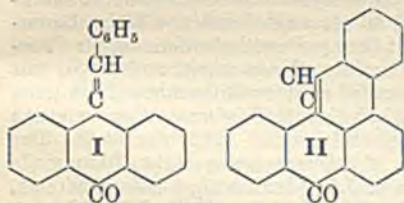


densation von Aminoazobenzol mit 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfonsäure unter Druck entsteht ein Wolle u. Celluloseacetatseide gelb färbender Farbstoff; der durch Kondensation von 1-Chlor-2,6-dinitrobenzol-4-carbonsäure mit Aminoazobenzol erhaltliche Azofarbstoff färbt Wolle rötlichgelb, Celluloseacetat goldgelb. (E. P. 276 372 vom 22/8. 1927, Auszug veröff. 19/10. 1927. Prior. 21/8. 1926.) FRANZ.

**National Aniline & Chemical Co., Inc.**, übert. von: James P. Penny, Buffalo, New York, *Disazofarbstoffe*. Man vereinigt diazotierte  $\beta$ -Naphthylamindisulfonsäure mit einem weiterdiazotierbaren primären arom. Amin mit freier p-Stellung, diazotiert die so erhaltenen Aminoazoverbb. u. koppelt mit einer arom. o-Oxycarbonsäure der Benzolreihe. Die Färbungen der Farbstoffe auf Wolle sind gelb bis orange, sie können nachchromiert werden u. werden dann licht-, wasch- u. walkecht rotorange bis braun, man kann auch mit Chrom gebeizte Wolle färben; in Mischung mit Chromsalzen kann man die Farbstoffe im Chromdruck auf Baumwolle verwenden. Man vereinigt diazotierte 2-Naphthylamin-6,8-disulfonsäure in saurer Lsg. mit der N-Methyl- $\omega$ -sulfonsäure des Anilins, nach dem Diazotieren koppelt man in alkal. Lsg. mit Salicylsäure. An Stelle der 2-Naphthylamin-6,8-disulfonsäure kann man auch die -5,7-3,6-disulfonsäure verwenden. (A. P. 1 647 145 vom 26/9. 1924, ausg. 1/11. 1927.) FR.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Diazopreparat aus Azofarbstoffen*. Man vermischt einen Azofarbstoff, der wenigstens eine primäre Aminogruppe enthält, wie Aminoazobenzol, p,p'-Diaminoazobenzol, 4,4'-Diaminobenzolazonaphthalin, mit Nitrit, wasserfreie Oxalsäure u. einem Salz der Schwefelsäure, wie Natriumbisulfat oder Natriumpyrosulfat; beim Lösen in W. entsteht die Diazo-verb. des Aminoazofarbstoffes. (Schwz. P. 122 036 vom 19/3. 1926, ausg. 16/8. 1927.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: R. E. Schmidt und Berthold Stein, Eiberfeld), *Darstellung eines Anthrachinonderivats*, dad. gek., daß man Benzylidenanthron mit Kondensationsmitteln, wie  $AlCl_3$ , auf etwa 100—200° erhitzt. — Hierbei erfolgt keine Aufspaltung, sondern eine weitere Kondensation



des Benzylidenanthrons (I), wahrscheinlich unter Bldg. eines Deriv. des Benzanthrone (II.). Z. B. trägt man in eine schm. Mischung von NaCl u. wasserfreiem  $AlCl_3$  bei 100—110° unter Rühren I. ein, erhitzt dann kurze Zeit auf 120—130° bis I. völlig verschwunden ist u. kocht die Schmelze mit verd. HCl aus, wobei ein braunes, schnell fest werdendes Harz zurückbleibt. Oder ein inniges Gemenge von feingepulvortem I. u. wasserfreiem  $AlCl_3$  wird auf 120—150° erhitzt u. wie vorher das Reaktionsprod. aufgearbeitet. Die Verb. II., aus Pyridin gelbe Nadeln, F. über 300°, in Pyridin u. Chlorbenzol mit gelber Farbe l., in konz.  $H_2SO_4$  bläulichrot mit gelber Fluoreszenz l., beim Erhitzen dieser Lsg. auf 150—160° schlägt die Farbe unter Verstärkung der gelben Fluoreszenz nach orangerot um, ist ein wertvoller Ausgangsstoff zur Darst. von Anthrachinonfarbstoffen. (D. R. P. 451 907 Kl. 12 o vom 19/12. 1924, ausg. 1/11. 1927.) SCHOTTLÄNDER.

Felice Bensa, Genua, *Darstellung von Küpenfarbstoffen*. (D. R. P. 450 821 Kl. 22e vom 10/4. 1925, ausg. 26/10. 1927. Oc. Prior. 10/4. 1924. — C. 1926. I. 245.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Karl Zahn, Höchst a. M.), *Darstellung schwefelhaltiger indigoide Küpenfarbstoffe*. (D. R. P. 450 852 Kl. 22e vom 10/2. 1923, ausg. 19/10. 1927. — C. 1925. I. 1020 [E. P. 222094].) FRANZ.

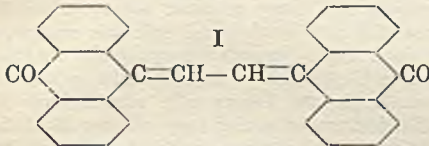
**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung von Küpenfarbstoffen*. (D. R. P. 451 720 Kl. 22e vom 6/5. 1924, ausg. 31/10. 1927. Schwz. Prior. 28/6. 1923. — C. 1925. I. 1658.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Hydroarylaminoanthrachinonderivate*. Man führt die Reste hydroaromat. Amine in den Anthrachinonkern ein. Die Sulfosäuren färben Wolle aus saurem Bade in klaren blauen Tönen, die lichtechter sind als die der entsprechenden Alkylaminanthrachinonsulfosäuren. Man kondensiert 1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäure mit Hexahydroanilin oder Hexahydro-*o*-toluidin in Ggw. von Soda,  $CuSO_4$  u. A. oder Pyridin. Man kondensiert Leuko-1,4-dioxyanthrachinon mit *o*-Aminocyclohexanol u. behandelt das entstandene 1,4-Di-*o*-



oxyhexahydroanilidoanthrachinon zur Überführung in den Dischwefelsäureester mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Man kondensiert 1-Methoxy-4-p-toluidioanthrachinon mit Hexahydroanilin in Ggw. von Pyridin unter Druck u. sulfoniert im Toluidinrest. (E. P. 276 408 vom 13/5. 1926, ausg. 22/9. 1927.) FRANZ.

**Grasselli Dyestuff Corp.**, New York, V. St. A., übert. von: **Robert Berliner, Berthold Stein und Willy Trautner**, Elberfeld, Deutschland, *Glyoxalanthrachinon-küpenfarbstoffe*. Man kondensiert Anthronverbb. mit Glyoxalverbb., zweckmäßig in Ggw. von Säuren. Die Farbstoffe färben Baumwolle aus der Küpe in gelben Tönen an.



Bei der Kondensation von Anthron mit Glyoxalsulfat in Eg. entsteht *Glyoxaldianthrachinon* (I), orangefarbene Nadeln aus einem Gemisch von Nitrobenzol u. Eg.  $\alpha$ -Chloranthron gibt mit Glyoxal *Glyoxal-di- $\alpha$ -chloranthrachinon*, bräunliche Kristalle.

der Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe in klaren u. lebhaften gelben Tönen. (A. P. 1 646 782 vom 16/9. 1926, ausg. 25/10. 1927. D. Prior. 30/10. 1925.) FRANZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung von Küpenfarbstoffen*. Man kondensiert Dimethyl-3-oxythionaphthene mit cyclischen Diketonen oder ihren Anilen oder den entsprechenden Chloriden; die so erhaltenen Farbstoffe können erforderlichenfalls noch halogeniert werden. *4,6-Dimethyl-3-oxythionaphthen*, erhältlich aus der Xylidinsulfosäure NH<sub>2</sub>:CH<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>:SO<sub>3</sub>H = 1:2:4:6) gibt mit Isatin- $\alpha$ -anilid einen Küpenfarbstoff, der Baumwolle echt heliotrop färbt; mit *5,7-Dibromisatin- $\alpha$ -chlorid* erhält man einen Baumwolle violett färbenden Küpenfarbstoff. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man, wenn man *5,7-Dibromisatin- $\alpha$ -chlorid* mit *5,7-Dimethyl-3-oxythionaphthen*, erhältlich aus dem Xylidin NH<sub>2</sub>:CH<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub> = 1:2:4) kondensiert. Der Farbstoff aus *4,6-Dimethyl-3-oxythionaphthen* u. 7-Chlorisatin färbt Baumwolle rotorange; durch Bromieren erhält man hieraus einen bläulich rosa färbenden Küpenfarbstoff. Der Farbstoff aus *4,7-Dimethyl-3-oxythionaphthen*, darstellbar aus dem Xylidin (NH<sub>2</sub>:CH<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub> = 1:2:5) u. *Acenaphthenchinon* färbt Baumwolle rot. *4,6-Dimethyl-3-oxythionaphthen* gibt mit dem *p-Dimethylaminoanil* des *Thionaphthenchinons* einen bläulich rosa, mit *Acenaphthenchinon* einen rotorange, mit *5,7-Dibromisatin* einen scharlachrot, mit  $\alpha$ -Isatinanilid u. darauffolgendem Bromieren einen violett, mit dem *p-Dimethylaminoanil* des  $\beta$ , $\beta$ -*Naphthothiofuran-1,2-dions* einen grau, durch nachfolgende Bromierung einen violettfärbenden Küpenfarbstoff. Der Farbstoff aus *5,7-Dimethyl-3-oxythionaphthen* u. *5,7-Dibromisatin* färbt Baumwolle bordeaux, der aus *4,7-Dimethyl-3-oxythionaphthen* u. *5,7-Dibromisatin- $\alpha$ -chlorid* violett, mit *Isatin- $\alpha$ -anilid* graublau, mit  $\beta$ -*Naphthisatin- $\alpha$ -chlorid* grau. (F. P. 623 642 vom 25/10. 1926, ausg. 28/6. 1927. Schwz. Prior. 31/10. 1925.) FRANZ.

**Naugatuck Chemical Co.**, Naugatuck, Connecticut, übert. von: **Iwan Ostromislensky**, New York, *Herstellung von gefärbten Polymerisationsprodukten aus Styrol und seinen Homologen*. Man vermischt das unpolymerisierte Styrol mit Farbstoffen, die in Styrol u. seinen Polymerisationsprodd. l. sind, oder man polymerisiert Lsgg. von Farbstoffen in Styrol. Man erhält glasklare gefärbte Polymerisationsprodd. Man gibt zu einer bei 0° gesättigten Lsg. von o-Methoxybenzoesäure in Styrol 30% Styrol, zu dieser Mischung gibt man allmählich eine gesättigte Lsg. von Dianilidodiphenylfluorindin in Styrol u. erwärmt 18 Stdn. auf 140°, das erhaltene glasähnliche Prod. ist rosa. Triphenodioxazin liefert ein bernsteingelbes, grün fluoreszierendes Prod.; Naphthanthrachinon gibt ein goldgelbes, Decacyclen ein gelbes, grün fluoreszierendes, Cinnamylidenfluoren ein braunes, Mesanthramin ein gelbes, grün fluoreszierendes, Diaminodianthranil ein gelbes grün fluoreszierendes Prod. Indigo- u. Thioindigo-farbstoffe werden beim Erhitzen mit Styrol in ihre Leukoverbb. übergeführt, die lebhaft grün fluoreszierende Prodd. liefern. (A. P. 1 627 195 vom 29/1. 1925, ausg. 3/5. 1927.) FRANZ.

**National Aniline & Chemical Co., Inc.**, New York, übert. von: **G. Henry Wenker**, Hamburg, New York, *Baumwollgelb G enthaltende Farbstoffmischungen*. Baumwollgelb G, erhältlich durch Einw. von COCl<sub>2</sub> auf *4-Oxy-3-carboxy-4'-aminoazobenzol* in Ggw. von Alkalien, wird in Form der freien Säure mit Alkaliverbb., wie Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> u. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder NaCl oder Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vermischt; den Mischungen kann man noch Dispersionsmittel, wie Glucose usw. zusetzen. Die erhaltenen Mischungen sind in W. leicht löslich. (A. P. 1 647 162 vom 6/11. 1925, ausg. 1/11. 1927.) FRANZ.



**Heinrich Hempel** und **Erich Murnseer**, Deutschland, *Grundstoffe für feuer- und säurebeständige Anstriche*. Fe u. Stahl werden in einem Gemisch von HCl u. HNO<sub>3</sub> gel., die Lsg. von Säure befreit; die sich nach 8—10tägigem Stehen bildende Paste wird langsam entwässert, dann zerkleinert u. in W. gebracht. Hierauf wird das W. verdampft u. diese Behandlung wiederholt. Sodann wird die M. vollkommen entwässert u. gegläht. Es ergibt sich ein Prod. von brauner Färbung mit hellbordeauxrotem Ton. (F. P. 628 543 vom 4/2. 1927, ausg. 25/10. 1927.) KAUSCH.

José Martínez Roca, Apuntes de Tintorería. Madrid: F. Villagrasa 1927. (501 S.) 8°. Ptas. 19.—.

#### XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

**George H. Gibson**, *Die Wirksamkeit von Zentrifugalpumpen*. Theoret. u. betriebstechn. Betrachtung. (Sugar 29 [1927]. 364—65.) RÜHLE.

—, *Zuckerstaubsammlung*. Es wird an Hand dreier Abbildungen eine neue Art hochwirksamer Staubsammler besprochen. (Sugar 29 [1927]. 392—94.) RÜHLE.

**Karl Kollmann**, *Die Saftreinigung unter besonderer Berücksichtigung der für die Praxis wichtigen physikalischen Vorgänge*. Erwiderung zu den Ausführungen von B. Block. Betriebstechn. Erörterung der Einw. von Temp. oder D. hierauf; saure Diffusionsarbeit verspricht für die Saftreinigung den größeren Erfolg. (Ztrbl. Zuckerind. 35 [1927]. 1257.) RÜHLE.

**A. H. W. Aten**, **P. J. H. van Ginneken** und **E. Verwey**, *Die Saturation von Zucker-Kalklösungen*. II. (I. vgl. C. 1927. I. 2018.) Leitet man in eine Lsg., die 0,35-mol. an Rohrzucker (S) u. 0,1-n. an CaO ist, steigende Mengen CO<sub>2</sub> ein, so entsteht entweder kein Nd. oder bei Anwendung größerer Mengen CO<sub>2</sub> ein bas. Nd. der neben CaCO<sub>3</sub> auch Ca(OH)<sub>2</sub> enthält. Dabei macht es keinen Unterschied, ob der Nd. sofort nach der Behandlung mit CO<sub>2</sub> abfiltriert wird, oder mit der Mutterlauge über Nacht sich selbst überlassen bleibt. — Anders liegen die Verhältnisse, wenn der Nd. mit der Mutterlauge geschüttelt wird. Der bas. Nd. ist bei Zimmertemp. nicht stabil u. lagert sich unter diesen Bedingungen in CaCO<sub>3</sub> um. Werden Lsgg. von 0,35-mol. S + 1,0-n. CaO mit CO<sub>2</sub> behandelt, u. sofort geschüttelt, so entsteht als Bodenkörper lediglich CaCO<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, während bei unvollständiger Sättigung noch CaCO<sub>3</sub> gelöst bleibt. In den Fällen, in denen sich der bas. Bodenkörper ausscheidet, ist das Filtrat weniger alkal., in den anderen stärker alkal., als wenn die gesamte, der eingeleiteten CO<sub>2</sub> entsprechende Menge CaCO<sub>3</sub> sofort ausgeschieden würde. Man erhält also je nach der Vorbehandlung für eine Lsg. von bestimmten Saturationsgrad ganz verschiedene Titrationswerte. Verfolgt man die Abhängigkeit der Alkalität einer solchen Lsg. in ihrer Abhängigkeit von der Schütteldauer, so ergibt sich folgendes Bild: Sie erreicht schnell ein Minimum, steigt dann fast eben so steil an bis zu einem Maximum u. erreicht ganz allmählich den konstanten Endwert, dem die Abscheidung des gesamten CaCO<sub>3</sub> entspricht. Die Lage des Minimums ist für die verschiedenen Saturationsgrade nahezu ident., während das Maximum um so höher liegt, je weniger CO<sub>2</sub> eingeleitet worden ist. — Je weniger CaO die Lsgg. enthalten, um so näher rücken die Alkalitätswerte denjenigen Zahlen, die bei vollständiger Abscheidung des CaCO<sub>3</sub> zu erwarten sind. — Bei höherem S-Geh. genügt eine geringere Menge CO<sub>2</sub>, um den bas. Nd. hervorzurufen. Wenn man stärkere Zuckerkalklsgg. saturiert, z. B. 0,7 Mol. S + 1,7-n. CaO, so tritt eine weitere Komplikation ein. Bei einem Satuationsgrad von 10—30% entsteht ein Nd., der bei verd. Lsgg. nicht auftritt. Er ist sehr stark bas., sehr dick u. schwer filtrierbar u. geht bei weiterer Behandlung mit CO<sub>2</sub> wieder in Lsg.

Er löst sich auch, wenn man die Mischung auf 70—90° erwärmt u. scheidet sich beim Abkühlen, allerdings sehr langsam, ab. Setzt man die Saturation weiter fort, so fällt bei Überschreiten des Saturationsgrades von 50% ein zweiter Nd. von gallertartiger Konsistenz ab, der sich auf Zusatz von ursprünglicher nicht saturierter Lsg. wieder auflöst. Durch Erwärmen löst er sich nicht. Im Gegenteil bildet er sich beim Erwärmen von Lsgg., welche bei Zimmertemp. noch keinen Nd. geben, u. verschwindet beim Abkühlen wieder. Die Bldg. des 1. u. 2. Nd. sind also umkehrbare Prozesse. Die Menge des 1. Nd. wird bei konstantem Kalkgeh. mit zunehmendem Zuckergeh. geringer. — Wenn noch stärkere Zuckerkalklsgg. saturiert werden, z. B. 1 mol. S + 2-n. CaO, so entsteht der 2. Nd. nur wenn die Lsgg. fast vollständig gesätt. sind. Dagegen gelatinieren die Lsgg. u. zwar um so früher, je höher die Temp.; auch die Gela-



tinierung ist umkehrbar. Die Abhängigkeit der Viscosität von der Temp. passiert ein Minimum, das bei ca. 60° liegt. Die Einstellung der zu jeder Temp. gehörigen Viscosität erfolgt sehr langsam, u. zwar werden beim Erwärmen die Endwerte zunächst unterschritten. Die Zus. des 1. Nd. variiert zwischen 6 CaO, 3 S, 1 CO<sub>2</sub> u. 6 CaO, 3 S, 2 CO<sub>2</sub>, die des 2. Nd. kann durch die Formel 3 CaO, 2 S, x CaCO<sub>3</sub> dargestellt werden; als kleinster Wert für x wurde 8 gefunden. Er nimmt mit steigendem Sättigungsgrad zu. — Das CaCO<sub>3</sub> scheidet sich in Form seines Hexahydrats ab. Seine Bldg. ist gleichfalls umkehrbar. Auch bei Temp.-Erhöhung geht es zum Teil in Lsg. Die Löslichkeit ist um so höher, je konz. die Lsg. an Kalk u. je verd. sie an Zucker ist. Man gelangt zu demselben Endzustand, ob man von einer saturierten Lsg. oder von einer Kalkzuckerlsg. u. CaCO<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O ausgeht. Im letzten Fall wird der Endzustand viel schneller erreicht. Erwärmt man eine Lsg. geeigneter Zus., welche CaCO<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O als Bodenkörper enthält, auf 90°, so geht dasselbe in Lsg. u. der bas. Nd. bildet sich zurück. Auch dieser Vorgang ist reversibel. Bestimmt man das Leitvermögen der saturierten Lsgg. sofort nach der Saturation, so findet man eine starke Abnahme desselben mit der Zeit, gleichgültig ob sich der 2. Nd. bildet oder nicht. Es nimmt stärker ab, als durch bloßes Verschwinden von Ca'' u. CO<sub>3</sub>'' erklärt werden kann. Man muß daher annehmen, daß mehr Ionen verbraucht werden, als den Rkk.: 2 OH' + CO<sub>2</sub> = H<sub>2</sub>O + CO<sub>3</sub>'' u. CO<sub>3</sub>'' + Ca'' = CaCO<sub>3</sub> entspricht, u. daß ein Komplex entsteht, der neben CaCO<sub>3</sub> auch Ca(OH)<sub>2</sub> u. vielleicht Zucker enthält. Die Best. der [OH'] führte zu dem gleichen Ergebnis. — Bei der Umwandlung des 2. Nd. in CaCO<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O geht Kalk u. Ca<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Lsg. u. die Leitfähigkeit nimmt zu. Nach einiger Zeit fällt die Alkalität infolge weiterer Abscheidung von CaCO<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O. Die Leitfähigkeit nimmt trotzdem weiter zu. Es wird also aus dem Komplex außer CaCO<sub>3</sub> auch Ca(OH)<sub>2</sub> in Freiheit gesetzt. Vff. nehmen daher an, daß bei der Saturation Komplexe von der Form x CaCO<sub>3</sub>, y Ca(OH)<sub>2</sub>, z S entstehen, worin x:y = 0,5—2 u. vielleicht größer sein kann. Die Löslichkeit dieser Komplexe ist um so geringer, je größer x:y ist. Diese Komplexe stehen im Gleichgewicht mit den freien Komponenten, scheiden sich aber schneller ab, als das CaCO<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O. (Ztschr. physikal. Chem. 130 [1927]. 365—77. Amsterdam.)

OHLE.

Jar. Dědek, *Trimethylamin in den Dämpfen der Saturation*. Verss. ergaben, daß in den Zuckerfabriken mit den Wasserdämpfen bei der Saturation neben NH<sub>3</sub> noch Trimethylamin u. eine hochmolekulare, pyridinartige Base fortgeführt werden; ferner wurde die Ggw. einer anderen, das Trimethylamin begleitenden Base wahrscheinlich gemacht. — Zur Trennung der aus den Zuckerrohlaugen resultierenden Basen wurde die Bicarbonatmethode von STANĚK-MILBAUER angewandt, die die Pyridinbasen abzutrennen gestattet. Aus der alkoh. Lsg. der Sulfate der Basen, die noch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. saures Ammoniumsulfat enthält, wurde der A. verdampft u. der Rest mit NaHCO<sub>3</sub> neutralisiert. Dadurch wurden NH<sub>3</sub> u. Trimethylamin z. T. in Carbonate übergeführt, die Pyridinbasen dagegen freigemacht. Sie wurden durch Ausschütteln mit Ä. gewonnen. Zur Trennung des NH<sub>3</sub> vom Trimethylamin wurde die verschiedene Löslichkeit der Chlorhydrate in Chlf. benutzt. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. 52 [1927]. 33—35.)

BEREND.

J. Kucharenko, A. Kartaschew und B. Sawinow, *Anwendung des Betriebsrefraktometers zum Studium und zur Kontrolle der Verkokung der Füllmassen*. Die damit angestellten Verss. zeigen, daß das Betriebsrefraktometer von ZEISS der beste App. ist, der zur Kontrolle des Verkokens vorgeschlagen worden ist. (Zapiski 5 [1927]. 18; Ztrbl. Zuckerind. 35. 1207.)

RÜHLE.

Ferdinand Kryž, *Über das mikroskopische Bild einiger Entfärbungskohlen*. Es wird die Prüfung der Entfärbungskohlen u. Mk. als ein wichtiger Fingerzeig über deren Güte u. Brauchbarkeit empfohlen. Es gelingt damit sofort sicher, Kohle tier. u. pflanzlicher Herkunft zu unterscheiden, u. auch die Aktivkohlen pflanzlicher Herkunft zeigen unter sich solche Unterschiede, die eine mikroskop. Unters. verlohrend erscheinen lassen. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. 52 [1927]. 98—99.)

RÜHLE.

David Moffatt, *Fragen über die Verdampfer der Zuckerfabriken*. Betriebstechn. Betrachtung. (Sugar 29 [1927]. 414—15.)

RÜHLE.

H. Claassen, *Über Melassebildung und das Wesen der Melasse*. Das Kennzeichen der Melasse ist ihre Unkrystallisierbarkeit. Da Zucker nur aus übersätt. Lsgg. krystallisieren kann, so muß eine wirkliche Melasse eine untersätt. Lsg. sein, die auch bei weiterer Eindickung untersätt. bleibt, obwohl das Verhältnis zwischen Zucker u. W. eine sehr starke Übersättigung anzuzeigen scheint. Die einfachste Erklärung hierfür



ist, daß in den hohen Sirupen u. bei deren hohen Konz. Verbb. zwischen dem Zucker u. den Salzen entstehen u. zwar mit wachsender Konz. in zunehmendem Maße, die den Zucker je nach der Menge des gebundenen Zuckers mehr oder weniger unkrystallisierbar machen. Diese Erklärung gilt für Rüben- u. Rohrzucker-melassen, nur daß bei diesen die Saccharose frei bleibt u. sich der Invertzucker mit den Salzen verbindet, während bei jenen diese Verb. ein Teil der Saccharose eingeht. Einen Beweis für die Bldg. solcher Zucker-Salz-Verbb. u. dafür, daß sie die Ursache der Melassebldg. sind, bietet die Tatsache, daß man durch Zusatz von Säuren (Eg.), wodurch die Zucker-Salz-Verbb. zers. werden, zu wirklichen Melassen einen großen Teil des Zuckers in Krystallen ausscheiden kann. Die Frago der Melassebildung wird durch die hohe Viscosität der wirklichen Melassen erschwert. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1927. 675—78.)

RÜHLE.

**R. Vyskočil, Über die Extraktion entwässerter Melasse mittels organischer Lösungsmittel. I.** Um die Einw. der verschiedenen Lösungsm. erkennen zu können, wurde bei allen Verff. dieselbe Melasse verwendet. Das hierzu vorliegende Schrifttum wird angegeben, u. die Ausführung u. die Ergebnisse der Verss. werden besprochen. Die bei den Auslaugungen angewendete wasserfreie Melasse wurde durch Trocknen von mit einer bestimmten Menge Melasse getränkten Papierstreifen hergestellt. — 1. Essigsäure. Es wird ein fast ganz reiner Zucker erhalten, der nur geringe Mengen Asche, N u. Farbstoffe enthält. — 2. Methylalkohol. Es wird viel weniger Zucker als andere Bestandteile gel.; von den opt. akt. Stoffen wird hauptsächlich die Saccharose ausgezogen, von den N-haltigen Nichtzuckerstoffen hauptsächlich Betain. — 3. Äthylalkohol. Das Auslaugen erfolgte fraktioniert in 5 Abteilungen u. dauerte im ganzen 180 Tage; ausgelaugt wurden 14,55% Zucker, bezogen auf 100 Teile in der Melasse (gewöhnliche Polarisation), desgleichen 41,03% Asche, 61,10% Gesamt-N, 75,83% Betain-N. Die Zus. des ausgeschiedenen Zuckers war: Zucker 99,20% (gewöhnliche Polarisation), Asche 0,21%, Gesamt-N 0,08%, Betain-N 0,03%, durch Cu<sub>2</sub>J<sub>2</sub> fällbaren N 0,01%. — 4. Amylalkohol. Er zieht aus Melasse nur wenig heraus; der Extrakt besteht zu  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  aus Betain, das sind vom gesamten Betain der Melasse 1,5—21,5%. — 5. Äther. Es werden nur geringe Mengen fettartiger Stoffe ausgezogen. — 6. Aceton. Es wurde nur eine unbedeutende Menge Extrakt gewonnen. — 7. Chloroform. Es wurden nur sehr geringe Mengen Extrakt gewonnen. — 8. Benzol. Es werden nur Fette oder Mineralöle gel. — 9. Anilin. Es wurde prakt. nichts ausgezogen. — 10. Phenol. A. Entwässerte Melasse. Mehr als die Hälfte der Trockensubstanz der Melasse ging in den Phenolauszug (ausziehen mit geschmolzenem Phenol) über, Asche u. hauptsächlich N-haltige Stoffe reichlicher als Zucker; das Betain wurde fast völlig (zu 96%) ausgezogen, der Farbstoff nur wenig. Der Phenolauszug ging größtenteils (mehr als 91% Trockensubstanz) aus den Papierstreifen in wss. Lsg. über, Zucker am leichtesten, N-haltige Stoffe (Betain) sehr schwierig. B. Nichtgetrocknete Melasse. Leichter durch Phenol (vorher mit W. gesätt.) ausziehbar als trockene Melasse; vom gesamten Betain der Melasse wurden 98% ausgezogen; auch der Farbstoff ging zumeist in Lsg. — 11. Pyridin. Es extrahiert Melasse unbedeutend (vgl. nachf. Ref.). (Listy Cukrovarnické 45. 519; Ztschr. Zuckerind. tschechoslovak. Rep. 52 [1927]. 77—88.) RÜHLE.

**R. Vyskočil, Über die Extraktion der Melasse mittels organischer Lösungsmittel. II.** (I. vgl. vorst. Ref.) Bei diesen Verss. wurde die ursprüngliche Melasse, wie sie auch in Teil I verwendet wurde, gebraucht, nur im nicht getrockneten Zustande. Während die Papierstreifen (Teil I) mit dem Lösungsm. übergossen u. sich dann einfach überlassen wurden, wurde hier (Teil II) die Melasse (gewogen) mit dem Lösungsm. übergossen u. durch ein Rührwerk damit vollkommen durchmischt. Das Auslaugen dauerte etwa 1 Stde. — 1. Methylalkohol. Der größte Teil der Melasse ging fast gleichmäßig in die Lsg. über. Der Farbstoff wurde am wenigsten von allen Bestandteilen der Melasse ausgezogen. — 2. Äthylalkohol. Die Melasse wird ziemlich stark ausgezogen, Zucker u. Asche in geringerem Maße als die N-haltigen Stoffe, von denen am meisten Betain ausgezogen wurde; vom Farbstoff blieben über 90% des Melassefarbstoffs im Rückstande ungel. — 3. Amylalkohol. Es wurde eine ganz unbedeutende Menge ausgezogen. — 4. Aceton. Es wurde eine ganz geringe Menge ausgezogen; darunter 1,16% des gesamten in der Melasse vorhandenen N. — 5. Phenol. Es ging diesmal viel weniger von der Trockensubstanz in Lsg. als vorher (Teil I), früher 60—80% Trockensubstanz, jetzt 40%, Betain früher fast quantitativ, jetzt etwa 67% des gesamten vorhandenen Betains; es löste sich aber



verhältnismäßig mehr Zucker. — 6. Benzol-Essigsäuregemisch. Man beobachtet u. a. allmähliches Auskrystallisieren des Zuckers in 3 Phasen, die erste Phase (sehr feine Krystalle) tritt nach einigen Stdn. nach dem Mischen des Zuckers mit dem Lösungsm. ein, in dem Maße, wie die Essigsäure in die Melasse übergeht; das Bzl. scheidet sich mit etwas Essigsäure ab. Dann fällt stufenweise ein weiterer Anteil Zucker aus in Krystallen von manchmal ganz beträchtlicher Größe. Es herrscht jetzt fast schon Gleichgewicht zwischen den Nichtzuckerstoffen, Zucker u. der Essigsäure, u. es tritt nur als 3. Phase der völlige Ausgleich dieses Zustandes ein. — 7. Phenol-Essigsäuregemisch. Die Melasse löst sich zunächst in dem Gemisch auf, u. es tritt nach einigen Tagen eine starke Entzuckerung ein. — Weitere Verss. betrafen die Extraktion verd. Melasse (1:1,5) mittels Phenol. Es wurde hier ein sehr reiner Zucker in einer Menge von etwa 36% des gesamten in der Melasse vorhandenen Zuckers erhalten. Der Ablauf enthielt nur die Hälfte des gesamten Melasse-N u. war fast frei von Betain u. von durch  $KJ_3$  fällbaren N-haltigen Nichtzuckerstoffen. Es gelang, das Betain aus dem Phenolauszug zu gewinnen u. als solches zu erkennen. (Listy Cukrovarnické 45. 531; Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. 52 [1927]. 89—98.) RÜHLE.

**Alois Dolinek**, *Die Linksglutaminsäure als stickstoffhaltiger Nährstoff für Hefe*. Die Linksglutaminsäure ist neben Betain die am meisten vertretene Stickstoffform der Melasse. Ihre Menge schwankt beträchtlich u. ist vom Jahrgang abhängig. Zur Darst. reiner Linksglutaminsäure (vgl. STANEK, C. 1913. II. 1710; ŠKOLA, C. 1920. III. 619) wird eine wss. Lsg. von Glutaminsäure im Autoklaven 8 Stdn. auf 135° erwärmt. Nach vollständigem Eindampfen der wss. Lsg. wird die Linksglutaminsäure von der Glutaminsäure durch Extraktion mit Ä. getrennt. Ausbeute 65% der angewandten Glutaminsäure. Die Säure schm. bei 159° u. bildet ein gut krystallisierendes Zn-Salz. Ihre Alkalisalze sind in W. ll., ihre wss. Lsgg. sowie die der Säure selbst sind bei gewöhnlicher Temp. beständig. Die Säure ist ca. 30-mal stärker als Essigsäure. — Verss. bzgl. der Aufnahmefähigkeit des N durch Hefepilze mit 10%ig. Zuckerlsg. + Nährsubstanzen: 0,5%  $KH_2PO_4$ , 0,3%  $MgSO_4$ , Spuren Na, Ca u. N in Form von 0,2%  $(NH_4)_2SO_4$  oder Kaliumglutaminat entsprechend dem N von 0,2%  $(NH_4)_2SO_4$  oder linksglutaminsaurem Kalium entsprechend dem N von 0,2%  $(NH_4)_2SO_4$  u. mit Nährlsgg. ohne N ergaben, daß die  $CO_2$ -Entw. beim Vers. mit Kaliumglutaminat am schnellsten, mit linksglutaminsaurem Kalium am langsamsten ist. Nach ca. 96-std. Gärung nähern sich die Mengen des entwickelten  $CO_2$ , da sämtlicher Zucker bei allen Verss. von der Hefe verbraucht wurde. Auch bzgl. der Hefeausbeute sind die Verhältnisse beim Kaliumglutaminat am günstigsten, dann folgt Ammoniumsulfat, linksglutaminsaures Kalium u. der Vers. ohne Zusatz N-haltiger Nährsubstanz. Bei doppelter Nachgärung unter Zusatz von Zucker u. Nährstoffen ( $KH_2PO_4$  u.  $MgSO_4$ ) wurden vom Gesamtgeh. des ursprünglichen N des linksglutaminsauren Kaliums 69,3% aufgenommen. Der assimilierbare N des Kaliumglutaminates beträgt 99,62%, der des Ammoniumsulfates 99,87%. — Gärverss. mit Rohrzucker-, Sandzucker- u. Raffineriemelasse ergaben, daß am meisten N von den Hefepilzen bei der Rohrzuckermelasse verdaut wurde, am wenigsten bei der Raffineriemelasse, doch lassen sich die Ergebnisse nicht ohne weiteres auf alle Typen der 3 untersuchten Sorten verallgemeinern. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. 52 [1927]. 35—43.) RÜHLE.

**Wallace Montgomery**, *Die Analyse von Rübenzuckermelassen*. Der Arbeitsgang zur Best. von reduzierendem Zucker, von Saccharose u. von Zucker nach der Inversion wird gegeben. (Sugar 29 [1927]. 309—10.) RÜHLE.

**C. A. Browne**, *Fortschritt in der Zuckerrohrzucker-Herstellung*. (Sugar 29. 379 bis 380. — C. 1927. II. 176.) RÜHLE.

**Charles S. Bisson** und **J. Gordon Sewell**, *Cuproxyd in der Zuckeranalyse*. (Sugar 29 [1927]. 377—78. — C. 1927. II. 1407.) RÜHLE.

**Harald Lundén**, *Bemerkungen über die Verwendung von Farbmessungen zu quantitativen Berechnungen*. Es ist nicht zulässig, wie dies häufig geschieht, die Farbe ohne weiteres als ein quantitatives Maß für gewisse (noch unbekannt) Stoffe zu betrachten. Um den Farbenzahlen einen physikal. Sinn zu geben, ist es nötig, bei den Messungen mit Licht bestimmter Farbe, von bestimmter Wellenlänge, zu arbeiten. Auch vom chem. Standpunkt aus sind colorimetr. Messungen zu beanstanden; die Farbenstärke kann z. B. bei stark alkal. Rk.,  $pH = 10$ , zehnmal größer sein, als die Farbenstärke bei stark saurer Rk.,  $pH = 2$ . Auch die Messungen der Oberflächen-



spannung können nicht ohne weiteres zur Bewertung der Säfte herangezogen werden (vgl. nachf. Ref.). (Ztrbl. Zuckerind. 35 [1927]. 1231—32.) RÜHLE.

**Harald Lundén**, *Über Methoden zur Kontrolle von spektrophotometrischen Messungen*. SPENGLER (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1927. 429; C. 1927. II. 1407) erörtert den Bericht Vfs. über spektrophotometr. Messungen (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1926. 780; C. 1927. I. 657) u. äußert Zweifel über die Verwendung der dabei gefundenen Zahlen (vgl. auch vorst. Ref.) als Beweis für das Vork. verschiedener Farbarten. Aus dem Grunde berichtet Vf. über einige Verf. zur Kontrolle solcher Messungen. Auf Grund der Verss. schließt Vf., daß seine spektrophotometr. Zahlen ein Ausdruck für die Gewichtsmengen gewisser noch ziemlich unbekannter Verunreinigungen von Zucker sind. Die Unterteilung verschiedener Farbarten in den Zuckersäften gründet sich nicht allein auf spektrophotometr. Messungen; die Farbstärke verschiedener Säfte wird auch durch Änderungen der Alkalität beeinflußt u. a. m. Daß verschiedene Farbarten vorkommen, stimmt auch mit den prakt. Erfahrungen der Hersteller von Rohzucker wie auch der Raffineure. Ob diese Farbarten wirkliche Farbstoffe sind, ist eine andere Sache; die vom Vf. gewonnenen opt. Zahlen u. seine Unterteilung der Farbarten können für eine Bewertung von Reinigungsmaßnahmen u. von Zuckererzeugnissen benutzt werden, auch wenn die Messungen durch nichtfarbige Stoffe beeinflusst sind. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1927. 709—13.) RÜHLE.

**M. Philossophow**, *Bestimmung des schädlichen Stickstoffs in der Rübe durch Titration mittels Formalin*. Die Differenz zwischen dem „wasserlöslichen“ u. dem „Amide-Ammoniak-N“ ist der „schädliche N“ der Rübe. Seine Träger sind Aminosäuren u. Betain. Es wurde deshalb versucht, den „schädlichen N“ unter Blockieren der NH<sub>2</sub>-Gruppen durch Formalin zu bestimmen, wie Aminosäuren nach SÖRENSEN. Der Vers. ergab ganz befriedigende Resultate. In reinem Betain wird nach dieser Methode 11,4—11,7% N gefunden statt 11,9% (theoret.). Nach derselben Methode kann in der Melasse der „schädliche N“ titriert werden; die Melasse muß vorerst eben angesäuert werden (nach Lakmus); beim Titrieren der alkal. Melasse erhält man zu wenig N. (Journ. chim. Ukraine 2 [1926]. Techn. Teil. [russ.] 127—35. Kiew, Polytechn. Inst.) BIKERMAN.

**J. H. Y. Lane und Lewis Eynon**, *Volumetrische Bestimmung von Lactose in Gegenwart von Sucrose*. Vff. haben die Größe des durch die Ggw. von Saccharose bedingten Fehlers bei der volumetr. Best. von Lactose in gesüßter Kondensmilch mit FEHLINGScher Lsg. u. Methylenblau als Indicator (vgl. C. 1923. IV. 369) ermittelt u. gelangen durch Hinzufügung einer tabellar. angeführten, für alle Verhältnisse Sucrose: Lactose <10:1 verwendbaren Korrektur zur Bürettenablesung zu Zahlen, welche bei Benützung der Lactosetabellen der früheren Abhandlung (l. c.) den richtigen Geh. an Lactose ergeben. Zwischen den Korrekturen u. dem Verhältnis Saccharose: Lactose besteht einfache Proportionalität. (Journ. Soc. chem. Ind. 46 [1927]. T 434 bis 435.) HERZOG.

**O. Spengler und C. Brendel**, *Über die Bestimmung des Krystallgehaltes im Rohzucker*. Die Nachprüfung des Verf. von HERZFELD-ZIMMERMANN (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1912. 166; C. 1912. I. 1047) durch Vff. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1927. 229; C. 1927. II. 177) ist wiederholt worden unter Anwendung eines Verf., das eine genaue Best. des Krystallgeh. gestattet, während dieser bei der ersten Nachprüfung nur annähernd bestimmt wurde, da die Rohzucker dort mit einer für die Arbeitstemp. um 3° untersätt. Zuckerlsg. eingemaischt werden. Bei der jetzigen Überprüfung gehen dagegen Vff. von einer zunächst übersätt. Lsg. aus, von der kleine Mengen für die einzelnen Unterss. entnommen u. kurz vor Gebrauch durch Wasserzusatz zu einer der gerade bestehenden Arbeitstemp. gesätt. Lsg. verd. werden. Außerdem ist der App. wesentlich vereinfacht worden. Er wird ebenso wie die Ausführung u. die Ergebnisse des Verf. eingehend beschrieben. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1927. 679—89.) RÜHLE.

**W. Ekhard**, *Stärkeprozent und Schmutzgehalt von Kartoffeln*. Zu dem früheren Aufsatz über die Best. des Stärkegeh. in Kartoffeln (vgl. C. 1927. II. 2479) werden einige Ergänzungen gegeben. (Ztschr. Spiritusind. 50 [1927]. 315.) RÜHLE.

**Henry Istelli**, *Central San Gorman (Cuba), Verfahren und Apparatur zur Extraktion von ausgepreßtem Zuckerrohr*. Nachdem das Zuckerrohr mehrere Walzenpressen passiert hat u. noch einen Feuchtigkeitsgehalt bis zu 50% besitzt, wird die sogenannte Bagasse in einem zylindr. Apparat mit wenig W. verrührt u. durchgemischt, während



das Zuckerrohr durch rotierende Arme dabei noch weiter zerkleinert u. aufgespalten wird; dann wird die Extraktionslg. abgetrennt u. das Zuckerrohr getrocknet. Der Vorgang des Verrührens u. Durchmischens mit W. u. das Abtrennen des W. u. das Trocknen des Zuckerrohrs kann mehrere Male wiederholt werden. Nach der letzten Extraktion wird die Bagasse vollständig getrocknet, um bei der Verwendung als Heizmaterial jeden weiteren Zusatz an Feuerungsmaterial zu ersparen. (A. P. 1 645 242 vom 24/12. 1925, ausg. 11/10. 1927.)

M. F. MÜLLER.

**Tokyo Imperial Industrial Laboratory**, Yoyohatacho (Japan), *Verfahren zum Reinigen von Zuckersaft oder Rohzuckerlösungen durch Einleiten von Chlor*. (D. R. P. 451 475 Kl. 89c vom 19/12. 1924, ausg. 27/10. 1927. — C. 1926. I. 253 [F. P. 591198].)

M. F. MÜLLER.

**Eugene E. Battelle**, New York (New Jersey), V. St. A., *Reinigung von Zuckersäften durch ununterbrochenes Filtrieren durch eine Reihe von hintereinandergeschalteten Filterkammern, die mit Entfärbungskohle gefüllt sind*. Die Batterie der Kammern wird stets so geschaltet, daß der Zuckersaft beispielsweise durch 5 Kammern nacheinander hindurchfiltriert, während noch 3 Reservefilterkammern vorhanden sind. Sind die Filter soweit erschöpft, daß der Saft, der zu den Verdampfern läuft, gefärbt abfließt, so wird eine Reservekammer als letzte Filterkammer in den Kreislauf eingeschaltet, während die erste Kammer, in die der ungereinigte Saft eintritt, ausgeschaltet wird, um nach dem Füllen mit regenerierter Entfärbungskohle als Reservekammer zu dienen. Durch diese Anordnung ist ein ununterbrochener Arbeitsgang gewährleistet. (A. P. 1 646 079 vom 27/7. 1924, ausg. 18/10. 1927.)

M. F. MÜLLER.

**K. Komers**, Prag und **K. Cuker**, Moravia, Tschechoslovakei, *Gewinnung von Zuckersäften u. dgl. aus Rübenschnitzeln, Zuckerrohr, Holz, Rinde etc.*, dad. gek., daß man zunächst durch Zentrifugieren, Saugfilter, Pressen die an der Oberfläche befindl. Säfte gewinnt, ohno daß dabei die Zellwundungen beschädigt werden. Darauf wird das Material durch einen oxyd. Luftstrom getrocknet u. der Saft im Innern der Zellen konz., wodurch der osmot. Druck erhöht u. die Diffusion beschleunigt werden. (E. P. 274 131 vom 11/7. 1927, Auszug veröff. 7/9. 1927. Prior. 10/7. 1926.)

M. F. MÜLLER.

**Antoine Montupet**, Frankreich, *Selbsttätige Zirkulationsapparate, die den Verdampfungsdampf zum Konzentrieren oder Destillieren von Flüssigkeiten aller Art verwerten*. Man läßt die Fil. in den Rohren von Multipelleffektapp. der Zuckersaftverarbeitung o. dgl. mit oder ohno automat. Entfernung der Kalkndd., die sich in den zu konzentrierenden Fil. bilden können, zirkulieren. Jedes der Heizrohre ist axial innerhalb eines anderen Rohres so angeordnet, daß die Zirkulation der Fil. von unten nach oben in dem gebildeten Ringraume von unten nach oben u. im inneren Rohr von oben nach unten stattfindet. (F. P. 629 395 vom 27/4. 1926, ausg. 9/11. 1927.)

KAUSCH.

**Société Industrielle des Dérivés du Soufre**, Frankreich (Nord), *Entfärben von Zuckersaft mittels Hydrosulfiten*, dad. gek., daß man während des Verdampfens in gewissen Zeitabständen  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  oder ein anderes Hydrosulfit in fester Form einträgt, z. B. 75 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  auf die Saftmenge von 20 Tonnen Rübenschnitzeln berechnet  $\frac{1}{4}$ -stdl. zusetzt, oder eine Lsg. des Hydrosulfits beständig zulaufen läßt, so daß z. B. insgesamt 15—20 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  auf 1 Tonne Rübenschnitzel kommen. Der erhaltene Dicksaft behält seine helle Farbe u. kann wegen der durch den Salzzusatz erfolgten verminderten Viscosität möglichst weit eingedampft werden. (F. P. 628 128 vom 26/1. 1927, ausg. 19/10. 1927.)

M. F. MÜLLER.

**A. Galjema Verheul**, Koenigen (Java), *Verfahren zur Saturation von Zuckersäften*, dad. gek., daß die Vergärung von Melasse u. die Saturation des Rohsaftes durch  $\text{CO}_2$ , die bei der Vergärung von Melasse entsteht, derart geleitet werden u. ineinandergreifen, daß die  $\text{CO}_2$ -Produktion u.  $\text{CO}_2$ -Bedarf etwa gleich sind. (Holl. P. 16 981 vom 12/12. 1923, ausg. 15/10. 1927.)

M. F. MÜLLER.

**Leopoldine Steffen**, Wien, *Aufarbeitung der beim Filtrieren von Trisaccharat anfallenden Abfalllaugen* durch Zusatz der zwei- bis dreifachen Menge an Kalk auf die enthaltene Zuckermenge berechnet, Abtrennen des Trisaccharats von der Lauge, die weggelassen wird, u. Einmischen des Saccharats mit verd. Melasse. Diese alkal. Zuckerlg. wird mit Frischkalk ausgefällt, wovon wegen des vorhandenen Alkalis weniger benötigt wird. (Oe. P. 107 598 vom 20/5. 1926, ausg. 25/10. 1927.)

M. F. M.

**Berten u. Co.**, Viersen (Rheinland), *Eindampfen von Zuckerlösungen* zwecks Herst. von Zuckerwaren. Raffinade wird in Sirup u. W. in einem Kocher gel., in ein Sammelgefäß abgelassen u. von dort in Siedepfannen gepumpt, die abwechselnd



nacheinander unter Vakuum gesetzt werden (vgl. nachsteh. Ref.). (E. P. 276 563 vom 31/1. 1927, ausg. 22/9. 1927. Prior. 12/11. 1926.) M. F. MÜLLER.

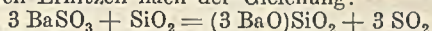
George Newham und Herbert Bainbridge Hillary, London, *Apparat zum Erhitzen und Konzentrieren von Zuckerlösungen* bei der Herst. von Zuckerwaren, bestehend aus drei mit Dampf geheizten Pfannen, die in einem Gestell an einer horizontalen oder vertikalen Achse drehbar u. im Dreieck angeordnet sind, so daß eine Pfanne stets an die über dem Gestell befindliche Vakuumhaube angeschlossen ist, während die beiden anderen gefüllt, entleert oder gereinigt werden. Durch diese Anordnung ist ein ununterbrochenes Arbeiten möglich. (E. P. 227 344 vom 22/5. 1924, ausg. 5/2. 1925.) M. F. MÜLLER.

Carl Höweler, Lidköping (Schweden), *Anlage zur Herstellung und selbsttätigen Weiterverarbeitung von Zuckerplatten, Zuckerstreifen o. dgl.*, dad. gek., daß eine oder mehrere Pressen, der Trockenapparat u. die Zerkleinerungsvorr. durch Förderbänder verbunden sind u. derart angetrieben werden, daß die Bewegungen der einzelnen Arbeitsmaschinen u. der Fördermittel in einem unbedingten Abhängigkeitsverhältnis stehen. (D. R. P. 451 476 Kl. 89d vom 19/9. 1924, ausg. 27/10. 1927.) M. F. MÜLLER.

Raffinerie Tirllemontoise Soc. an., Tirllemont (Belgien), *Gewinnung von Zucker aus Rohzucker, Abläufen etc.* mit 60% u. weniger Zuckergeh., die nach dem Lagern durch Zentrifugieren vom Sirup u. den darin enthaltenen Verunreinigungen befreit werden, während die zurückbleibenden Krystalle raffiniert werden u. dabei einen Sirup von hoher Reinheit liefern. (E. P. 276 611 vom 2/11. 1926, Auszug veröff. 19/10. 1927. Prior. 26/8. 1926.) M. F. MÜLLER.

Raffinerie Tirllemontoise Soc. an., Tirllemont (Belgien), *Zucker*. Entfernung von Feinzucker aus Sirup oder Melasse durch Zentrifugieren nach Zusatz von Kieselsgur, Papier, Zuckerkrystallen etc. oder durch Erzeugung einer Schicht dieser Stoffe an der Zentrifugenwandung u. darauffolgendem Schleudern des Sirups etc. (E. P. 276 527 vom 2/11. 1926, ausg. 22/9. 1927. Prior. 20/9. 1926.) M. F. MÜLLER.

Cuban-American Sugar Co., New York (New Jersey), *übert. von: Guilford L. Spencer, Horricks (Maine), Entzuckerung von Melasse*. Aus Rohr- oder Rübenzuckermelasse wird die Saccharose mittels Ba-Salzen, insbesondere dreibas. Ba-Silicat (3 BaO)·SiO<sub>2</sub>, das durch Erhitzen nach der Gleichung:



entsteht, gefällt. Das Ba-Saccharat wird durch SO<sub>2</sub> oder Sulfite zers. Der Nd. aus BaSO<sub>2</sub> u. (BaO)SiO<sub>2</sub>, monobas. Ba-Silicat, durch Zers. des dreibas. Salzes entstanden, wird durch Zusatz der erforderlichen Menge SiO<sub>2</sub> oder BaSO<sub>3</sub> durch Glühen im Zement-Drehofen bei 2600—2760 in das dreibas. Ba-Silicat zurückverwandelt. (A. P. 1 646 323 vom 31/10. 1923, ausg. 18/10. 1927.) M. F. MÜLLER.

Urbain Corp., V. St. A., *Entfärben mittels aktiver Kohle*. Melassen, Zuckersäfte, Sirup, Fruchtsäfte usw. werden mittels aktiver Kohle nach dem Einmischen- oder Filtrationsverf. entfärbt. (F. P. 628 599 vom 14/4. 1926, ausg. 26/10. 1927.) KAU.

William F. Cole, Hana (Hawaii), *Herstellung von Sirup aus Rohzucker* durch Behandlung mit Wasserdampf, der den Zucker auflöst, bis eine 60%ig. Zuckerlsg. erhalten wird. Hierauf wird Kalkwasser zugesetzt, um die freien Säuren zu neutralisieren u. die Eiweißstoffe abzuschneiden, u. NaCl, um die Abscheidungen zu begünstigen. Zur Reinigung wird der Sirup durch ein Holzkohlefilter geleitet. (A. P. 1 647 082 vom 1/5. 1925, ausg. 25/10. 1927.) M. F. MÜLLER.

International Patents Development Co., Wilmington (Delaware), *übert. von: William B. Newkirk, Riverside (Illinois), Grobkörnige Dextrose aus Stärke* durch Hydrolyse. Die Fl. wird durch Entfärbungskohle filtriert u. im Vakuum bis zu 38 bis 40° Bé. bei 70—100° eingedampft, abgelassen, vorgekühlt u. in ein mit W.-Kühlmantel versehenes Krystallisiergefäß hineingelassen, das mit einer reichlichen Menge Krystallbrei (ca. 40% der vorhergehenden Charge) gefüllt ist u. das in schwache Bewegung gehalten wird. Nach dem Zulassen der ca. 60° warmen Lsg. auf die Krystalle vergrößern sich diese sofort, während sich wenig neue Krystalle bilden. Die Lsg. wird dabei durch W. gekühlt, da die Krystallisation exotherm verläuft u. die geeignete Krystallisationstemp. innegehalten werden muß. Die Krystalle werden abgeschleudert, mit W. gewaschen u. getrocknet. (A. P. 1 640 717 vom 10/9. 1924, ausg. 30/8. 1927.) M. F. MÜLLER.

Henkel u. Co., G. m. b. H., Düsseldorf, *Stärke aus Halogen-Ca-Stärke* (cf. D. R. P. P. 308616; C. 1918. II. 880 u. 406820; C. 1925. I. 1821) durch Extraktion des Ca-Halogenids mit 50—80%ig. wss. A. Der getrocknete Rückstand liefert mit Harz gemischt



einen trocknen Malerleim. Z. B. werden 100 Teile Halogen-Ca-Stärke, bestehend aus gleichen Teilen Halocalcium u. Stärke, mit wenig W. u.  $\text{Na}_3\text{B}_4\text{O}_7$  gemischt u. mit 60—70%ig. wss. A. verrührt, abgesaugt u. bei 45° getrocknet. Mit W. liefert die M. einen *Leim* mit gut haftenden u. farbbindenden Eigg. (E. P. 276 340 vom 16/8. 1927, Auszug veröff. 12/10. 1927. Prior. 17/8. 1926.) M. F. MÜLLER.

**Adolf Hinze**, Die rationelle Weißzucker-Herstellung in den Rübenzuckerfabriken. Magdeburg: Schallehn & Wollbrück 1927. (IV, 142 S.) 8°. = HINZE: Weißzucker-Fabrikation Tl. 2. M. 4.—

**H. A. C. van der Jagt**, Tabellen ten gebruike in het scheikundig laboratorium van suikerscholen, beantwoorten rietsuikerfabrieken. 2e, herziene en vermeerderde druk. Dordrecht: G. van Herwynen. (77 S.) 8°. fl. 1.90.

## XV. Gärungsgewerbe.

**W. Redenbacher**, *Neueres über den Stand der Reinigung von Oberflächenkondensatoren*. Man beschränkt sich heute auf die Reinigung mit verd. HCl auf k. Wege in kurzen Zeitabschnitten, die ohne Betriebsstörung erfolgen kann, wenn sie so rechtzeitig geschieht, daß der sich ablagernde Schlamm noch nicht erhärtet ist. (Ztschr. ges. Brauwesen 50 [1927]. 177—78.) RÜHLE.

**W. Windisch, P. Kolbach und R. Schleicher**, *Über die Umwandlung der  $\alpha$ -Hopfenbittersäure (Humulon) beim Kochen in wässrigen Lösungen verschiedener (H') und über die Natur der dabei entstehenden Stoffe*. Die angestellten Unters. werden eingehend nach Ausführung u. Ergebnissen, die in Tafeln u. Schaubildern zusammengefaßt werden, besprochen. Wegen der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Es hat sich ergeben, daß die Hartharzbldg. (Humulinsäure), die beim Kochen wss. Lsgg. von  $\alpha$ -Säure eintritt, eine Folge des Zutritts von  $\text{O}_2$  ist; die Geschwindigkeit dieser Umwandlung steigt in Citrat- u. Phosphatpufferlsgg. mit steigendem  $\text{pH}$  u. ist bei  $\text{pH} >$  als etwa 7,0 eine monomolekulare Rk. Zur titrimetr. Best. der Humulinsäure wird ein Verf. angegeben. Beim Kochen in Pufferlsgg. vom  $\text{pH}$  der Würze bildet sich Humulinsäure auch in 4 Stdn. nur in Spuren, es entsteht dabei ein „Weichharz“, das durch Kochen mit  $\frac{1}{15}$ -n. NaOH nach Humulinsäure quantitativ verseift wird. Nach 2 Stdn. wird bei Einw. HÜBLScher Jodlsg. auf  $\alpha$ -Säure Humulinsäure u. Weichharz die nach Anzahl der Doppelbindungen theoret. zu erwartende Jodzahl erhalten. Es gelingt,  $\alpha$ -Säure, Humulinsäure u. Weichharz ohne Schädigung durch Luft- $\text{O}_2$  aus wss. Lsgg. zu gewinnen u. deren Jodzahl zu bestimmen; es ergibt sich daraus, daß beim Kochen von  $\alpha$ -Säure ein Doppelbindungszerfall eintritt, ehe Bldg. von Humulinsäure beginnt, woraus folgt, daß das „Weichharz“ kein einheitlicher Körper ist. Wahrscheinlich geht  $\alpha$ -Säure beim Kochen in wss. Lsg. in einen Harzkörper A von gleichem Mol.-Gew. (362) über, der sich weiter größtenteils in einen Harzkörper B (Mol.-Gew. 308) unter Abspaltung von Isobutyraldehyd umwandelt, während der Rest von A unter Abspaltung von Hexensäure unmittelbar zu Humulinsäure verseift wird. Harzkörper B geht unter Abspaltung von Essigsäure in Humulinsäure über. Das aus  $\alpha$ -Säure entstehende „Weichharz“ ist eine viel stärkere Säure als  $\alpha$ -Säure selbst, womit seine größere Bierlöslichkeit zusammenhängt. (Wechschr. Brauerei 44 [1927]. 453—59. 473—78. 485—90. 497—502.) RÜHLE.

**S. Goy und A. Koehler**, *Über den Schwund beim Lagern von Trinkbranntwein*. Lagerungsverss. mit 2 Eichenfässern u. 1 Eschenfaß von je 50 l Inhalt, die bei offenem Spunde in 4 Monaten Abnahme der Konz. des A. bis zu 0,96 Vol.-%, bei geschlossenem Spunde bei den Eichenfässern von 0,22 bzw. 0,36 Vol.-%, beim Eschenfaß von 1% in 11 Monaten ergaben. Der Schwund an Masse betrug in  $1\frac{1}{4}$  Jahren im Eschenfaß 12,15 l, in den Eichenfässern 3,6 bzw. 5,6 l. In offener Glasschale ging der Alkoholgeh. in 1 Woche von 34,02 auf 9,91 Vol.-% herab. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 54 [1927]. 270—75. Königsberg i. Pr., Nahrungsmitteluntersuchungsamt.) GROSZFELD.

**Fonzes-Diacon**, *Die Weinsteinzahl in den roten und weißen Tresterweinen*. Hinweis darauf, daß das Verhältnis Weinsäure/ $\text{K}_2\text{O}$  als Weinstein berechnet, in den Tresterweinen unter 1 sinkt, während andererseits die Erhöhung des Geh. an Extrakt u. Asche bei der Rotweingewinnung eine Unterscheidung von den Mostweinen ermöglicht. Besprechung eines besonderen Beanstandungsfalles. (Ann. Falsifications 20 [1927]. 467—71. Montpellier, Faculté de Pharmazie.) GROSZFELD.

**A. Kreutz und C. Büchner**, *Die Zusammensetzung der Moste und Weine des Jahres 1926 aus dem Weinbaugebiete der Hessischen Provinz Starkenburg*. Analysen-



ergebnisse aus dem qualitativ hervorragenden, quantitativ ungünstigen Jahrgange. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 54 [1927]. 310—13. Darmstadt, Chem. Untersuchungsamt der Provinz.) GROSZFELD.

**A. Röbling**, *Moste des Jahres 1926 aus den Weinbaugebieten der Nahe, des Glans, des Rheintals unterhalb des Rheingaus, des Rheingaus, der Lahn, des Rheins und Mains*. Bericht über 293 untersuchte Moste, des quantitativ als Fehlernte zu bezeichnenden, qualitativ guten Jahrganges. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 54 [1927]. 307—10. Kreuznach, Nahrungsmitteluntersuchungsamt.) GROSZFELD.

**René Lombaers**, *Untersuchungen über die Rolle der Puffergemische in der Gärungstechnik. Die theoretische Berechnung der freien Säure*. Vf. setzt die Theorie der Dissoziation u. Leitfähigkeit auseinander, leitet den Begriff  $p_H$  ab u. stellt Gleichungen für den Dissoziationskoeffizienten u. für den Pufferwert als Funktion von  $p_H$  auf. (Chim. et Ind. 18 [1927]. 586—90.) JUNG.

**Marc van Laer**, *Untersuchungen über die Rolle der Puffergemische in der Gärungstechnik. Die Titrationskurven von Würzen und Bieren*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. erörtert die Best. der Titrationskurve aus der Gleichung  $p_H = \log 1/K + \log (\text{Salz})/\text{Säure}$ . Aus den Werten von WINDISCH u. KOLBACH (C. 1922. II. 449) ermittelt Vf. die Kurve für  $\pi = \alpha B/d p_H$ , worin  $\pi$  den Pufferkoeffizienten (VAN SLYKE) u.  $B$  die Konz. der Base bedeutet, u. diskutiert die Ergebnisse für Würzen u. Bier. Die Kurve für Bier zeigt 3 Maxima bei  $p_H = 4,2, 6,9$  u.  $8,6$ . Das Maximum bei  $4,2$  entspricht dem Maximum der Pufferwrkg. der Bernsteinsäure, bei  $6,9$  dem des primären Phosphats. Manchmal findet man ein Optimum bei  $p_H = 6,5$ , das der  $H_2CO_3$  entspricht. (Chim. et Ind. 18 [1927]. 591—94.) JUNG.

**François Dufour**, *Untersuchungen über die Puffergemische in der Gärungstechnik. Änderungen der freien Säure und der Pufferkonzentration im Laufe des Brauens*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. hat  $p_H$  nach dem colorimetr. Verf. von MICHAELIS u. den Pufferindex in den einzelnen Stadien des Bierbrauens bestimmt (Tabelle im Original).  $p_H$  ändert sich im Laufe des Brauens wenig; es ist eine Zunahme der freien Säure festzustellen. Das Kochen der Maische vermehrt die freie Säure.  $p_H$  der Würzen heller Biere ist höher als von dunklen. Der größte Anteil an Puffern findet sich im Malz vorgebildet u. gelangt durch Lsg. in die Würze, am leichtesten bei starker Verdünnung. Beim Kochen wird ein Teil der Puffer entfernt. Die Zufügung des Hopfens fällt einen Teil der Puffer aus, bringt aber eine entsprechende Menge neu hinzu. (Chim. et Ind. 18 [1927]. 594—99.) JUNG.

**F. M. Litterscheid**, *Anwendung der Luminescenz-Erscheinungen bei der Untersuchung von Trauben- und Obstweinen*. (Vgl. Ztschr. Unters. Lebensmittel 53. 263; C. 1927. II. 758.) Bei Behandlung mit Tierkohle verschwanden die Leuchterscheinungen, dagegen verstärkte Hautpulverbehandlung die Unterschiede zwischen Trauben- u. Obstweinen. Auch die Ausschüttelung mit Amylalkohol zeigte eigenartige Leuchterscheinungen. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 54 [1927]. 294—96. Hamm i. W., Städt. Untersuchungsamt.) GROSZFELD.

**Reinhold Kusserow**, *Oakland, Kalifornien, Herstellung von Hefe aus gereinigter Melasse*, insbesondere roher Rohrzuckermelasse, die mit W. verdünnt unter Zusatz von  $0,25-1\%$   $Ca(OH)_2$  u. evtl. eines Oxydationsmittels, wie  $KMnO_4$ ,  $KClO_3$  oder eines Peroxyds, bei  $20-30^\circ$  etwa 6—24 Stdn. vergoren wird, wobei sich insbesondere milch- u. buttersäurebildende Bakterien neben anderen entwickeln, die die in der Melasse enthaltenen schädlichen Kolloide zerstören. Darauf wird die M. auf  $60-80^\circ$  erwärmt, wodurch alle Bakterien abgetötet werden, u. dann durch Zusatz von Milchsäurebakterien etc., die bei  $50-60^\circ$  beständig sind, bei dieser Temp. 12—48 Stdn. weiter vergoren, wobei die Lsg. nach evtl. Zusatz von Nährmitteln u.  $0,1\%$  Reduktionsmitteln, wie  $Na_2S_2O_3$ , durch  $Ca(OH)_2$ ,  $Ba(OH)_2$ ,  $KOH$ ,  $NH_3$ ,  $Na_2CO_3$  oder bas. Silicate u. Phosphate alkal. gehalten wird. Die erhaltene Hefe ist frei von schmierigen Stoffen u. ist ohne Zusätze gepreßt haltbar. (A. P. 1 642 929 vom 29/10. 1925, ausg. 20/9. 1927.) M. F. MÜLLER.

**Distillers Co. Ltd.**, London, und **E. A. Meyer**, Clifton, Bristol, *Züchtung von Hefe*, dad. gek., daß man während der Züchtung zu der Lsg. ununterbrochen oder von Zeit zu Zeit Nährmittel verschiedener Art zusetzt, z. B. Melassewürze, der zeitweise Getreidewürze beigegeben wird, u. daß der Vitamingehalt der Lsg. z. B. durch Zusatz von Milchrahm oder die Mengenverhältnisse von Proteinen zu Kohlehydraten geändert werden. (E. P. 275 328 vom 4/5. 1926, ausg. 1/9. 1927.) M. F. MÜLLER.



**Distillers Co., Ltd.**, London, und **E. A. Meyer**, Clifton, Bristol, *Züchtung von Hefe*, dad. gek., daß die Lsg. vorher ganz oder teilweise sterilisiert wird, z. B. durch Halogene, insbesondere  $\text{Cl}_2$  oder  $\text{J}_2$ . Es genügt 1 ccm gesätt.  $\text{Cl}_2$ -W. auf 1 Liter. Es können auch Ca- oder andere Hypochlorite u. eine Säure verwendet werden. (E. P. 275 329 vom 4/5. 1926, ausg. 1/9. 1927.) M. F. MÜLLER.

**Hansena A.-G.**, Glarus, und **L. Nathan**, Zürich, *Pasteurisieren von Bier* durch Erwärmen auf 25–30° zur Entfernung der  $\text{CO}_2$  u. Erhitzen auf 65–75°, Abkühlen auf –1° u. Carbonisieren. Darauf wird das Bier in Flaschen gefüllt u. wieder wie vorher aber bei 1° tieferer Temp. pasteurisiert. (E. P. 275 090 vom 26/4. 1926, ausg. 25/8. 1927.) M. F. MÜLLER.

**Viktor Bermann** und **Walter Pollak**, Sammlung neuerer Arbeiten auf dem Gebiete der Preßhefe-Fabrikation. Prag: K. André 1927. (62 S.) gr. 8°. M. 4.—

**Ivanhoe Ceruti**, *L'alcool: teorica e tecnica della fabbricazione, applicazioni, prodotti secondari, appunti diversi*. 3. edizione rifatta del manuale. *L'Alcool di Filippo Cantamessa*. Milano: U. Hoepli (U. Allegretti) 1927. (XII, 522 S.) 24°. L. 25.—

## XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

**G. Malcolm Dyson**, *Mikroorganismen in der chemischen Industrie*. IIb. *Nahrungsmittelherstellung und -konservierung*. (IIa vgl. C. 1927. II. 1767.) Vf. behandelt die Anwendung von Mikroorganismen bei der Herst. von Weinessig, der Essiggärung, der Säuerung von Milch für Margarine, der Herst. von Citronensäure durch Gärung u. von Nahrungsmitteln aus Sojabohnen u. die Rolle der Mikroorganismen beim Verderben von Nahrungsmitteln. (Chem. Age 17 [1927]. 458–59.) JUNG.

**Charles W. Culpepper** und **Joseph S. Caldwell**, *Das Verhalten der Anthocyanfarbstoffe bei der Konservierung*. Die Verfärbung von konservierten Früchten u. Gemüsen greift nur bei den anthocyanhaltigen Teilen an. Die anthocyanfreien Anteile bleiben unverändert. Die Verfärbung tritt nur in verzinnnten Gefäßen auf, in Glas oder Emaille bemerkt man nur eine Farbschwächung infolge der Hitzeeinw. Ggw. von Luft oder  $\text{O}_2$  begünstigt die Verfärbung. In Sn-haltigen Dosen kommt es zur Bldg. von komplexen Anthocyan-Sn-Lacken, welche eine mehr violette Farbe haben. — Verss. mit isolierten Anthocyanen u. mit gefärbten Früchten zeigten, daß die Bldg. der violetten Sn-Verbb. ein charakterist. Merkmal der roten Anthocyanfarbstoffe ist. Sie tritt auch mit Al-Verbb. auf. Die Bldg. ist reversibel, Ggw. von Alkali begünstigt sie, Zusatz von Säuren zerlegt das gebildete Salz u. regeneriert den roten Farbstoff. Der Geh. des Substrats an Säure darf jedoch nicht zu hoch bemessen werden, da sonst die Gefahr einer Blechkorrosion u. Aufslg. von Fe eintritt. Als korrosionsbeeinflussende Faktoren sind  $\text{O}_2$ , Säure, Anthocyan u. Tannin zu nennen, welche in antagonist. Zusammenhänge untereinander stehen. Hoher Säuregeh. begünstigt die Korrosion, behindert die Bldg. von Anthocyanmetallack, setzt die Oxydation von Tannin u. Bldg. von  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  herab.  $\text{O}_2$  beschleunigt die Oxydation, erhöht den Säuregeh. durch Oxydation von  $\text{Fe}^{\text{II}}$  u.  $\text{Sn}^{\text{II}}$ -Salzen. (Journ. agricult. Res. 35 [1927]. 107–32.) GRIMME.

**Ernst Waldschmidt-Leitz**, *Zur biologischen Wertigkeit von Nährpräparaten*. *Promonta* enthielt in der Trockenmasse Arginin 0,78, Lysin 0,80, Histidin 0,64, Tryptophan 0,14, Tyrosin 0,99, Cystin 0,74% (Ztschr. Unters. Lebensmittel 54 [1927]. 291–94. München, Bayer. Akademie der Wissenschaften.) GROSZFELD.

**E. Rousseaux**, *Die Kochgeschirre der Küche*. Die bei den Geräten zur Kochung unter Druck bei 120° erzielten Arbeits- u. Zeitersparnisse lassen sich auch durch Anwendung der Kochkiste erzielen. (Ann. Falsifications 20 [1927]. 477–78. Auerre, Station agronomique.) GROSZFELD.

**J. Alquier**, *Ämtliche Untersuchung über die Zusammensetzung, die Beschaffenheit und den Nährwert der Abfälle der Weizenmüllerei*. Zusammenhängende Besprechung unter Beziehung auf die französischen gesetzlichen Vorschriften. (Ann. Falsifications 20 [1927]. 445–62. Paris, Institut. des Recherches Agronomiques.) GROSZFELD.

**Ragnar Berg**, *Über den Verlust der Kartoffel an Mineralstoffen bei der üblichen küchenmäßigen Zubereitung*. Anschließend an die Verss. von GRIEBEL u. MIERMEISTER (Ztschr. Unters. Lebensmittel 1926. 52. 458; C. 1927. I. 2249) wird betont, daß die Auslaugung der Basen wesentlich stärker als die der Säuren ist, so daß der Charakter der Kartoffel als Basenbringer wesentlich herabgesetzt wird. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 54 [1927]. 314. Dresden, Weißer Hirsch.) GROSZFELD.



**L. Borasio**, *Technische Verwendungen des Reises*. Verwendung des Reises zur Herst. alkoh. Getränke, z. B. in Gemischen mit 70—80% Gerste zur Bereitung sehr klarer, pikant schmeckender Biere. (Notiziario chim.-ind. 2 [1927]. 562.) KRÜGER.

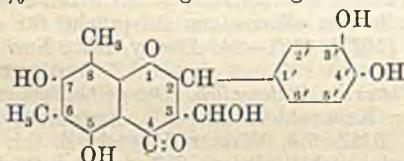
**E. Bottini**, *Über die Veränderung des Tannins in Früchten. Experimentelle Untersuchungen an Kakipflaumen*. Die Verss. ergaben, daß die Hypothesen von CONTINO (Ggw. einer kondensierenden Diastase, welche Tannin in Phlobaphene umlagert) u. von GERBER (Ggw. einer oxydierenden Diastase, welche Tannin zu CO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>O abbaut) zu Recht bestehen. Bei gewöhnlicher Temp. wirken beide Diastasen auf die Tanninveränderung ein, bei erniedrigter Temp. geht die Phlobaphenbildung zurück u. es findet nur noch ein oxydativer Tanninabbau statt. (Annali Chim. appl. 17 [1927]. 415—25. Turin.) GRIMME.

**A. Azadian**, *Der Feigenbaum der Berberi*. Zus. der Feigen (16 Proben): W. 87,64 bis 91,84, Extrakt 8,66—13,27, Asche 0,28—0,73, Säure 0,03—0,81, (N × 6,25) 0,20 bis 0,70, Zucker 8,06—10,22. Kennzahlen des Fettes: D<sup>15</sup> 0,9253—0,9493, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,670—1,725, SZ. 3—6, VZ. 193—205, JZ. (v. HÜBL) 102,8—117,4. (Ann. Falsifications 20 [1927]. 464—67.) GROSZFELD.

**Rudolf Vadas**, *Die Herstellung von Saponinsubstanzen aus Roßkastanien*. (Vgl. C. 1925. II. 499.) Aus dem mit PAc. entölten Roßkastanienmehl wird das Saponin bei 55° mit 70%ig. A. (D. R. P. 396 029) extrahiert u. in demselben Gefäß das extrahierte Mehl gemischt. Die Saponinlg. wird eingedampft, zwecks Reinigung der Rückstand in A. gel., mit Ä. das Saponin abgeschieden. Zur Entfernung des Aschengeh. wird es mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von ZnCl<sub>2</sub> erwärmt, filtriert u. mit frisch gefälltem Pb(OH)<sub>2</sub> behandelt. (Chem.-Ztg. 51 [1927]. 895. Nyirbátor, Ungarn.) JUNG.

**Felix Ehrlich**, *Neue Untersuchungen über Pektinstoffe*. Zusammenfassender Vortrag. (Ztschr. angew. Chem. 40 [1927]. 1305—13. Breslau.) BEREND.

**A. Heiduschka** und **B. Bienert**, *Beitrag zur Kenntnis des Kakaorotes*. Kakaorot, ein den Gerbstoffroten u. Phlobaphenen ähnlicher Körper, findet sich in den (nicht entfetteten) Kakaobohnen zu etwa 1,8—2,0%, bildet, fein verrieben, ein amorphes, schwach violettstichiges, schönes rotes Pulver u. verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schm., unter Bldg. übelriechender Dämpfe. Mit verd. Mineralsäuren gibt es in alkoh.-wss. Lsg. eine Aufhellung, in Soda ist es l. mit dunkelroter, in verd. wss. Alkalien mit grüner Farbe, die sofort unter Zers. u. Dunkelfärbung verschwindet. Es reagiert gegen Lackmus neutral, hat einen eigenartigen u. zusammenziehenden Geschmack, ist äußerst hygrooskop. u. enthält nur C, H u. O, keinen N, im Mittel 60,96% C. 4,78% H u. 34,29% O. In W. u. organ. Lösungsm. ist es kolloidal gel., zeigt keine färbenden Eigg.,



spaltet beim Erhitzen mit W. oder verd. Schwefelsäure keinen Zucker ab, geht aber dabei in dunkelrote, rotbraune, bei stärkerer Einw. in schwarzbraune bis schwarze Prodd. über; letztere zeigen die Eigg. von Huminsäuren. Bei der Behandlung

mit wss. Kalilauge oder beim Schmelzen mit Kali wird der größere Teil ebenfalls in braune bis schwarzbraune Prodd. übergeführt (es verhält sich hierbei wie Gerbstoffrote, die Catechinderivv. sind, u. dürfte ähnliche Konst. haben), ein kleinerer Teil aber wird derart gespalten, daß Essigsäure, Protocatechusäure u. ein Phloroglucinderiv., vermutlich 2,4,6-Trioxo-1,3-dimethylbenzol, gefaßt werden konnten. Es liefert eine Acetyl-u. Benzoylverb. Auf Grund dieses Verh., der Analyse u. Mol.-Gew.-Best. wird dem Kakaorot die Formel (C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>)<sub>x</sub> eines 3',4',3,5,7-Pentaoxy-6,8-dimethyl-2,3-dihydroflavonols (s. obensteh. Formel) zuerkannt. (Journ. prakt. Chem. [2] 117 [1927]. 262—72. Dresden, Techn. Hochschule.) BLOCH.

**W. Vaubel**, *Weitere Untersuchungen über die Brom-Jodzahlen von Butter und anderen Speisefetten*. (Vgl. Ztschr. Unters. Lebensmittel 53. 151; C. 1927. II. 184.) Wie gezeigt wird, setzen die Brom-Jodzahlen der Butter sich zusammen aus: Bromaufnahme durch unveränderte Ölsäure, durch etwa gebildete molekulare Vereinigung von 2 Mol. Ölsäure in Tetramethylenbindung, durch etwa vorhandene leinölarartige Säure in ähnlicher Bindung u. durch etwa vorhandenes bzw. in Trimethylamin oder Formaldehyd umgewandeltes Cholin. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 54 [1927]. 275 bis 279.) GROSZFELD.



**G. Drucker**, *Chemische Veränderungen im Fleisch und in der Lake von gesalzene Fischen*. Die geschmacklichen Eigg. der gesalzene Fische werden von der Art des verwendeten Kochsalzes, dessen Ca- u. Mg-Geh. nur wenig beeinflusst, dagegen sind weit wichtiger die Frische der Fische, ihre Vorbereitung, Temp. u. Konz. des Salzes. Die dem Fischfleisch zarte Konsistenz u. guten Geschmack verleihe Eiweißspaltung kann sehr weit fortschreiten, ohne den Geschmack zu verderben; bei der Lagerung von Weißmeerheringen erreichte der formoltitrierbare N in der Gewebsfl. 21% des Gesamt-N. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 54 [1927]. 253—57. Moskau, Wissensch. Fischereinst.)

GROSZFELD.

**D. B. Dill** und **P. B. Clark**, *Formaldehyd in Fisch*. Keines der von Vf. erhobene Ergebnisse war bedingt durch Formaldehyd, der durch Oxydation von Trimethylamin entstanden war im Gegensatz zu TANKARD u. BAGNALL (Analyst 51. 565; C. 1927. I. 534). (Analyst 52 [1927]. 222. San Francisco [Calif.])

RÜHLE.

**H. Zeller**, *Zur Frage der Abtötung verschiedener Tierseuchenerreger bei der schonende Dauerpasteurisierung der Milch*. Zu den Pasteurisierungsvers. wurden ein Vierzellendauererhitzer der Fa. AHLBORN, Hildesheim u. ein Vierzellendauerheißhalter der Bergedorfer Eisenwerke benutzt. Im Vierzellendauererhitzer verlor mit Maul- u. Klauenseuchevirus versetzte Milch bereits nach 10 Min. langer Erhitzung auf 60—63° ihre Infektiosität. In kleinen Aphotendeckenstückchen war das Virus nach 30 Min. abgetötet, nach 15 Min. noch nicht. Die Erreger des seuchenhaften Verwerfens, Abortusbacillen, wurden zum größten Teil bereits im Vorwärmer abgetötet, in den Zellen des App. sicher nach 10 Min. langer Dauerpasteurisierung. Tier. Stämme der Coli-Paratyphusgruppe waren nach 1/2std. Erhitzung im Vierzellennapp. abgestorben, bei Vers. mit menschlichen Stämmen der Paratyphus-Typhusgruppe enthielt die damit infizierte Milch nach 30 Min. langer Erhitzung keine lebende Keime mehr. Mit frisch isolierten Mastitis-Streptokokken versetzte Milch zeigte nach 30 Min. langer Erhitzung wohl eine erhebliche Verminderung der Kokken, aber entwicklungsfähige Streptokokken waren noch vorhanden. Zur Infektion der Vers.-Milch mit Tuberkelbacillen diente Milch von eutertuberkulösen Kühen. Es zeigte sich, daß die 1/2std. niedrige Dauerpasteurisierung der Milch hinsichtlich der Abtötung der in ihr enthaltenen Tuberkelbacillen im großen u. ganzen gutes leistet, daß aber bei den mit dauerpasteurisierte Milch gefütterten Schweinen u. Kälbern doch einzelne Fälle zu verzeichnen waren, in denen durch die Weiterverimpfung von Lungenteilen sowie von makroskop. oft unveränderten Lymphknoten das Vorhandensein lebender Tuberkelbacillen erwiesen worden ist. (Dtsch. tierärzt. Wehschr. 35 [1927]. 762—65. Berlin-Dahlem.)

FRANK.

**C. A. Holmquist**, *Hygienische Konstruktion und Anordnung von Milch-Pasteurierungsanlagen*. Beschreibung der zu stellenden allgemeinen Ansprüche für solche Anlagen. (Amer. Journ. publ. Health 17 [1927]. 1121—24. Albany, NY., New York, State Dep. of Health.)

GROSZFELD.

**Osakar Laxa**, *Zusammensetzung des Fettes der Stutenmilch*. Das gelbe Fett enthält weder Butter- noch Capronsäure. Zus. u. Kennzahlen: F. 8—9°, Erstarrungspunkt 5—6°, Refraktion bei 40° 50, VZ. 227,8, RMZ. 7,0, Wauters-Polenske-Z. 6,1, Mol.-Gew. der flüchtigen l. 163,8, der unl. 194, der nichtflüchtigen 283, der nichtflüchtigen gesätt. Säuren 249, JZ. 61, der unl. Säuren 62,2, der nichtflüchtigen Säuren 34—35°, deren Erstarrungspunkt 20°. Caprylsäure 2,29, Caprinsäure 2,19, Ölsäure 67,80, Rest 27,72%<sub>0</sub>. (Ann. Falsifications 20 [1927]. 462—64. Prag, Ecole Polytechn. Tchèque.) GD.

**Viktor Gerber**, *Über die Bedeutung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit der Milch und ein neues, praktisches Verfahren zu deren Bestimmung*. Anschließend an die frühere Unters. (vgl. Ztschr. Unters. Lebensmittel 51. 336; C. 1927. I. 533.) Angaben über Einfluß der Temp., Säuerung, Abrahmung, Wässerung, Labgewinnung u. Milchzuckerzusatz auf die Leitfähigkeit von n. Milch, 131 Analysen anormaler Milchproben. Beschreibung eines neuartigen Meßgefäßes (Abb. in der Quelle), das auch als Durchflußgefäß verwendbar ist. Als Vergleichsmsg. bewährte sich statt Milchserum oder Milchschmelz. NaCl-Lsg., deren Konz. so gewählt wird, daß die Meßbrückenablesung für n. Milch in die Brückenmitte fällt. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 54 [1927]. 257—70. Zürich.)

GROSZFELD.

**Nis Petersen**, *Die Bedeutung der Zusammensetzung der Eiweißstoffe im Milchviehfutter*. Zusammenfassende Erörterung der in den letzten Jahren gewonnenen Forschungsergebnisse über Eiweißstoffe vom Standpunkte der prakt. deutschen Tierzucht aus. (Milchwirtschaftl. Ztrbl. 56 [1927]. 209—12. Berlin.) RÜHLE.



**G. W. Monier-Williams**, *Ein neues Verfahren zur Bestimmung von Benzoesäure in Nahrungsmitteln*. Es beruht auf der Flüchtigkeit von Benzoesäure mit Wasserdampf aus einer gesätt. NaCl-Lsg., die bei 109° sd., u. Überleiten des Benzoesäure enthaltenden Dampfes über angefeuchtete Mg-Späne, wobei sich Mg-Benzooat bildet, das nach Abbrechen der Dest. nach 3 Stdn. mit h. W. vom Metall abgelöst wird. Der verwendete App. wird an Hand einer Skizze nach Einrichtung u. Wirksamkeit beschrieben. Das Arbeiten mit dem App. ist bequem u. genau; das Verf. ist indes nur für fettfreie Nahrungsmittel verwendbar. (Analyst 52 [1927]. 572—75.) RÜHLE.

**A. Gottfried**, *Beitrag über die Zusammensetzung und Untersuchung von Milchgebäck*. Untersuchungsergebnisse, nach denen neben dem CaO-Geh. besonders die Methylorangealkalität der Asche für die Beurteilung wichtig ist. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 54 [1927]. 279—81. Magdeburg, Städt. Nahrungsmittel-Untersuchungsamt.)

GROSZFELD.

**S. Lutochin**, *Untersuchung über den Zuckergehalt verschiedener Wassermelonen- und Melonensorten*. Analysenergebnisse von 89 Wassermelonen u. 16 Melonen. Bei ersteren ist in 95% der Fructosegeh. höher als der an Glucose u. Saccharose, im Mittel von 66 Proben 52,1 bzw. 33,4 bzw. 14,5%. Bei den Melonen schwankt der Glucosegeh. von 0,09—3,70% (Fructose 1,85—3,92, Saccharose 0,24—7,60%). (Ztschr. Unters. Lebensmittel 54 [1927]. 281—89. Moskau, Staatl. Polytechn. Museum.) Gd.

**F. Scurti und D. Cortese**, *Über die Feststellung des Lebens in Früchten und Gemüsen und über seinen Nachweis mittels des Potentiometers*. Verbindet man die Pole eines Potentiometers mit verschiedenen Gewebeteilen von Früchten oder Gemüsen (einfaches Einstecken der in einem Pt-Draht endenden Pole genügt), so stellt man am Potentiometer einen deutlichen Ausschlag fest, der bei den verschiedenen Objekten verschieden groß ist. Generell steht fest, daß der Ausschlag um so größer ist, je frischer das Objekt ist. Mit fortschreitender Alterung infolge des Lagerns geht er ständig zurück. (Annali Chim. appl. 17 [1927]. 407—14. Turin.)

GRIMME.

**Kiesgen**, *Mel und Mel depuratum*. Unterscheidung des natürlichen Honigs vom Kunsthonig mit Hilfe der Formoltitration. Ausführung der Rk. geschieht auf folgende Weise: Verdünnen von 40 g Honig mit 100 ccm W. u. Zusatz von 0,2 ccm einer 2%ig. Phenolphthaleinslg. Titration mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH auf Rosa. Auffüllen mit dest., abgekochtem W. auf 200 ccm, Teilung der Lsg. in  $2 \times 100$  ccm, wovon in einem Falle die Lsg. mit 10 ccm neutralisierter Formollsg., im anderen Falle mit 10 ccm W. versetzt wird. Bei Naturhonig verschwindet auf Zusatz der Formollsg. die rote Farbe sofort. Es wird solange  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH zugefügt, bis die Farbe der Wasserprobe entspricht. Bei Kunsthonig bleiben die Färbungen auf Formolzusatz bestehen oder werden durch 1—2 Tropfen  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH wieder hergestellt. — Besondere Bedeutung dieser Rk. für die Prüfung von Mel depuratum u. Mel Foeniculi. Da im Mel depuratum Aromastoffe, Stickstoffverb., organ. Säuren u. Fermente zum Teil zerstört sind, empfiehlt Vf. Herst. von Mel Foeniculi aus reinem Bienenhonig. (Apoth.-Ztg. 42 [1927]. 1425—26.)

L. JOSEPHY.

**S. Lutochin**, *Über die Bedeutung des Wassermelonensirups als Nahrungsmittel*. 3 Proben enthielten im Mittel Glucose 33,26, Fructose 11,25, Saccharose 14,74%. Aus dem Vorherrschen der Glucose ist auf Zubereitung aus unreifen Früchten zu schließen. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 54 [1927]. 290—91. Moskau, Staatl. Polytechn. Museum.)

GROSZFELD.

**William La Rosa**, *Ein schnelles Verfahren zur Herstellung kristallisierten Eieralbumins*. Das Weiße von 24 nicht mehr als 3 Wochen alten Eiern, dessen Vol. man bestimmt, schlägt man zur Zerstörung der Membrane u. gibt langsam unter weiterem Schlagen einen gleichen Raumteil gesätt. Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  hinzu. Nach 12—15 Stdn. Stehen zentrifugiert man das Globulin ab. Die überstehende Fl. wird abgehoben; sie muß ganz klar sein, andernfalls wiederholt man das Stehenlassen u. Zentrifugieren u. filtriert schließlich durch Papier. Der Erfolg hängt erheblich davon ab, daß die Lsg. klar ist. Man mißt das Vol. der Lsg. u. gibt unter Rühren 10%ig. Essigsäure tropfenweise solange zu, bis die Lsg. bei weiterer Zugabe durch Rühren nicht mehr klar wird. Dann gibt man noch 1 ccm Essigsäure auf je 100 ccm der Eieralbuminslg. zu, wobei der isoelekt. Punkt von Eieralbumin erreicht wird ( $p_H = 4,8$ ) u. die Bedingungen für das Krystallisieren des Albumins besonders günstig sind. Es genügt gewöhnlich ein 24-std. Stehen, um die völlige Krystallisation des Albumins zu erreichen. Die Krystalle zentrifugiert man ab, löst in wenig W., trennt vom Unl. durch Zentrifugieren, gibt zur Lsg. gesätt. Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , bis ein beständiger Nd. er-



scheint, u. weiter 3 ccm für je 100 ccm der Albuminlg. Man impft mit einigen Krystallen u. läßt über Nacht stehen. Das Albumin ist jetzt für die meisten Zwecke prakt. rein, andernfalls muß es wie angegeben umkrystallisiert werden. Zur Abscheidung des  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  wird gegen Leitungswasser dialysiert, unter Druck, um Verdünnung zu vermeiden, wofür 6 Tage genügend erscheinen. Anschließend dialysiert man noch 24 Stdn. gegen destilliertes W. (Chemist-Analyst 16 [1927]. Nr. 2. 3. New York City.) RÜHLE.

**Adalbert Humayer**, Wien, *Herstellung von Brot*. Dem Brotmehl wird außer Marmelade noch feinstes Mehl von Nüssen bzw. Mandeln zugesetzt. Zweckmäßig verwendet man auf 6 bis 7 Gewichtsteile Nußmehl etwa 30 Teile Brotmehl u. 10 Teile Marmelade. Das Brot besitzt Nährwert, ist leicht verdaulich u. haltbar. (Oe. P. 107 430 vom 2/6. 1925, ausg. 10/10. 1927.) RÖHMER.

**C. H. Boehringer Sohn, Chem.-Fabrik**, übert. von: **Heinrich Schneider** und **Frank Rahn**, Nieder-Ingelheim, *Backpulver*, hergestellt aus *Ca-Tartrat* mit anderen Backmitteln, wie *Ca-Formiat*, *-Acetat*, *-Lactat* oder auch mit sauren Mitteln, wie Weinsäure, Weinstein, Bilactat, saure Phosphate etc. Z. B. geben 48 Teile *Ca-Tartrat*, 61,2 Teile *Ca-Lactat*, 51,5 Teile  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  u. 83,5 Teile  $\text{NaHCO}_3$  ein geeignetes Backpulver. Das *Ca-Tartrat* kann auch durch andere neutrale *Ca-Salze* ersetzt werden, z. B. von *Oxycarbonensäuren*, wie *Zuckersäure*. (A. P. 1 641 013 vom 1/9. 1925, ausg. 30/8. 1927. D. Prior. 30/5. 1925.) M. F. MÜLLER.

**Dried Milk Dairy Products Ltd.**, London und **Jose Manuel Sierra**, Southall, England, *Vorrichtung zur Herstellung von Milchpulver u. dgl.*, bei welcher zerstäubte Milch mit erhitzter Luft in eine Trockenkammer eingespritzt wird u. die in dem Luftstrom enthaltenen feinen Milchteilchen in senkrechten Filtertaschen abgeschieden werden, dad. gek., daß die Filtertaschen so neben der Trockenkammer gelagert sind, daß das Milchpulver aus den Filtertaschen gleichzeitig mit den unmittelbar aus der Trockenkammer kommenden Milchpulverteilchen in Sammeltrichter fällt. — Der Sammeltrichter besitzt zweckmäßig zwei Abteilungen, deren obere Enden symm. unterhalb der Trockenkammer liegen. Mit Hilfe dieser Vorr. erhält man ein gleichmäßiges Gesamtprod. (D. R. P. 450 958 Kl. 53 e vom 27/3. 1923, ausg. 17/10. 1927. E. Prior. 27/3. 1922.) RÖHMER.

**F. H. Faulding & Co., Ltd.**, übert. von: **Luther Robert Scammel**, Adelaide (Süd-Australien), *Milchsäurehaltiger Sirup als Kindernährmittel*, bestehend aus Sirup mit 25% Wassergeh. u. 7—9% konz. Milchsäure, der zu der abgekochten u. gekühlten Milch zugesetzt wird. (Aust. P. 858/1926 vom 5/3. 1926, ausg. 9/9. 1926.) M. F. MÜ.

**Alfred Zierer** (Erfinder: **Gustav Winkler**), Wien, *Herstellung einer milden, aromatischen Yoghurt dickmilch bzw. eines süßen Yoghurtgerichtes*, dad. gek., daß man abgekochte oder pasteurisierte Milch mit Fermenten versetzt, die aus einer Mischung von Reinkulturen von Yoghurtbakterien (*Bact. Bulgaricum*), Säure u. Lab bildenden Kokken (*Micrococcus lactis acidi* Löhnis), mit gewissen weder A. noch  $\text{CO}_2$  bildenden Hefearten (*Torula*, *Mycoderma*) bestehen. (Oe. P. 107 578 vom 9/6. 1926, ausg. 25/10. 1927.) RÖHMER.

**Elektrofutter-Gesellschaft m. b. H.**, Dresden, *Konservierungsanlage für saft-haltige Pflanzenstoffe* mit drei dem Futter aufliegenden, an je eine Phase des Drehstromnetzes angeschlossenen Elektroden u. einer am Boden liegenden Nullpunkts-elektrode, dad. gek., daß als Konservierungsraum ein einziger Behälter dient. — Die Behälter können so bei Anwendung mehrerer Behälter der Reihe nach gefüllt werden, so daß in jedem Behälter nur eine Futtermittelsorte liegt. (D. R. P. 451 143 Kl. 53 g vom 11/11. 1922, ausg. 21/10. 1927.) RÖHMER.

**Elia Savini**, *Chimica ed analisi del latte e dei latticini*. Milano: U. Hoepli (U. Allegretti) 1927. (XXVII, 542 S.) 24<sup>o</sup>. L. 28.—.

## XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

**Kurt Täufel** und **José Cerezo**, *Über die durch die Ranzigkeit in den charakteristischen Kennzahlen der Fette hervorgerufenen Veränderungen*. (Vgl. C. 1927. I. 2451.) Vf. erörtert die Vorgänge, die sich beim Ranzigwerden von Fetten u. Ölen abspielen, die sogenannte arom. oder Ketonranzigkeit (in der Cocosölgruppe) u. die Ölsäureranzigkeit (in hauptsächlich ungesätt. Glyceride enthaltenden Fetten = Ölen). Die



Prüfung eines Öles durch den Geruchssinn ist kein zuverlässiges Kriterium für dessen Verdorbenheit. — Experimentelle Unters. eines durch die charakterist. Verdorbenheitsrkk. als ranzig gekennzeichneten, 20 Jahre alten Rüböls (Rapsöls) bestätigen die auf Grund der veränderten analyt. Kennzahlen aufgestellten theoret. Berechnungen u. bilden eine weitere Stütze der Ölsäureranzigkeitshypothese. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 25 [1927]. 349—62. München, Deutsche Forschungsanstalt f. Lebensmittelchemie.)  
BENCKISER.

**Johannes Scheiber**, *Neuere Ansichten über die Vorgänge bei der Trocknung fetter Öle*. (Vgl. C. 1927. II. 1414.) Sehr eingehende Literaturübersicht unter krit. Stellungnahme des Vf. — Nach Verss. des Vf. trocknet Leinöl unter Ausschaltung von O nicht. So wie Jodlsg. ist nach Vf. auch SnCl<sub>4</sub> ein Polymerisationskatalysator für Holz-, nicht aber für Leinöl. In Unters. mit **H. Hildebrandt** (Dissertation Leipzig) hat Vf. festgestellt, daß der Holzölfilm ohne prakt. Gewichtsvermehrung sich bildet, wobei der Ö jedoch eine wohl katalyt. anzusprenchende Rolle spielt. Die späterhin einsetzende Gewichtsvermehrung ist eine Autoxydationserscheinung, die mit der Bldg. des Films nichts zu tun hat. — Die rein kolloidchem. Beurteilung der Trockenvorgänge lehnt Vf. ab, vor allem auch deshalb, weil sie Vorhersagen über die unter gewissen Bedingungen zu erwartenden Rkk. nicht erlaubt, während die Kenntnis der chem. Zus. eines Öles immerhin gewisse Anhaltspunkte gibt. (Ztschr. angew. Chem. 40 [1927]. 1279—85. Leipzig, Univ.)  
HELLER.

**R. Linsert**, *Verfahren zum Desodorisieren (Geruchlosmachen) von Ölen und Fetten*. Nach dem System NILGEN findet eine innige Berührung zwischen Öl u. Dampf statt, ohne daß die Füllung des Dampfers in starke verlustbringende Wallungen gerät. Hierdurch soll eine Dampfersparnis von ca. 50% u. eine Erhöhung der Chargenmenge um 25—30% erzielbar sein. (Seifensieder-Ztg. 54 [1927]. 781—82.)  
HELLER.

**L. Margaillan, A. Dupuis und J. Rosello**, *Chemische Untersuchung der Pracaxy- und Owalakerne und ihrer Öle*. *Pracaxy- oder Pracachykerne*: von *Pentaclethra filamentosa* (Brasilien), ca. 40 × 35 × 9 mm, mittleres Gewicht 7,5 g, Schale matt, graubraun, gestreift, 10,6% W., 1,4% Asche, 14,4% Protein, 43,3% Fett + Harz, 4,2% Cellulose, 21,1% N-freie Extraktstoffe. Das Fett ist hellgelb, schmeckt schwach bitter u. duftet ähnlich gerösteten Kakaobohnen; F. 28°, n<sub>D</sub><sup>40</sup> = 1,4561, VZ. 182, SZ. 3,6, Jodzahl 67,3, Reichert-M.-Zahl 1,2, Acetylzahl 54,2, Harzgeh. (Mol.-Gew. 470) 0,7%. *Owalakerne*: von *Pentaclethra macrophylla* (Kongo), ca. 65 × 45 × 10 mm, im Mittel 12 g schwer, glänzend braune Schale mit mattem dunkelbraunem Kern. 8,5% W., 2,1% Asche, 25% Protein, 41% Fett, 5% Cellulose, 18,4% N-freie Extraktstoffe. Das industriell gewonnene Vorschlagöl war bernsteingelb, hatte angenehmen Erdnußgeschmack, F. 24°, Erstarrungszone von 23—10°, n<sub>D</sub><sup>40</sup> = 1,4682, D.<sup>40</sup> 0,902, VZ. 181, SZ. 3,7 [ein m. PAe. vom Kp. 83° extrahiertes Öl hatte SZ. 24,7 (? Ref.)], Jodzahl 98,9, Reichert-M.-Zahl 1,27, Acetylzahl 0, 0,5% Harz. Das mittlere Mol.-Gew. der Fettsäuren betrug 309. (Ann. Musée Colonial Marseille [4] 3. [1925] Nr. 3. 23—28.)  
HELLER.

**L. Margaillan**, *Chemische Untersuchung der Jaboty-Kerne und ihres Öls*. Die aus Brasilien (von einer *Lecythidacee*?) stammenden *Jabotykerne* sind ockerfarbig u. haben folgende Zus.: 5,7% W., 4% Asche, 7,9% Protein, 53,7% Öl, 12,4% Cellulose, 16,3% N-freie Extraktstoffe. Das hellgelbe Fett vom F. 45° hat EP. 36°, n<sub>D</sub><sup>40</sup> = 1,4553, VZ. 228, Jodzahl 23,1, Reichert-Meissl-Zahl 1,3, Acetylzahl 32, 1,6% Unverseifbares, 3% Harzbestandteile. Die unl. Fettsäuren (94,3%) haben EP. 35,1° u. das mittlere Mol.-Gew. 259. Ihre Zus. ist etwa: 35% fl. Säuren; 3,4% Stearinsäure, 43,6% Palmitinsäure, 28% Myristinsäure. (Ann. Musée Colonial Marseille [4] 3 [1925]. Nr. 3. 37 bis 38.)  
HELLER.

**John Allan und Charles Watson Moore**, *Die Phytosterinacetatprobe und das Phytosterin des Sonnenblumensamenöles*. Die Anwendung der Phytosterinacetatprobe von BÖMER zur Auffindung tier. (besonders hydrierter Fisch- u. Walöle) in pflanzlichen Ölen (besonders Sonnenblumensamenöl = SSÖl) erweist sich als schwierig, seit neben dem bei oder wenig über 125° schm., noch andere zwischen 115—250° schm. Phytosterinacetate isoliert wurden. (F. des Cholesterinacetats 114—115°). Vf. haben aus SSÖl (wie seinem Hydrierungsprod.) u. anderen zu Genußzwecken dienenden Ölen durch Verseifung, Fällung der Sterine aus der Lsg. der Fettsäuren in Ä.-Leichtbz. mit Digitonin, Acetylierung u. Krystallisation aus Acetanhydrid u. 95%ig. Ä. bis zur F.-Konstanz die Phytosterinacetate der bzgl. Öle rein dargestellt (Tabelle mit korr. FF.). Beim SSÖl konnten auch aus dem durch Extraktion der Ca-Salze der Fettsäuren mit



Aceton gewonnenen Unverseifbaren, Entfernung der Nichtsterine mit A. u. Konz. des letzteren die Phytosterine isoliert werden. Als Hauptbestandteil ergab sich hierbei nach Acetylierung der Rohsterine u. frakt. Krystallisation aus A. ein *Acetat*, C<sub>20</sub>H<sub>49</sub>O·COCH<sub>3</sub>, F. 119,5° (korr.), VZ. 458. Durch Krystallisation des nicht acetylierten Prod. aus Essigester-A. (+ etwas W.) konnte auch eine, die Farbenkk. der Phytosterine aufweisende *Verb.*, F. 135,5° (korr.) gewonnen werden. Aus dem Rückstand der alkoh. Mutterlauge der Hauptausscheidung ließen sich ferner über das Digitonid geringe Mengen eines *Acetats*, F. aus A. 115,5°, isolieren. Misch-FF. gleicher Teile der Phytosterinacetate von SSÖl (F. 119,5°) bzw. von Oliven-, Baumwollsamens-, Arachis- u. Sesamöl mit Cholesterinacetat: 121—122° (abn., daher Schwierigkeit des Nachweises tier. Fette im Gemisch mit pflanzlichen Ölen), bzw. 121°, 122°, 122,5° u. 123,5° (korr.). (Journ. Soc. chem. Ind. 46 [1927]. T 433—34.) HERZOG.

**P. Stamberger**, *Über die Vulkanisation der Öle*. Es sollte der Vorgang der Vulkanisation der Öle geklärt werden. Verss. mit Rüböl gaben kein klares Bild, da Rüböl das Triglycerid verschiedener Fettsäuren ist; immerhin wurde festgestellt, daß die Rk. stark exotherm verläuft, 1% des zugesetzten Schwefels als H<sub>2</sub>S entweicht u. ein angenehm riechendes schwefelhaltiges Öl überdestilliert. Beim Vulkanisieren des einheitlichen Triglycerids *Triolein* ergab sich, daß der Vorgang in zwei voneinander scharf trennbaren Stufen verläuft. Zunächst bildet sich eine Schwefelverb. des Öls, indem sowohl an die Ölsäure wie an den Glycerinrest Schwefel sich chem. anlagert. Dann wird durch weitere Wärmewrkg. diese Verb. polymerisiert u. verändert ihre physikal. Eigg.

**Versuche**. Das Öl wurde mit Schwefel zusammen in einem Kolben im Stickstoffstrom unter Rühren auf dem Ölbad erhitzt auf 150°, wobei sich der Schwefel auflöst u. das Öl sich verdunkelt. Ein Teil des Schwefels entweicht in Form von H<sub>2</sub>S. Schließlich wird die M. fest. Die klebrige, elast. M. läßt sich in einen acetonlös., einen benzinlös. u. einen in beiden unl. Teil trennen. Letzterer ist in Benzin stark quellbar. Die elementare Zus. der 3 Körper wies keinen Unterschied auf, sie liegen wohl nur in verschieden polymerisiertem Zustande vor. Die durch Verseifen isolierten Fettsäuren sind leichtfl., kristallin., ll. Aus dem Molekulargew. ergibt sich, daß die drei Fettsäuren durch die Schwefelwrkg. aneinander geknüpft sind. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46 [1927]. 837—40. Amsterdam, Univ.) FIEDLER.

**J. Pritzker und Rob. Jungkunz**, *Über Mandel-, Aprikosenkern- und Pfirsichkernöl*. Reines Mandelöl liefert keine BELLIERsche Rk., ebenso verhält sich Pfirsichkernöl. Die Rk. von KREIS auf Pfirsichkernöl ist nicht für dieses, sondern für Aprikosenkernöl kennzeichnend, noch 5% in Mandelöl nachweisbar. Die Salpetersäurerk. ist der von BIEBER vorzuziehen u. liefert nur bei Aprikosenöl Färbung. Die Rk. von MABEN erwies sich als ungeeignet. Als Pfirsichkernöl wird meistens Aprikosenkernöl gehandelt. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 54 [1927]. 233—42. Basel.) GD.

**Walter Obst**, *Die Wasserkapazität der Trane und gehärteten Trane*. Literaturreferat, insbesondere der Arbeiten von BRAUER. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 24 [1927]. 600—601.) HELLER.

**Carl von Noorden**, *Über die Stellung des Arztes zur Margarine*. Vf. würdigt die Vorzüge einwandfrei hergestellter Margarine, die vielfach in chem. u. bakteriolog. Beziehung günstiger zu beurteilen ist als sogenannte Landbutter, die ohne Marktkontrolle direkt in die Häuser geliefert wird. Ihrer Verwendung in der Krankenküche stehen bei Berücksichtigung der individuellen Eigenart des Kranken keinerlei Bedenken entgegen. Das Fehlen von Vitaminen kann durch Zusatz von aktiviertem *Ergosterin* ausgeglichen werden. (Therapie d. Gegenwart 68 [1927]. 481—83. Frankfurt a. M.) FRANK.

**Arthur Scheunert**, *Über den Vitamingehalt der bei der Margarinefabrikation verwendeten technischen Sojaphosphatidpräparate*. Fütterungsverss. nach denen die Zubereitungen nur Spuren von Vitamin A u. nach Verss. von J. Reschke kein antirachit. Vitamin enthalten. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 54 [1927]. 302—07. Leipzig, Univ.) GROSZFELD.

**N. Welwart**, *Kalkbeständige Seifen und deren Beurteilung*. Die Bldg. von Kalkseifen geschieht nicht im stöchiometr. Verhältnis der Reagentien. Jede Seife besitzt eine bestimmte „natürliche“ Kalkbeständigkeit, deren Größe allerdings sehr verschieden ist. Die nach D. R. P. 307 581 hergestellten Seifen sind hoch kalkbeständig, u. ihre Anwendung für Textilwäschereien u. verwandte Betriebe ist durch D. R. P. 400 131 geschützt. (Seifensieder-Ztg. 54 [1927]. 779—81. Wien IX.) HELLER.



**Josef Augustin**, *Kalkbeständigkeit von Seifen, speziell von Methylhexalin- und Türkischrotöl-Seifen*. Wirklich kalkbeständig ist nur die *Monopoleife*. Eine gewisse Kalkbeständigkeit erzielte Vf. durch Zusatz von *Galle*, *Casein* u. anderen Schutzkolloiden zu an u. für sich kalkempfindlichen Seifen. Methylhexalin vermindert die Kalkempfindlichkeit nicht stark, täuscht dies jedoch durch Peptisation der bereits gebildeten Ca-Seife vor. (Seifensieder-Ztg. 54 [1927]. 781. Fürstenfeldbruck.) HELLER.

**H. Pomeranz**, *Sauerstoffabgebende Waschmittel*. Die Anwendungsweise, nicht das Waschmittel ist schuldig! (Seifensieder-Ztg. 54 [1927]. 852—53.) HELLER.

**M. Klostermann** und **H. Quast**, *Beiträge zur Bestimmung von Butter- und Cocosfett*. Durch Freimachen der Buttersäure mittels Oxalsäure (statt  $H_2SO_4$ ) kann erstere auch bei Ggw. von Nitraten abdestilliert werden. Daher vereinfachte Vorschrift für *A-* u. *B-Zahl*: 5 g Fett mit 3 g Kalilauge (1:1) u. 8 g Glycerin verseifen mit W. auf 100 ccm auffüllen, bei 80° mit 25 ccm  $MgSO_4$ -Lsg. (150 g des Salzes im l) ausfällen, 5—10 Min. bei 80° halten, auf 20° bringen, zu 100 ccm Filtrat 25 ccm 0,1-n.  $AgNO_3$ -Lsg., eine Stde. bei Lichtabschluß stehen lassen, in 100 ccm Filtrat, den Ag-Überschuß mit 0,1-n. KCNS-Lsg. nach Zusatz von 10 ccm 0,1-n.  $HNO_3$  u. 3 ccm gesätt.  $Fe-NH_3$ -Alaunlg. ermitteln. Doppelte Anzahl ccm 0,1-n.  $AgNO_3$ -Lsg. = *A-Zahl*. — Das mit W. nachgewaschene auf 150 ccm gebrachte Filtrat wird mit KOH neutralisiert, dann 1 g Oxalsäure zugesetzt u. 120 ccm abdestilliert; Destillat mit 0,1-n. KOH titriert, Ergebnis verdoppelt = *B-Zahl*. — Auf Grund besonderer Verss. war *Buttersäure*, *Capronsäure* u. *Caprylsäure* mit  $MgSO_4$  nicht fallbar, dagegen *Laurinsäure* u. *Myristinsäure* fast restlos. Von Ag-Capronat waren 0,12 g, von Ag-Caprylat 0,023 g in 100 ccm W. l. — Bei Beseitigung der Laurinsäure vor der Dest. wurden neue besonders kennzeichnende Werte für RMZ. u. PZ. erhalten, bei Butterfett 22,35—23,1 bzw. 0,87—0,91, bei Cocosfett 6,1—6,3 bzw. 12,96—12,15. Auch die Aussalzung der Destillate wie bei der Buttersäurezahl nach GROSZFELD führten zu neuen Kennzahlen, neue RMZ. bzw. neue PZ. für Cocosfett 0,12 bzw. 18,6, für Butterfett 18,95 bzw. 4,04. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 54 [1927]. 297—302. Halle a. S., Univ.) GROSZFELD.

**Shintaro Ogawa**, *Eine Mikromethode zur Bestimmung der „Wasserstoffzahl“*. Es wird ein Verf. u. Apparat zur Best. der Wasserstoffzahl in Fetten, Fettsäuren u. a. bei kleinster Substanzmenge angegeben. (Science Reports Tôhoku Imp. Univ. 16 [1927]. 671—76.) WILKE.

**Norman J. Thompson**, *Selbsterhitzung von Ölen*. Chem. Methoden, wie die Absorption von Jod u. Sauerstoff, sind kein geeignetes Kriterium. Die ursprüngliche MACKAY-Methode wird durch Erhöhung der Prüfmenge an Öl auch für weniger gefährliche Öle verwendbar. Mit einer neuen Prüfmethode, bei der eine nur geringe Temperaturdifferenz zwischen dem Ölmuster u. seiner Umgebung eingehalten wird, konnte gezeigt werden, daß manche Öle, die man bisher für weniger gefährlich hielt, unter bestimmten Umständen weit größere Gefahr, als die für sehr gefährlich gehaltenen, bieten können. (Ind. engin. Chem. 19 [1927]. 394—97.) TYPEK.

**Hans v. Nabell**, *Einiges über Mackey-Proben*. Die bereits von MACKAY u. INGLE erkannte Tatsache, daß *Metallseifen* die Oxydation von Oleinen katalyt. beschleunigen, wird von Vf. bestätigt. Da bei der Mackeyprobe in der Regel Metallnetze verwendet werden, so können diese zu Fehlern in der Best. Anlaß geben. Weitausmaschige Cu- oder Ag-Netze können unbeanstandet bleiben. Vf. zeigt jedoch, daß engmaschige Netze aus Cu oder, stärker, aus Fe, noch mehr ein Zusatz von 6—12% K-Seife zum Olein die Oxydation bis zur Entflammung steigern. Um die Bldg. derartiger katalyt. wirkender Seifen zu verhindern, verwendet Vf. an Stelle eines Metallnetzes einen entsprechend geformten Zylinder aus *Steifleinen*. Er gibt immer übereinstimmende, einwandfreie Resultate, muß nach jeder Best. natürlich verworfen werden. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 34 [1927]. 273—75. Zeitz.) HELLER.

**J. Pritzker** und **R. Jungkunz**, *Über Entstehung und Nachweis der Verdorbenheit von Fetten und Ölen*. Nachtrag. (Vgl. Ztschr. Unters. Lebensmittel 52. 195; C. 1926. II. 3124.) Ausführliche Besprechung der Arbeit von POWICK (Journ. agricult. Res. 26. 323; C. 1925. I. 179), deren Ergebnisse bestätigt werden. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 54 [1927]. 242—52. Bascl.) GROSZFELD.

**Metallbank und metallurgische Ges., A.-G.**, Frankfurt a. M., *Reinigung von Fetten und Ölen* pflanzl. oder tier. Herkunft, von suspendiertem oder in kolloid. Form enthaltenen Verunreinigungen durch Erhitzen im Vakuum bei möglichst tiefer Temp. u. darauffolgende Filtration. Das Vakuum wird durch einen Injektor etc., zwischen



Kocher u. Kondensator geschaltet, erhöht. Z. B. wird kaltgepreßtes rohes Sesamol unter wiederholtem Rühren bei 50° unter hohes Vakuum gesetzt u. nach 1/2 Stdn. auf 22° gekühlt, das Vakuum entfernt u. durch eine Filterpresse filtriert. (E. P. 275 536 vom 20/9. 1926, ausg. 17/9. 1927. Prior. 9/8. 1926.) M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Ameisensäureester* niedriger aliphat. Alkohole als *Reinigungs-, Trennungs- u. Lösungsm.* von fetten u. Mineralölen, Dest.-Prodd., Kohlehydrierungsprodd. etc. Z. B. wird *Sesamol* mit 10% Säuregehalt dreimal mit der dreifachen Menge *Ameisensäuremethylester* mit 5% W.-Geh. behandelt u. dabei der Säuregeh. des Öles auf 0,2% herabgesetzt oder rohes Mineralöl mit 2,3% S wird mehrere Male mit der gleichen Menge Methylformiat durchgerührt u. dabei ein helles Öl mit angenehmen Geruch u. 0,6% S erhalten. (F. P. 626 712 vom 24/12. 1926, ausg. 17/9. 1927. D. Prior. 5/7. 1926.) M. F. MÜLLER.

**Chadeloid Chemical Co.**, New York, übert. von: **Otto E. Enell**, Alhambra (Kalifornien), *Behandlung von Wachs* nicht mineral. Natur, wie *Carnaubawachs*, ferner *Japanwachs* etc. durch Verrühren mit einer h. Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Lsg. Z. B. werden 10 Teile Carnaubawachs mit 50 Teilen einer 4%ig. Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Lsg. zum Sieden gebracht u. 10 Min. lang verrührt. Nach dem Absitzen trennt sich die M. in Schichten, die untere wss. Schicht mit allen Verunreinigungen wird abgelassen, während die obere Wachsschicht mehrmals mit h. W. gewaschen wird. Das behandelte Wachs ist weicher u. feiner als das Ausgangsprod. (A. P. 1 646 280 vom 24/12. 1924, ausg. 18/10. 1927.) M. F. MÜ.

**E. Mc Nair**, Epsom, Neu Seeland, *Reinigungsmittel* aus Riegel- oder Schmierseife, oder Seifenpulver u. Sägespänen, Holzpulver oder -Brei. Z. B. werden 100 Teile *Seife* mit 25—75 Teilen *Sägespänen* gemischt. (E. P. 276 645 vom 4/8. 1927, Auszug veröff. 19/10. 1927. Prior. 26/8. 1926.) M. F. MÜLLER.

**Grigori Petrow**, Rußland, *Trennung von Emulsionen*, die bei der Fett- u. Ölsplaltung mittels aromat. Sulfonsäuren, wie *Naphthalin-* u. *Oktohydroanthracensulfonsäuren* etc., erhalten werden, dad. gek., daß man 0,1—0,5% CaSO<sub>4</sub> auf die angewandte Menge Spalter berechnet zusetzt. Es findet eine Scheidung der benutzten Sulfonsäuren als Ca-Salz von dem Glycerinwasser u. den Fettsäuren statt, u. nach dem Abtrennen dieser werden durch Zusatz von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die freien Sulfonsäuren wiedergewonnen. (F. P. 628 007 vom 26/1. 1927, ausg. 17/10. 1927.) F. M. MÜLLER.

**Grigori Petroff**, Rußland, *Sulfofettsäuren* als emulsions- u. seifenbildende Stoffe aus Ölen, Fetten oder Fettsäuren mit hoher Jodzahl, wie *Leinöl*, *Heliotropöl*, *Hanföl*, *Lebertran*, *Rizinusöl* etc., die mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt werden in Ggw. von aromat. KW-stoffen, wie *Benzol*, *Toluol*, *Xylol*, *Solventnaphtha* etc., die auch durch die Hydrierungsprodd. des *Naphthalins*, *Phenols* oder *Kresols* ersetzt werden können, evtl. zusammen mit *Naphthalin*, *Phenanthren* oder *Anthracen*. Zu dem Fett etc. werden 5—10% des KW-stoffs zugegeben u. 5—10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in kleinen Mengen unter guter Rührung u. Kühlung zugesetzt. Das Rk.-Gemisch bleibt 8—12 Stdn. stehen, dann werden 35—40% W. zugefügt u. das Ganze auf 40—50° erwärmt u. stehen gelassen. Nach dem Absitzen u. Ablassen der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> werden nochmals 40—50% W. u. 1—2% *Naphthalin-* oder *Oktohydroanthracensulfosäure* etc. zugesetzt u. die M. mit direktem Dampf zur Spaltung der Glyceride durchgerührt. Die nicht umgesetzten KW-stoffe werden schließlich abdest. Das erhaltene Prod. dient als Ersatz der Ölsäure, zur Herst. von Seifen u. Seifenpulvern. (F. P. 628 244 vom 31/1. 1927, ausg. 20/10. 1927.) M. F. MÜLLER.

**C. van Overstraeten**, Brüssel, *Gewinnung von Fetten* aus Woll- u. anderen *Waschwässern* durch Waschen mit lauwarmem W. u. durch Flotation, Ausfällen mittels Chemikalien etc. Die erhaltenen Fette werden mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder anderen Alkalien erhitzt u. im Vakuum oder durch Einblasen von Luft getrocknet. Darauf werden die Verunreinigungen durch Dekantieren des auf 105° erwärmten Fettes entfernt, dieses mit W. ausgekocht u. durch Zentrifugieren weiter gereinigt. (E. P. 275 627 vom 3/8. 1927, Auszug veröff. 28/9. 1927. Prior. 6/8. 1926.) M. F. MÜLLER.

**R. Ehrsam**, La Fabrication des savons industriels. Emulsions pour l'ensimage et huiles solubles. Paris: Dunod 1927. (308 S.) 8°.

**Einheitliche Untersuchungsmethoden für die Fett-Industrie.** Bearb. u. hrsg. von d. Wissenschaftl. Zentralstelle f. Öl- u. Fettforschung E. V., Berlin. Tl. I. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft 1927. 8°.

1. Ölsaatenuntersuchung, Rohfettuntersuchung, chemische Kennzahlen, physikal. Prüfgn., Seifenuntersuchung, Glycerinuntersuchung. (XVI, 105 S.) Lw. M. 5.—.

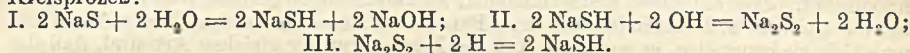


Hans Wolff, Die Lösungsmittel der Fette, Öle, Wachse und Harze. 2. Aufl. Stuttgart: Wissenschaftl. Verlagsges. m. b. H. 1927. (XVI, 270 S.) gr. 8°. = Monographien aus d. Gebiete d. Fett-Chemie. Bd. I. Lw. M. 17.50.

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

Schiebuhr, *Die wirtschaftliche Bedeutung der Höchstdruck-Dampfkräfterzeugung für die Papier- und Zellstoffindustrie*. Graph. Darst. von Wirkungsgraden. (Wchbl. Papierfabr. 58 [1927]. 1355—59. 1381—86.) SÜVERN.

William Küster, W. Kumpf und W. Köppl, *Über die Hydrolyse von Wolle durch Natriumsulfid*. I. Mitt. Die Fähigkeit einer verd. Na<sub>2</sub>S-Lsg., Haare u. Wolle aufzulösen, beruht zum Teil auf einem nachstehenden Gleichungen entsprechenden Kreisprozeß:



II. entspricht einer reduzierenden, III. einer oxydierenden Wrkg. auf die organ. Substanz. Außerdem verlaufen jedoch noch andere Prozesse, bei denen unter gleichzeitiger Red. der organ. Substanz eine Oxydation des Sulfids zu Sulfit, Sulfat u. Thio-sulfat stattfindet. Hierfür spricht der Umstand, daß nach 72-tägiger Einw. von Na-Sulfid auf Wolle durch Dialyse aus der Rk.-Fl. kein Na<sub>2</sub>S mehr abdialysierte. Aus den mit Wolle ausgeführten Verss. geht hervor, daß bei der Lsg. ein Teil des Kreatins unter Abspaltung von NH<sub>3</sub> u. gleichzeitiger Bldg. von N-haltigen Prodd. abgebaut wird. Daneben finden sich in W. I., nicht dialysable Abbauprodd. Die Hauptmenge bildet ein in W. unl. Prod. mit sauren Eigg., welches I. Na-Salze liefert u. sich aus dem alkal. Hydrolysat mit Eg. abscheidet. Die Acidität dieses Prod. nimmt mit fortschreitender Einw. des Na<sub>2</sub>S zu. Seine Menge beträgt nach 5-std. Einw. bereits  $\frac{2}{3}$  der eingesetzten Wollenmenge u. nimmt bei längerer Einw. noch mehr zu. Auch die ungel. Wollenbestandteile verlieren NH<sub>3</sub>. Nach 12 Stdn. ist sämtliche Wolle gel. Bei fortschreitender Einw. fällt der N-Geh. der Stoffe, gleichzeitig erfahren die dialysablen Prodd. eine Zunahme. Es wird angenommen, daß die Wolle 2 verschiedene Proteine enthält, wovon das eine A rasch zu wasserlöslichen Prodd. abgebaut wird, während das andere B eine geringfügigere Veränderung erleidet. Der saure, als Na-Salz in Lsg. befindliche Bestandteil gibt sämtliche Biuretreakt. u. zeigt eine Abnahme des nach VAN SLYKE bestimmten bas. N. Nach 125 Stdn. ist diese Abnahme deutlich ausgesprochen, der Histidinh. zeigt einen Rückgang auf  $\frac{1}{7}$  des ursprünglichen Wertes. Der Gesamt-N vom Filtrat des Basen-N zeigt jedoch zunächst keine Abnahme. Auch nach 125 Stdn. ist der Verlust nur gering. Offenbar sind die Monoamino- u. Monoaminodicarbonsäuren resistenter als die bas. Aminosäuren. Hydrolysiert man das durch Einw. von Na<sub>2</sub>S erhaltene, in W. unl. saure Abbauprod. durch Erhitzen mit W. im Autoklaven auf 150°, so erhält man, wie bei der Druckhydrolyse von Wolle, ein Gemisch von Aminosäuren u. Diketopiperazinen, das sich durch aufeinanderfolgende Extraktion mit Ä., Essigester, Amylalkohol u. Chloreton fraktionieren läßt. Die Ausbeute war jedoch größer als bei der Hydrolyse von Wolle. Bas. Aminosäuren scheinen als Bausteine der Diketopiperazine nicht vorzukommen. Auch Tyrosin ließ sich trotz positiver MILLON-Rk. der Ä.-Extrakte nicht isolieren. An Anhydriden wurden abgetrennt: *Valylleucin-anhydrid*, C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, isoliert aus dem Ä.-Extrakt. Nadeln aus h. A. F. 271°. *Protylalaninanhydrid*, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Nadeln aus A. F. 134°. *Valylalaninanhydrid*, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus dem Essigesterextrakt. Krystalle aus CH<sub>3</sub>OH. F. 235°. *Leucylalaninanhydrid*, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus dem Amyl-A.-Extrakt u. Chlf.-Extrakt aus CH<sub>3</sub>OH. F. 239°. Nach der Hydrolyse des Eg.-Nd. mit konz. HCl konnten mit der Estermethode Glykokoll, Alanin, Valin, Leucin, Asparaginsäure, Glutaminsäure u. Prolin abgetrennt werden, dagegen kein Serin. An einem Formelbild wird dargetan, daß die bei der Eiweißhydrolyse nachgewiesenen Diketopiperazine auch als sekundäre Umwandlungsprodd. einer acycl. Polypeptidkette aufgefaßt werden können. (Ztschr. physiol. Chem. 171 [1927]. 114—55. Stuttgart, Techn. Hochsch.) GUGGENHEIM.

Maurice Fontain-Grisel, *Die verschiedenen Asbestsorten*. Serpentin- u. Hornblendeasbeste wurden in ihrem Verh. gegenüber HCl u. Essigsäure untersucht. (Rev. gén. Matières plast. 3 [1927]. 645—52.) SÜVERN.

W. A. Taylor, *Die Kontrolle der Wasserstoffionenkonzentration in der Papierindustrie*. (Vgl. C. 1927. II. 960. 2769.) Die Wichtigkeit der pH-Messung in allen



Zweigen des Betriebes zur rationellen Verwertung der angewandten Chemikalien zur Vermeidung frühzeitiger Abnutzung des Gefäßmaterials, zur Erzielung gleichmäßiger Resultate beim Füllen, Decken u. Färben u. zur Wiedergewinnung wertvoller Bestandteile aus den Abwässern wird ausführlich erörtert. Die im Sommer oft eintretende Verklebung der Walzen mit Harz kann durch sorgfältige Überwachung der  $p_H$  beim Leimen vermieden werden. (Canadian Chem. Metallurg. **11** [1927]. 292—93. Baltimore, La Motte Chemical Products Co.) MARSSON.

**Jessie E. Minor**, *Papier Eigenschaften*. Wenn die Qualität eines Papiers nach dem Geh. an  $\alpha$ -Cellulose des Ausgangsmaterials beurteilt werden könnte, müßten folgende drei Bedingungen erfüllt sein: Nämlich, daß alle Papierrohstoffasern in chem. Natur ident. sind, daß sie, falls rein, bei mechan. Behandlung sich gleich verhalten, u. daß handelsübliche Papiere aus verschiedenen Faserarten beim Herstellungsprozeß wenigstens die gleichen chem. Verunreinigungen, wie Leim, Füllstoffe, Säure usw. haben. Vf. bespricht diese Bedingungen u. kommt zu dem Schluß, daß es unmöglich ist, die Qualität u. Dauerhaftigkeit eines Papiers aus dem  $\alpha$ -Cellulosegeh. des Ausgangsmaterials zu beurteilen, es sei denn, daß die Fasern von der gleichen Art sind, daß die mechan. Behandlung bei beiden gleich war, u. daß die bei der Herst. verwandten Chemikalien die gleichen waren. (Paper Trade Journ. **85** [1927]. Nr. 13. 41—42.) BRAUNS.

**Gunnar Porrvik**, *Über Zellstofffestigkeit und Papierbildung*. (Vgl. C. 1927. II. 2581.) In einer Zusammenfassung einer in Svensk Pappers Tidning veröffentlichten Aufsatzreihe wird der Einfluß der Quellung der Zellstoffasern auf die Mahlung, die Mahlung selbst, der Einfluß der Zeit zwischen Fertigmahlung u. Papierformung auf den Mahlgrad, den Verlust an zermahlenden Bestandteilen bei der Blattbildg. durch das Sieb, der Vorschlag, die Papierstreifen mit 1 cm Einspannlänge auf Zerreißfestigkeit zu prüfen, die Prüfung der hergestellten Papiere auf Saugfähigkeit u. spezif. Gew. u. die Bedeutung des Mahlungsgrades für die Eig. der Papiere besprochen. (Zellstoff u. Papier **7** [1927]. 461—63. Skoghall, Schweden.) BRAUNSTEIN.

**Paul Tacussel**, *Fibramite. Ein Material mit unbegrenzten Möglichkeiten*. Fibramite ist ein Prod., das durch Behandlung einer M. aus 55% Fasermaterial u. 45% organ. Bindemitteln bei hoher Temp. u. sehr hohem Druck hergestellt wird. Seine Eig., Verwendungsmöglichkeiten u. die verschiedenen Arten von Fibramite werden besprochen. (Paper Trade Journ. **85** [1927]. Nr. 7. 54—55.) BRAUNS.

**W. Scharkow**, *Zur Frage der Mercerisierung der Sulfitcellulose mit Kalilauge in Gegenwart von Salzen*. (Vgl. C. 1927. I. 2492.) Es wurde die Gewichtszunahme einer Celluloseplatte in KOH in Abhängigkeit von der KOH-Konz. untersucht. Die Gewichtszunahme ist in ca. 30%ig. KOH maximal. Mit steigender Temp. (12—85°) nimmt sie regelmäßig ab. Durch 2 g KCl, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, K-Tartrat, KNO<sub>3</sub> oder 5 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> in 25 ccm Lauge wird die Quellung nicht verändert. Durch KF wird sie etwas gehemmt, durch KBr u. KJ etwas begünstigt. Eine starke Zunahme der Quellung wurde beim Zusatz von KSCN beobachtet. LiOH wirkt stärker, als KOH. Die Festigkeit der gequollenen Cellulose nimmt ab, wenn man KOH durch NaOH, diese durch LiOH ersetzt. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyshlennosti] **4** [1927]. 666—68.) BIKERMAN.

**M. Desparmet**, *Die Derivate der Cellulose*. Zusammenfassende Übersicht über die für die Lackindustrie u. verwandte Industrien wichtigen Cellulosederiv., ihrer Lösungsm. u. ihrer Bearbeitungsweise. (Cuir techn. **19** [1927]. 217—25.) MICHEEL.

**Masaharu Numa**, *Untersuchungen über Viscose. IV. Über den Viscosefilm (Cellophan)*. (Vgl. C. 1927. II. 2525.) Aus Sulfitstoff schwed., norweg. u. japan. Ursprungs wurde durch 24-std. Tauchen in 19%ig. NaOH-Lsg. bei 26°, Abpressen auf das 3-fache Gewicht, Lagern der Alkalicellulose bei 20° 24 Stdn., Zugeben von 50% CS<sub>2</sub> vom Gewicht des Zellstoffs, 24-std. Reifenlassen des Viscosegels bei 26—27° u. 72-std. Reifenlassen des Viscosesols bei 20° Viscose mit 7% Cellulose hergestellt, die auf Film verarbeitet wurde. Unabhängig von der Dicke des Films betrug der Aschegeh. 0,2—1%, zwischen dem Aschegeh. u. den mechan. Eig. des Films bestehen keine bestimmten Beziehungen. Wird hochwertiger Zellstoff verwendet, so bleiben die Eig. des Films lange Zeit unverändert bei beliebiger Abmessung, Konz. der zum Lösen benutzten NaOH-Lsg., Feuchtigkeitsgeh. des Films usw. Die Eig. des Films sind am besten, wenn die zur Herst. der Viscose verwendete NaOH-Lsg. 7%ig., mäßig, wenn die Lsg. 5—6%ig., u. schlecht, wenn die Lsg. 8%ig. ist. Reißfestigkeit u. Dehnung wachsen regelmäßig mit zunehmender Filmdicke, über einen gewissen Feuchtigkeitsgeh. ist die Zunahme der Dehnung nicht mehr proportional der zunehmenden Dicke des Films. Zunehmender



Feuchtigkeitsgeh. setzt die Zugfestigkeit herab u. erhöht die Dehnung, doch besteht hier keine bestimmte Beziehung. Überschreitet die Feuchtigkeit 12%, so ist Abnahme der Zugfestigkeit u. Zunahme der Dehnung merklich, weniger unter 12%. Ist der Film verhältnismäßig dünn, so ist die Veränderung in den mechan. Eigenschaften des Films infolge des verschiedenen Feuchtigkeitsgehalts ziemlich gering, Schwankungen im Feuchtigkeitsgeh. von 1—2% machen sich kaum bemerkbar. Weicherer Film ist zugfester u. weniger dehnbar als weniger weicher, unabhängig vom Feuchtigkeitsgehalt. Film mittlerer Weichheit hat 9—12% Feuchtigkeit, unabhängig von der Dicke. Die mechan. Eigg. des Films beruhen hauptsächlich auf den physikal. Eigenschaften des Zellstoffs, die chem. Eigg. des Zellstoffs beeinflussen dessen kolloides Verhalten. Je intensiver die Farbe des Stoffs in Cuprammoniumlg. ist, desto besser sind die mechan. Eigg. des Stoffs. Für die mechan. Eigg. des Films ist es vorteilhaft, vor dem Entschwefeln u. Bleichen zu trocknen. Farben beeinflusst die mechan. Eigg. des Films kaum. Freie Fasern im Film erhöhen Zugfestigkeit u. Dehnung, für Transparenz u. Glanz sind sie nicht vorteilhaft. (Cellulose Industr. 3 [1927]. 27—30. Tokyo.)

SÜVERN.

G. Kita, R. Tomihisa, K. Nakahashi und J. Onohara, *Untersuchungen über Viscose*. XII. Mitt. (XI. vgl. C. 1927. II. 1635.) Es wurde der Einfluß einiger Eigg. des Fallbades auf die Fäden untersucht. Bei Temp. von 30,45 u. 60° zeigte sich, daß mit der Viscosereifung die Fäden zuerst bei höherer Temp. spinnbar werden, während sie bei Überreife bei niedrigerer Temp. unspinnbar werden, so daß bei niedrigerer Temp. das Spinnbarkeitsgebiet kleiner wird. Im ersten Fall ist die Koagulation ungenügend, während im zweiten Falle durch leichte Koagulierbarkeit der Viscose die Fäden beim Spulen so fein werden, um dem Zug zu widerstehen, obwohl die Zugfestigkeit feiner Fäden pro Denier größer ist. Die Dicke der Fäden hängt von der Temp. des Fallbades u. dem Reifungsgrad der Viscose ab. Höhere Temp. verringert die Viscosität der Viscose u. fördert ihre Austreten durch die Düse, aber gleichzeitig fördert sie die Koagulation, so daß es bei höherer Temp. nicht immer dickere Fäden gibt. Mit der Reifung wird die Viscose leichter koagulierbar u. die Fäden werden feiner. Die Festigkeit der Fäden aus derselben Viscose ist im allgemeinen um so größer, je feiner die Fäden sind, während in bezug auf die Dehnbarkeit das Verhältnis umgekehrt ist. Die Beschaffenheit der Fäden hängt auch vom Reifungsgrad der Viscose ab, hier muß es ein Optimum geben. Bei Verwendung von Fallbädern aus  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , Glykose, verschiedenen Mengen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. W. ergab sich, daß mit der Reifung die Fäden zuerst in konz. Bade spinnbar werden. Die aus ungereifter Viscose in konz. Bade hergestellten Fäden sind durch starke Gasentw. beim Koagulieren glanzlos. Schöne Fäden werden aus einer bis zu einem gewissen Grade gereiften Viscose durch weniger konz. Säure erzielt. In einem große Mengen  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  enthaltenden Bade werden die Fäden von Beginn der Reife an spinnbar, während sie bei Überreife in dem Bade zuerst schwer spinnbar sind. Das Verhältnis ist das gleiche wie in konz. Säure, nur wird der Glanz durch konz.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  nicht eingebüßt. Aus nicht genügend gereifter Viscose in Ggw. von viel  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gesponnene Fäden zeigen ebenfalls wertvolle Eigg. in bezug auf Zugfestigkeit u. a. Im Bade mit wenig oder ohne  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  werden die Fäden bis zu einem gewissen Grade durch Reifung verbessert u. aus passend gereifter Viscose können schöne Fäden auch ohne  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gesponnen werden. Ist dem Bade  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zugesetzt, so ist die Dicke der darin gesponnenen Fäden geringer, das kommt von der koagulierenden Wrkg. des Salzes. Auch hier wurde festgestellt, daß die Fäden aus derselben Viscose um so stärker sind, je feiner sie sind. (Cellulose Industry 3 [1927]. 31—32.) SÜVERN.

S. Kühnel Hagen, *Über in Athylalkohol lösliche Nitrocellulosen*. Aus den Verss. geht hervor, daß sämtliche Proben mit derselben Nitriersäure Prodd. mit genau demselben N-Geh. geben, abgesehen von einer sehr kräftigen Vorbehandlung der Baumwolle. Sämtliche Prodd. zeigten höheren N-Geh. als nach CLEMENT-RIVIERE mit dem angewandten Säuregemisch zu erwarten war. Eine vorhergehende Behandlung der Baumwolle hat die größte Einw. auf die Löslichkeit des Nitrierprod. in A. 6-std. Erhitzen steigert die Löslichkeit auf das Doppelte, längeres bewirkt eine weitere Steigerung. Vollständige Löslichkeit wird nicht erreicht, auch nicht durch Mercerisieren. Dagegen gibt eine mercerisierte Baumwolle nach 6-std. Erhitzen ein vollständig l. Prod. — Die *Nitrocellulosen* aus nicht vorbehandelter u. aus nur mercerisierter Baumwolle zeigen die gleiche Löslichkeit in verd. A. (94,1 Gew.-%). Erst nach dem Mercerisieren u. längerem Erhitzen zeigt sich eine merkbare Steigerung der Löslichkeit. (Ztschr. angew. Chem. 40 [1927]. 1359—61. Kopenhagen.) JUNG.



**J. G. Davidson und E. W. Reid**, *Verdünnungsverhältnis von Nitrocelluloselösungs- mittel*. In Forts. einer früheren Arbeit (Ind. engin. Chem. 18. 669; C. 1926. II. 1465) besprechen Vff. eine Reihe von Verss. mit verschiedenen Arten von Gasolinen unter Verwendung von arom. KW-stoffen als Verdünnungsmittel. Aus den Verss. geht hervor, daß der Verdünnungsgrad ein ziemlich genaues Maß gibt für die Lösungs- kraft eines Lösungsm., weiter, daß unter gleichen Bedingungen der Verdünnungs- grad von Nitrocellulosegg. in arom. KW-stoffen größer ist als bei Gasolinen. Glykoläther haben in bezug auf arom. KW-stoffe ein besseres Verdünnungsverhältnis als der Butylester, gecrackte Gasolino sind geeigneter als Verdünnungsmittel als ge- wöhnliche Gasolino vom gleichen Kp. u. von diesen sind wieder die niedrig sd. besser als die höher sd. Das Verdünnungsverhältnis nimmt mit der Zunahme der Konz. der Nitrocellulose ab. (Ind. engin. Chem. 19 [1927]. 977—80. New York, N. Y.) BRAUNS.

**P. E. Marling und J. M. Purdy**, *Der Einfluß der Verdünnungsmittel auf die Vis- cosität von Nitrocelluloselösungen*. Es wird der Einfluß der Verdünnungsmittel auf die Viscosität der Nitrocellulosegg. untersucht u. die Resultate in Tabellen u. Kurven zusammengestellt. Aus ihnen geht hervor, daß die Viscosität der  $\frac{1}{2}$ -, 4- u. 10-Sekunden-Nitrocellulosegg. mit steigender Zugabe von Verdünnungsmittel abnimmt. Butylacetat setzt im Vergleich mit Terpentinöl, Toluol u. Xylol die Vis- cosität stark herab. Terpentinöl am wenigsten, von ihm kann nicht mehr als 35% zu einer Originalsg. zugegeben werden. Toluol u. Xylol ähneln sich in bezug auf ihren Einfluß auf die Viscosität der Nitrocellulosegg. Ein Zusatz von 5—40% Xylol zu  $\frac{1}{2}$ -Sekunden-Nitrocellulosegg. setzt die Viscosität mehr herab als die gleiche Menge Toluol. Bei 4-Sekunden-Nitrocellulosegg. setzen 5, 20, 30, 40 u. 45% Toluol die Viscosität mehr herab als die gleiche Menge Xylol. Bei 10-Sekunden-Nitro- cellulosegg. wird sie mit Xylol wieder mehr herabgesetzt als mit Toluol. (Ind. engin. Chem. 19 [1927]. 980—81. Dayton, Ohio.) BRAUNS.

**Siegfried Prager**, *Untersuchung von Caseinleimen*. Schüttelt man Caseinleim mit  $\text{CHCl}_3$ , so geht das spezif. leichtere Casein, sofern es nicht chem. angegriffen ist, an die Oberfläche u. die anorgan. Stoffe, NaOH oder CaO sammeln sich am Boden. Das Casein wird abgezogen u. es wird durch Prüfung auf Asche u. N-Geh. festgestellt, ob Beimengungen anderer Art vorhanden sind. Das  $\text{CHCl}_3$  wird auf Fette, Öle oder Harze geprüft. Der genaue Gang der Analyse ist beschrieben. (Farbe u. Lack 1927. 573. Berlin.) SÜVERN.

**Antonin Rolet**, *Extraktion und Verwendung des Caseins für Leime*. Herst. von Casein aus Milch, Trocknung u. Rezepte zur Bereitung von Caseinleimen. (Caoutchouc et Guttapercha 24 [1927]. 13743—45.) EVERS.

—, *Qualitätsarbeit im Fischsilbervorfahren*. Genaue Beschreibung der Versilberung von Perlen. (Glas u. Apparat 8 [1927]. 204—05.) SALMANG.

**Erich Sellenk**, *Webmaterialienbestimmung und ihre Feststellung auf chemischem Wege*. Rkk. zum Unterscheiden der wichtigsten tier. u. pflanzlichen Gespinnstfasern sind beschrieben. (Ztschr. ges. Textilind. 30 [1927]. 743—45. Forst i. L.) SÜVERN.

**Grigori Petrow und Nicolai Alexew**, Rußland, *Verspinnen von Lein-, Hanf- oder anderen Fasern*. Man behandelt die Fasern mit W., dem Sulfonsäuren arom. Verb. mit oder ohne Zusatz von KW-stoffen, Sulfonsäuren arom. hydrierter KW- stoffe (Octohydro-Anthrazene), denen Naphthasulfonsäuren, arom. Fettsäuren, Al- kohole usw. u. deren Deriv. (Salzen) zugesetzt sind, zwecks Anfeuchtung. (F. P. 628 626 vom 5/2. 1927, ausg. 26/10. 1927.) KAUSCH.

**Charles W. Mason**, Olan, Hawaii, *Schichten aus Zuckerrohr*. Zuckerrohrrohfasern wird mit einer 4—6%ig. Lsg. von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  gekocht, die gereinigte Faser in einem Holländer zu einem Brei verarbeitet, mit 10—20% Rohfaser vermischt u. zu dünnen Schichten geformt. Die Papierschichten können mit Wasserglas oder einer Mischung von Wasserglas mit geringen Mengen Portlandzement geleimt werden. Dickere Schichten, die zur Horst. von Kunstholz dienen können, kann man erhalten, wenn man den Faserbrei mit 10—20% Portlandzement vermischt, mit Wasserglas oder Harzleim versetzt u. die geformten Schichten vereint. (A. P. 1 627 103 vom 9/9. 1926, ausg. 3/5. 1927.) FRANZ.

**Leon Lilienfeld**, Wien, *Behandeln von Baumwolle*. Man behandelt ein Gewebe aus ungebleichter, gebleichter oder mercerisierter Baumwolle im nicht gespannten Zustande mit gasförmigen oder fl.  $\text{CS}_2$ , der mit einem Lösungsm., wie Bzn., verd. sein kann, u. dann mit Alkalilauge oder mit einer Mischung oder Emulsion von  $\text{CS}_2$  u. Alkali-



lauge, man erhält ein Gewebe mit wollähnlichem Griff. (E. P. 274 860 vom 18/7. 1927, Auszug veröff. 14/9. 1927. Prior. 20/7. 1926.) FRANZ.

**Joseph Robinson**, Jersey City, New Jersey, V. St. A., *Verzieren von Wollfilz, insbesondere von Hutfilz*. Wollfilz mit einem besonderen Flor wird nach dem Reinigen mit einer Filzwalze, wodurch die Florhaare alle nach einer Richtung gelegt werden, mit einer verd. Lacklsg. bespritzt u. zwar gegen die Spitzen der Florhaare; die Lacklsg. kann in einer von dem Filz abweichenden Farbe gefärbt sein. (A. P. 1 619 681 vom 12/1. 1927, ausg. 1/3. 1927.) FRANZ.

**American Lakes Paper Co.**, Chicago (Illinois), übert. von: **Otto Kress**, Appleton (Wisconsin), *Gebleichte Papiermasse* hergestellt durch Bleichen von Sulfat- oder Kraftzellstoff mit Chlorkalk u. dann mit NaHSO<sub>3</sub>. Zunächst werden  $\frac{2}{3}$  der Chlorkalkmenge zugesetzt u. nach dem Ablassen der Waschlsg. das restliche Drittel. Nach dieser Vorbleiche wird die Papiermasse gut ausgewaschen u. nach dem Anrühren mit W. mit NaHSO<sub>3</sub>-Lsg. versetzt u. 24 Stdn. stehen gelassen, dann abgetrennt u. getrocknet. Auch kann die mit Cl<sub>2</sub> gebleichte u. vorgetrocknete Papiermasse nach dem Passieren der Trockenmaschine mit einer ca. 25%ig. NaHSO<sub>3</sub>-Lsg. bespritzt werden. Durch Liegen an der Luft ist nach einigen Tagen das Papier durch die noch enthaltenen NaHSO<sub>3</sub>-Reste zu einem weißen Prod. nachgebleicht. (A. P. 1 645 061 vom 21/8. 1924, ausg. 11/10. 1927.) M. F. MÜLLER.

**Wallace H. Howell jr.**, Willsboro (New York), *Verfahren und Apparatur zur Herstellung von Papiermasse* aus celluloschaltigem Material, das mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch Einblasen von direktem Dampf vom Boden des Kochers nach dem oberen Teil des Kochers, wobei zugleich die Kochlauge mitgerissen wird, indem der Injektor in die in der Bodenkammer des Kochers gesammelte Kochfl. hineinragt u. eine Zirkulation der Kochlauge erreicht wird. Dieser Umlauf wird selbsttätig ununterbrochen in Gang gehalten dadurch, daß, sobald die Temp. u. der Druck im Kocher die Höhe des eingblasenen Dampfes erreichen, etwas Dampf aus dem Kocher fortwährend austritt u. dabei zum Vorwärmen der Kochlauge oder der Waschwässer verwendet wird. Durch den dauernden Umlauf der Lauge beim Kochen wird eine beschleunigte Kochung erzielt u. Dampf u. Zeit gespart. Nach dem Ablassen der Kochlauge wird die Cellulosemasse im Kocher mit h. W. von wenigstens 80° gewaschen, um ein Ausfallen der Ligninstoffe aus den Kochlaugegeresten zu verhindern. (A. P. 1 645 754 vom 10/9. 1926, ausg. 18/10. 1927.) M. F. MÜLLER.

**W. B. Pratt, Inc.**, Newtonville, übert. von **Arthur E. Barnard** und **Robert G. Caswell**, Newton, Massachusetts, *Herstellung von Papier* mit erhöhter Zerreißfestigkeit durch Zusatz von 0,05—0,2% NH<sub>3</sub> u. mehr oder (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·CO<sub>3</sub> zu dem W. beim Holländern u. durch nachherigen Zusatz von l. Metallsalzen, wie Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, CuSO<sub>4</sub> oder ZnSO<sub>4</sub>, so daß sich diese mit dem NH<sub>3</sub> in bas. Salze oder Hydroxyde umsetzen. (A. P. 1 648 838 vom 30/7. 1923, ausg. 8/11. 1927.) M. F. MÜLLER.

**Robert Quait jr.**, Brooklyn, und **Jacob M. Ehrlich**, New York, *Phonographische Schallplatten*. Eine Platte aus faserigen Stoffen wie Pappe, Papier usw. wird mit einer Lsg. eines wasserdichtmachenden Stoffes überzogen; nach dem Trocknen überzieht man die Platte mit einer Lsg. von Nitrocellulose oder Celluloseacetat oder einem Gemisch der Ester in Aceton, Essigsäureäthylester usw.; hierauf bringt man eine Lsg. von Nitrocellulose oder Celluloseacetat unter Zusatz von Campher oder Campherersatzmitteln auf. (A. P. 1 635 862 vom 10/7. 1923, ausg. 12/7. 1927.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie, A.-G.**, Frankfurt a. M., *Herstellung farbig gemusterter Papiere, Pappe und Kartons*. Die zur Musterung dienenden Fasersuspensionen werden in einem derartig geteilten Strome bzw. Spritzern auf ein fortlaufendes Sieb gebracht, daß das Auftreffen der Teilströme auf das Sieb beim Fortgang desselben hintereinander erfolgt, worauf dann die Musterschicht auf die andersfarbige Papierbahn aufgegauscht wird. — Die auf dem Sieb gruppierten Fasern werden vor dem Aufgauschen mit Farbstofflsg. bespritzt u. auf die Papierbahn durch beliebige Mittel entweder ganz oder strich- oder bandweise umgruppiert. (Oe. P. 105 089 vom 6/4. 1925, ausg. 27/12. 1926. D. Prior. 16/4. 1924 und Oe. P. 107 601 [Zus.-Pat.] vom 24/8. 1926, ausg. 25/10. 1927. D. Prior. 2/9. 1925.) M. F. MÜLLER.

**Kalle & Co. Akt.-Ges.**, Biebrich a. Rh. (Erfinder: **Julius Voß**, Biebrich a. Rh.), *Trocknen von Gebilden aus Cellulose*, dad. gek., daß man diese im Gelzustand Temp. unter 0° aussetzt u. nach dem Auftauen das W. entfernt. — Das Trocknen erfolgt rasch u. ohne erhebliche Schrumpfung. (D. R. P. 451 498 Kl. 39a vom 9/2. 1926, ausg. 27/10. 1927.) FRANZ.



**Hugo Wallin**, Djursholm b. Stockholm, *Verfahren zur Herstellung von Cellulose aus Holz, Stroh u. dgl.* durch Kochung mit SiO<sub>2</sub>-halt. Alkali, dem soviel SiO<sub>2</sub> in Form von Kieselerde, Sand, Ton oder Gangart während des Kochens zugesetzt wird, daß die Lauge nach Regenerierung durch Eindampfen u. Schmelzen oder Trockendest. genügend kaustisch ist, um aufs neue verwendet zu werden ohne vorheriges Kaustizieren mit Kalk. Bei Verwendung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-halt. Material wird das ausgefällte Tonerdasilikat vor dem Kochen abfiltriert u. beim darauffolgenden Schmelzen event. unter Zusatz von Kalk u. kalihaltigem Material wieder zugesetzt. — Z. B. werden 1000 kg Holz mit 600 kg Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O gekocht, die Lauge eingedampft u. in einem Schmelzofen verbrannt. Die Schmelze, in W. wieder gelöst, kann ohne Kaustizierung für eine neue Kochung verwendet werden. (D. R. P. 452 946 Kl. 55b vom 30/9. 1925, ausg. 23/11. 1927. Schwed. Prior. 8/10. 1924.) M. F. MÜLLER.

**Richard Collins**, Three Rivers, Quebec, *Trennung von Cellulosemasse und Ablauge*, dad. gek., daß man die Kochlauge u. die Cellulose aus dem Kocher in ein Siebgefäß drückt, die Lauge ablaufen läßt u. in ein Sammelgefäß befördert, worauf die Cellulose-M. zur Entfernung der restlichen Lauge mit W. ausgewaschen u. die Waschl. im Vakuum eingedickt u. mit der unverdünnten Lauge vereinigt wird. (A. P. 1 648 111 vom 10/1. 1927, ausg. 8/11. 1927.) M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie, A.-G.**, Frankfurt a. M., *Gewinnung von Cellulose aus Holz oder Stroh* durch Behandlung mit HNO<sub>3</sub>-Dämpfen u. Luft, die vorher durch eine 60%ig. HNO<sub>3</sub> von 30—40° stroicht. Durch darauffolgendes Kochen mit Alkali wird eine Cellulose von hoher Reinheit erhalten. (E. P. 274 892 vom 21/7. 1927, Auszug veröff. 21/9. 1927. Prior. 21/7. 1926.) M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie, A.-G.**, Frankfurt a. M., *Aufschließen von cellulosehaltigem Material* wie Holz oder Stroh durch k. oder w. verd. HNO<sub>3</sub> nach event. vorherigem Dämpfen, zur Entfernung der Harze u. um das Eindringen der HNO<sub>3</sub> zu erleichtern, u. durch Luftdurchblasen, das solange fortgesetzt wird, bis eine Probe des Materials beim Behandeln mit verd. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. vollständig zerfällt. (E. P. 276 025 vom 15/8. 1927, Auszug veröff. 5/10. 1927. Prior. 13/8. 1926.) M. F. MÜLLER.

**A. M. R. Karlström**, Hyltebruk (Schweden), *Wiedergewinnung von Cellulose aus Abwässern* der Cellulose-, Papier- u. Holzschliffabrikation in einem Scheidegefäß, in dem die zufließenden Abwässer durch einen Luft- oder Gasstrom durchgewirbelt werden, wodurch die Cellulosepartikel an die Oberfläche des W. in dem nach oben hin sich verengenden Gefäß befördert u. dort abgesaugt werden, während das W. durch die Spitze des Bodens abläuft. (E. P. 277 310 vom 17/8. 1927, Auszug veröff. 2/11. 1927. Prior. 7/9. 1926.) M. F. MÜLLER.

**J. Umbach**, Kandern, Baden, *Cellulose*. Baumwollumpen (insbesondere gefärbte) werden mit überhitztem Dampf u. Alkalien bei solcher Temp. (240—250°) u. solchem Druck (4—5 at) erhitzt, daß nach dem Auswaschen ohne Bleichung reine zur Überführung in Viscose geeignete Cellulose erhalten wird. (E. P. 278 131 vom 5/8. 1926, ausg. 27/10. 1927.) KAUSCH.

**Erik Ludvig Rinman**, Schweden, *Regenerierung der Kochsäure bei der Natriumbisulfidcelluloseherstellung*. Die Ablauge wird von verschiedenen Bestandteilen befreit, durch Eindampfen konz. u. die erhaltene feste M. verbrannt, so daß die Na-Salze der Ablauge in Na<sub>2</sub>S übergeführt werden, das Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> enthält. Das Na<sub>2</sub>S wird in W. gel. u. mit CO<sub>2</sub> die Lsg. behandelt, worauf sie mit SO<sub>2</sub> der Verbrennungsgase oder der Kocher behandelt wird. (E. P. 627 691 vom 18/1. 1927, ausg. 10/10. 1927.) KAUSCH.

**Acme Rayon Corp.**, Cleveland, Ohio, übert. von: **Charles A. Huttinger**, Lakewood, Ohio, *Viscosefäden*. Die Viscose wird in einer Vielzahl von Strömen in ein Fallbad aus (10 Teilen) W., (6 Teilen) NaHSO<sub>3</sub> u. (1—1½ Teilen) Zucker eingeführt u. die erhaltenen Fäden werden versponnen. (A. P. 1 646 538 vom 14/8. 1922, ausg. 25/10. 1927.) KAUSCH.

**Bleachers' Association, Ltd.**, Manchester, **C. S. Parker**, Bolton, **W. Kershaw**, Cheadle Hulme, **F. L. Barrett**, Davenport b. Stockport, England, *Kreppeffekte auf Celluloseacetatseide*. Man behandelt Celluloseacetatseide mit verd. HNO<sub>3</sub> von 30—50° Tw. bei 0—50°. Beim Behandeln eines Gewebes aus Baumwolle u. Celluloseacetatseide mit verd. HNO<sub>3</sub> erhält man ein Crep-de-chine ähnliches Gewebe. (E. P. 274 584 vom 29/4. 1926, ausg. 14/9. 1927.) FRANZ.

**Société pour la Fabrication de la Soie „Rhodiaseta“**, Frankreich, *Hohle Kunstfäden* aus Celluloseester- oder -derivatlsgg. Man verwendet die zum Spinnen voller Fäden gewöhnlich verwendeten Lsgg., verspinnt sie in eine Gasatmosphäre



bei einer Temp., die höher als der Kp. der Lösungsm. für die Lsgg. ist, u. unterwirft die Fäden beim Austritt aus der Spinnvorr. einer lebhaften Verdampfung mittels h. Gase. (F. P. 623 970 vom 2/11. 1926, ausg. 5/7. 1927. E. Prior. 11/11. 1925.) KAUSCH.

**N. V. Nederlandsche Kunstzijdefabriek**, Holland, *Kunstseide*. Celluloselsgg. treten aus feinen Öffnungen in eine langsam aufsteigende Atm. o. dgl., deren Temp. von unten nach oben zunimmt. (F. P. 627 611 vom 15/1. 1927, ausg. 8/10. 1927. Holl. Prior. 17/12. 1926.) KAUSCH.

**Eastman Kodak Co.**, übert. von: **Paul C. Seel**, Rochester, New York, *Vermindern der Viscosität von Nitrocellulose*. Man behandelt Nitrocellulose mit Pyridin, das zweckmäßig mit W. verd. sein kann. (A. P. 1 648 509 vom 11/2. 1925, ausg. 8/11. 1927.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Celluloseäther*. Swl. oder unl. Celluloseäther werden mit depolymerisierend oder abbauend wirkenden Mitteln, wie HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Oxalsäure oder ZnCl<sub>2</sub> mit oder ohne Zusatz von Quellungsmitteln behandelt. Eine in Bzl. oder A.-Bzl. unl. oder nur quellbare *Äthylcellulose* mit 48% Äthoxygruppe wird mit einem Gemisch von A., W. u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zur vollständigen Lsg. behandelt, dann wird mit W. gefällt u. getrocknet, das Prod. ist ll. in Bzl. u. in A.-Bzl.; durch Verlängerung der Saurebehandlung wird die Löslichkeit erhöht u. die Viscosität vermindert. Man kann die unl. Äthylcellulose auch mit Eg. mit 0,1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Geh. behandeln. (E. P. 277 111 vom 10/6. 1926, ausg. 6/10. 1927.) FR.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von wasserlöslichen Cellulosederivaten*. Man läßt auf Cellulose in Ggw. von Alkali oder auf die Alkaliverb. der Cellulose Aralkylhalidsulfonsäuren einwirken. Man behandelt mercerisierte Baumwolle mit alkoh. NaOH u. gibt hierzu eine Lsg. des Na-Salzes der *Benzylchlorid-p-sulfonsäure* in A., die Mischung wird bei 50–60° geknetet. Mercerisierte Baumwolle wird mit einer Lsg. von KOH geknetet, gepreßt u. unter Erwärmen mit dem Na-Salz der *Benzylchlorid-o-sulfonsäure* vermischt. Man tränkt mercerisierte Baumwolle mit Pyridin u. verrührt dann mit dem Na-Salz der *Xylylchloridsulfonsäure*. Die Prodd. können als Ca- oder Ba-Salze, die unl. sind, abgeschieden werden. Wegen ihrer Unbrennbarkeit eignen sich diese Celluloseverb. zum *Imprägnieren* von Faserstoffen, indem man das Gewebe mit der wss. Lsg. der Celluloseverb. tränkt u. dann mit der Lsg. eines Metalls, wie Al behandelt. Man kann die Celluloseverb. auch zur Herst. von feuersicheren *Filmen* verwenden. (E. P. 277 317 vom 29/8. 1927, Auszug veröff. 2/11. 1927. Prior. 10/9. 1926.) FRANZ.

**Henry Dreyfus**, London, *Herstellung von Celluloseäthern*. Die Einw. von Glykol oder mehrwertigen Alkoholen, Äthylenoxyd, Methylenchlorhydrin, Äthylidenchlorhydrin usw. auf Cellulose findet in Ggw. von wasserbindenden Mitteln u. zweckmäßig unter Zusatz von Verdünnungsmitteln statt. Man vermischt z. B. Cellulose mit W. u. NaOH u. knetet dann unter Kühlen mit CaO, hierauf gibt man bei 0° Äthylenoxyd oder Äthylenchlorhydrin zu. Als wasserbindende Stoffe kann man die Oxide der Alkalien, Erdalkalien, Hydride des Ca, Mg, NaNH<sub>2</sub> usw. als Verdünnungsmittel Bzl., Toluol, CCl<sub>4</sub>, Ä., Ligroin usw. verwenden. (E. P. 277 721 vom 26/3. 1926, ausg. 20/10. 1927.) FRANZ.

**Pathé Cinéma, Anciens Etablissements Pathé Frères**, Frankreich, *Fäden, Bänder oder glänzende und transparente Filme aus plastischen Massen*. Lsgg. von Cellulosederivaten werden durch geeignete Spinnröhren, Rohre o. dgl. in ein wss. Fällbad eingeführt u. die erhaltenen Prodd. poliert u. transparent durch Trocknen in w. Luft gemacht. (F. P. 629 415 vom 29/4. 1926, ausg. 9/11. 1927.) KAUSCH.

**Armstrong Cork Co.**, Pittsburgh, übert. von: **Louis L. Bentley**, Beaver Falls, Pennsylvania, V. St. A., *Kunstkork*. Der zerleinerte Kork wird in einem zylindrischen Gefäß zwischen zwei durchlöcherter Platten gelagert, von unten leitet man in das Gefäß 220–310° h. Luft, die nach dem Durchdringen des Korkes an dem oberen Ende des Behälters entweicht. Der so behandelte Kork ist formbar. (A. P. 1 607 046 vom 15/6. 1921, ausg. 16/11. 1926.) FRANZ.

**Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H.** (Erfinder: **Wolfram Haehnel** und **Willy O. Herrmann**), München, *Darstellung von polymerem Vinylalkohol*, dad. gek., daß man polymere Vinylester organ. Säuren verseift. — Während man durch Verseifen anorgan. polymerer Vinylester KW-stoffe oder schwarzbraune unl. Massen erhält, gelingt es durch Verseifen der organ. polymeren Vinylester zu dem bisher hypothet., in W. l. Vinylalkohol in polymerisierter Form zu kommen. Man trägt z. B. in alkoh. KOH bei 20° unter Rühren gepulvertes, polymerisiertes *Vinylacetat* ein.



Das anfänglich glashello, in W. unl. Pulver verwandelt sich nach 1-std. Röhren in ein geruch- u. geschmackloses, schwach gelb gefärbtes, in W. vollkommen l. Pulver von der Zus. des *polymeren Vinylalkohols* aus, das die bekannten Alkoholrkk. gibt. — Eine alkoh. Lsg. von *polymerisiertem Vinylpropionat*, dunkelbraune, zähe M., wird beim Kp. unter Röhren allmählich mit alkoh. NaOH versetzt, wobei ein hellbrauner, elast., celluloseähnlicher Stoff in Faserform ausfällt, der mit dem vorherbeschriebenen Endprod. sonst übereinstimmt. — Leitet man in eine alkoh. *Vinylacetat*lsg. gasförmigen HCl ein u. kocht dann 2 Stdn. unter Rückfluß, so scheidet sich der *polymere Vinylalkohol* ebenfalls als schwach gelb gefärbtes Pulver aus. Der polymere A. schm. unter gewöhnlichem Druck nicht, kann aber unter stark erhöhtem Druck unter Anwendung hoher Temp. geschmolzen werden. Er ist ein gutes *Schutzkolloid* für kolloidale Metalle, Oxyde oder Sulfide. Die kolloidalen Lsgg. sind als *Klebstoffe* verwendbar. Durch Pressen läßt er sich in *hornartige*, mechan. gut bearbeitbare *Massen* überführen, die durch Beimengung geeigneter Füllmittel feuerfest werden können. Durch Vulkanisation mit S oder S-Verbb., mit oder ohne Zusatz von Beschleunigern, erhält man aus ihm *weichgummi- oder ebonitähnliche* Massen, von denen die letzteren durch Feilen, Schleifen oder Drehen gut bearbeitbar sind. (D. R. P. 450 286 Kl. 12o vom 20/7. 1924, ausg. 5/10. 1927.) SCHOTTLÄNDER.

**William C. Morgan**, Everett, Washington, *Plastische Masse*. Man vermischt 20 Teile Portlandzement, 20 Teile Sand, 2 Teile Glucose u. 1 Teil NaCl u. verd. mit W. zu einer dünnflüssigen M. Mit dieser Mischung überzieht man ein Gewebe, das nach dem Trocknen zum Verkleiden von Wänden, Decken usw. verwendet werden kann. (A. P. 1 626 859 vom 6/8. 1924, ausg. 3/5. 1927.) FRANZ.

**Atlantic Precision Co.**, Boston, V. St. A., *Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes von Papier u. dgl.* Das zu prüfende Papier o. dgl. wird über einen Kondensator gezogen, ohne ihn unmittelbar zu berühren. Das Dielektrikum dieses Kondensators bildet ein hygroskop. Körper, z. B. eine Schicht von Kunstseide, welche gegebenenfalls auch mit hygroskop. Salzen, wie CoCl<sub>2</sub>, beladen u. zwischen eine gelochte obere u. eine dichte untere Kondensatorplatte geschaltet ist. Die Beeinflussung der Kapazität dieses Kondensators, welche er dadurch erfährt, daß der Feuchtigkeitsgeh. des Dielektrikums durch den Feuchtigkeitsgeh. des zu prüfenden Gegenstandes geändert wird, bildet das Maß für den letzteren. (E. P. 276 468 vom 25/6. 1926, ausg. 22/9. 1927.) KÜHLING.

**Josef Schober**, Seide und Seidenwaren. Seidenzucht, Seidengarne u. -zwirne, Kunstseide, Seidenwaren, Seidenbänder, Strick- u. Wirkwaren. Leipzig: M. Jänecke 1927. (VIII, 304 S.) 8°. = Bibliothek d. gesamten Technik 368. p. M. 12.—: geb. M. p. 13.50.  
**Walter Schulz**, Die Textilwaren und ihre Garne. Berlin-Zehlendorf: Sieben-Stäbe-Verl.- u. Druckerei-Ges. m. b. H. Kart. etwa M. 2.10.

## XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

**K. Rudolph**, *Theoretische Betrachtungen über Gasausbrüche im Steinkohlenbergbau*. Vf. kommt zu dem Ergebnis, daß die Erscheinungen, die bei Gasausbrüchen auftreten, in vielen Fällen durch kolloide u. echte Lösungszustände erklärt werden können. Übergänge zwischen Gasausbrüchen u. Gebirgsschlägen werden für wahrscheinlich gehalten. Zur restlosen Erklärung aller Erscheinungen, besonders bei Methanausbrüchen, erscheint die Annahme eines unbeständigen Verbindungszustandes erforderlich, für dessen Zustandekommen u. Zerfall die wahrscheinlichen Bedingungen erwogen werden. Die Erscheinungsformen dürften sich hierbei nur wenig von denen bei Lösungszuständen unterscheiden. — Vf. weist auf eine Reihe von Ursachen für die unterschiedliche Neigung der Kohle zu Gasausbrüchen hin u. erörtert, inwiefern die üblichen Maßnahmen gegen die Gefahr der Gasausbrüche, soweit sie die untersuchten Vorgänge in der Kohle betreffen, mit den entwickelten Ansichten in Einklang stehen. (Glückauf 63 [1927]. 1601—07. 1637—47. Waldenburg in Schlesien.) EISNER.

**Harald Nielsen**, *Kohlendestillation. Innenheizung. Der Lu. N-Prozeß (Laing und Nielsen)*. (Proceed. Int. Conf. bitum. Coal. 1926. 664—89. — C. 1927. II 767.) BÖRNSTEIN.

—, *Der Greene-Laucks-Prozeß*. Beschreibung des Greene-Laucks-Prozesses der Kohlendest., bei dem sich ein schraubenförmig gestalteter „Rotor“ innerhalb einer aufrecht stehenden zylindr. Retorte langsam dreht. Die Retorte wird von außen geheizt,



der Rotor von innen, in dem ringförmigen Zwischenraum bewegt sich die unten tangential zugeführte Kohle aufwärts, während W.-Dampf sich ihr entgegen bewegt. Koks u. Destillate treten oben aus. (Proceed. Int. Conf. bitum. Coal. 1926. 712—28.) BÖRNST.

**W. A. Darrah**, *Tieftemperaturdestillation von Kohle in Drehretorten*. VI. hat Kohlen in einem App. dest., der sich im wesentlichen an die von THYSEN herrührende, liegende, zylindr. Retorte anschließt, u. bei Anwendung von bituminösen Kohlen von gewisser Verkokbarkeit u. reichem Geh. an flüchtigen Substanzen ein hochgradiges, rauchloses Material für Hausbrand, sehr reiches Gas u. beträchtliche Öl- u. Teerausbeute nebst wenig NH<sub>3</sub> u. Phenol erhalten. (Proceed. Int. Conf. bitum. Coal. 1926. 747 bis 759.) BÖRNSTEIN.

**Fr. Müller**, *Tieftemperaturverkokung von Kohle*. Wichtige Nachteile der horizontalen u. geneigten Drehretorten, wie die leichte Durchbiegung u. die, durch beigemengten Koksstaub veranlaßte Entstehung von Teeremulsionen vermeidet die von der Kohlenseidungs-Gesellschaft m. b. H. in Berlin konstruierte MATHIAS STINNES-Retorte. Sie besteht aus zwei horizontalen, drehbaren, konzentrisch ineinander angeordneten, zylindrischen Retorten, in deren innere die Kohle von unten eintritt. Der durch strahlende Wärme des äußeren erhitzte Innenzylinder wird nie über 300° h. (bei welcher Temp. das Gußeisen die größte Festigkeit hat), so daß hier die Kohle nur getrocknet u. vorgewärmt wird. Eine Schraube hebt die Kohle in der inneren Retorte zum oberen Ende, dort gelangt sie zum oberen Ende der äußeren u. in dieser durch die Drehbewegung u. ihr Eigengewicht unter dauernder Umwälzung abwärts zu einer Austragevorr. Durch Außenheizung u. eine kleine Menge hoch überhitzten (450—550°) Dampfes wird die Verkokung in vorteilhafter Weise bewirkt, wobei die Dest.-Prodd. im Gegenstrom austreten. Durch den Dampf wird die Verkokungstemp. herabgesetzt, die Destillate enthalten nur wenig Kohlen- (nicht Koks-) Staub, durch die Anwendung einer sogen. „rotierenden“ Flamme wird der Bedarf an Unterfeuerungs-brennstoff sehr gering. Der erhaltene Halbkoks wird trocken gekühlt, ist daher arm an Feuchtigkeit u. bildet infolge seines geringen Geh. an Feinem einen wertvollen Brennstoff. (Proceed. Int. Conf. bitum. Coal. 1926. 766—77.) BÖRNSTEIN.

**Emil H. Piron** und **Robert M. Crawford**, *Pirons Kohlen-Destillationsprozeß*. Über App. u. Verf. werden nähere Angaben nicht gemacht. (Proceed. Int. Conf. bitumin. Coal. 1926. 729—46.) BÖRNSTEIN.

**Y. Kosaka** und **Y. Oshima**, *Naphthalinbildung während der Hochtemperaturverkokung*. (Vgl. C. 1927. II. 1522.) Die Bldg. des in Tieftemp.-Teeren fehlenden C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> aus den hier reichlich vorhandenen Phenolen wird durch Red. unter Abspaltung von V. u. CO u. darauf folgende Kondensation sowie H<sub>2</sub>- u. CH<sub>4</sub>-Abspaltung erklärt. Verss. stützen diese Anschauung. (Proceed. Int. Conf. bitum. Coal. 1926. 463—67.) BÖRNSTEIN.

**Cyril S. Fox**, *Die krystalline Natur des Hauptbestandteils von gewöhnlicher Kohle*. Die Unters. der Kohlesubstanz mit dem petrolog. Mikroskop wird beschrieben. (Nature 120 [1927]. 547. Calcutta.) E. JOSEPHY.

**Harry A. Curtis**, *Kohle als Quelle für Düngemittel*. Kohle enthält höchstens 3% N, von dem beim Verkokungsprozeß im besten Falle 1/4 als NH<sub>3</sub> auftritt; durch Zufuhr von H läßt sich der Bruchteil bis auf 1/2 steigern, aber nicht in rentabler Weise. Die Luft enthält 75% N, der heute ökonom. vorteilhafter in Form von NH<sub>3</sub> gewonnen werden kann. (Proceed. Int. Conf. bitum. Coal. 1926. 573—76.) BÖRNSTEIN.

**Louis C. Jones**, *Anteil der Kohle an der Darstellung von gebundenem Stickstoff*. Die Darst. N-haltiger künstlicher Düngemittel, die sich zunächst auf die durch W.-Kraft erzeugte elektr. Energie gründete, schlägt jetzt überwiegend Wege ein, die auf Verwendung von Kohle beruhen. Besonders in drei Richtungen kommt die Kohle für die Erzeugung künstlicher Düngemittel in Betracht: für die Gewinnung von Sulfat aus Koksöfen, für die Lieferung von H aus W.-Gas zur direkten Synthese u. für die mögliche NH<sub>3</sub>-Darst. aus dem H des Koksofengases. (Proceed. Int. Conf. bitum. Coal. 1926. 565—72.) BÖRNSTEIN.

**R. Lessing**, *Kohle und ihre mineralischen Bestandteile*. Die vier von STOPES charakterisierten Bestandteile der Streifkohle unterscheiden sich durch Menge u. Natur ihres Aschengehalts. In der zuerst darauf geprüften Kohle aus Hamstead Colliery, South Staffordshire ergab sich — in Übereinstimmung mit späteren Unterss. an zahlreichen engl. Kohlen — ein Aschengeh. im Fusain, Durain, Clarain, Vitrain von 15,59, 6,26, 1,22, 1,11% u. die Analyse führt zu den Schlüssen, daß die Aschen von Vitrain u. Clarain, die viel W.-l. u. wenige in Säure unl. Bestandteile haben, die eigentliche Pflanzenasche darstellen, bei Durain mit 3/4, in HCl unl. Anteilen von Ton



herrühren, die Zus. der Fusinasche aus Carbonaten u. anderen Salzen auf die Herkunft aus Wassern deutet, die bei oder nach der Entstehung dieser Kohlenart sie durchflossen. Der tonige Charakter der Durainasche folgt aus dem in ihr herrschenden Verhältnis  $Al_2O_3 : SiO_2 = 0,85$ , das demjenigen des Kaolinitis gleichkommt. — Die Hauptmenge der Mineralbestandteile stammt aus Gestein der unter- oder überliegenden Schichten u. besteht meist aus Schiefer, Ton, gelegentlich auch aus Sandstein. — Außerdem ist das Vork. von Pyrit wichtig, zu dessen Erklärung Vf. nicht die Einw. einer hohen Temp. von 250°, wie DONATH u. VIKIPIEL (C. 1926. II. 673) annimmt, dessen Entstehung er vielmehr auf die Sulfurierung von Ferrocarbonat bei gewöhnlicher Temp. zurückführt. — Das NaCl, das vielleicht aus der ursprünglichen Pflanzenmasse stammt, ist bei der Verkokung durch Einw. auf die Ofenwände von Bedeutung u. wirkt als Elektrolyt vielleicht auf die kolloidalen Huminsubstanzen der Grundmasse einerseits, die tonigen Anteile des ascheliefernden Materials andererseits, vielleicht auch durch Basenaustausch (vgl. E. M. TAYLOR, C. 1926. II. 1217). — Besprechung der techn. Prozesse der Kohlenreinigung, die einerseits nach dem spezif. Gew., andererseits nach der Oberflächenbeschaffenheit klassieren. — Eine große Anzahl Verkohlungsverss. mit Zucker, Cellulose u. Kohle (Clarain u. Vitrain) unter Zusatz der verschiedensten anorgan. Salze zeigt, daß diese als Katalysatoren die Mengen der entstehenden Verkohlungsprod. in weitgehendem Maße beeinflussen, woraus sich ergibt, daß auch in dieser Richtung Mengo u. Art der Aschenbestandteile oder Zusätze eine große, noch viel zu wenig gekannte Wrkg. auszuüben vermögen. (Proceed. Int. Conf. bitum. Coal. 1926. 165—85.)

BÖRNSTEIN.

**Friedrich Bergius**, *Die chemischen Grundlagen der Kohleverflüssigung*. Bei den Unterr. über die chem. Natur der Kohle, die die Grundlage der Kohleverflüssigung sind, hat Vf. den Vorgang der Kohlebdg. durch Vortorfung, der in der Natur bei der Temp. der Moore Millionen von Jahren dauert, in Laboratoriumsverhältnisse zu übertragen versucht. Schon früher wurde von ihm Cellulose in Ggw. von W. in druckfesten Gefäßen bei über 300° erhitzt. Es trat  $CO_2$  u. W. aus der Cellulose aus unter Bldg. eines festen Körpers, der Kohle. Die Menge der austretenden Gase ändert sich nach bestimmter Zeit nicht mehr, u. die Zus. des festen Körpers war fast konstant. Es wurde nun die Abhängigkeit des Inkohlungsgrades der Cellulose von Temp. u. Zeit untersucht; die Werte für Cellulose, Holz, Torf, Zucker u. Gras ergeben eine S-förmige Kurve. Bis zu 20 Stdn. u. etwa 170° ist kein großer Anstieg des C-Geh. zu bemerken; außerordentlich schnell tritt jetzt eine Zunahme im Gebiet der Huminsäuren auf. Bei 70% C tritt wieder ein Knick in der Kurve auf, es ist das Gebiet der Braunkohlen; danach steigt der C-Geh. sehr langsam an. — (Mitbearbeitet von **Paul Erasmus**.) Zur *Umwandlung von Cellulose in Huminsäuren* genügt eine Erhitzung von wenigen Stdn. im Ölbad bei 250°, um den Kohlenstoff der Cellulose von 44,5 auf 62,5% zu steigern. Ohne druckfeste Gefäße wird Watte im Ölbad erhitzt, der immer etwas Mineralöl u. Bzl. hinzugefügt wird, letzteres dient als Transportmittel für das gebildete W., das dadurch genau als Funktion der Zeit u. der Temp. nach MARCUSSON gemessen werden kann. Die entstehende  $CO_2$  wird in einem Absorptionsgefäß zur Wägung gebracht. Der Wasseraustritt erfolgt kontinuierlich, es entsteht kein Haltepunkt u. damit auch kein Zwischenkörper. Der Endkörper  $C_{12}H_{10}O_5$  ist bei Abwesenheit von Sauerstoff alkalilunl. Nimmt er jedoch bei Behandlung mit Alkali O auf, so wird er braun u. vollkommen alkalilöslich. Man kann den Inkohlungsvorgang einschließlich O-Bindung formulieren:  $4 C_6H_{10}O_5 + O_2 = C_{12}H_{10}O_5 + C_{12}H_8O_6 + 11 H_2O$ . Nach der ODÉNSCHEN Nomenklatur liegt ein Gemisch der *Moorhuminsäure*,  $C_{12}H_8O_6$ , u. der *Hymatomelansäure*,  $C_{12}H_{10}O_5$ , vor. Durch Inkohlung von Cellulose unter Austritt einer genau definierbaren Wassermenge u. Aufnahme einer bestimmten O-Menge entstehen also dieselben Huminsäuren, wie man sie als Bestandteile des Torfs annimmt. Durch Hydratation können beide Arten in reduzierende Substanzen vom Charakter oxydierter Kohlenhydrate übergeführt werden. Danach ist experimentell sichergestellt, daß das Lignin (entgegen der Annahme vieler Forscher) nicht unbedingt für die Bldg. der Huminsäuren im Torf verantwortlich ist.

*Umwandlung von Cellulose in Kohle*. Diese Verss. wurden wie die ersten in druckfesten Gefäßen bei Ggw. von W. bei einer Temp. von 340° angestellt. Die entstehende  $CO_2$  läßt sich sehr genau messen. Neben dem festen Inkohlungsprod. entsteht ein Teil eines wasserlöslichen Prod., dessen Menge mit steigender Rk.-Zeit zunimmt. Es entspricht in seiner Zus. dem unl. Körper, nur ist es hydratisiert. Außerdem entsteht ein Quantum Wasserstoff, das in einem ganz bestimmten Verhältnis zur Zus. des festen



Körpers steht u. kleine Mengen Ameisensäure, Essigsäure, Aceton u. Methan. Der lösliche Körper  $C_{20}H_{20}O_2$  (Anteil am Gesamtgewicht bis zu 70%) wird als  $\alpha$ -Kohle (I), der unl. Körper  $C_{20}H_{12}O_2$  als  $\beta$ -Kohle (II) bezeichnet. Die Mol.-Gew.-Best. für I ergab 300 (theoret. 292). Der in I enthaltene O liegt vollständig als Carbonylsauerstoff vor. Der Körper ist bei Zimmertemp. fest, bei 100° fl., löst sich sowohl in A., als auch in Lauge, II dagegen nicht. Vf. stellte fest, daß der Grundkörper einer jungen Chile-Kohle in naher Beziehung zu I steht. —

*Inkohlung von Lignin u. anderen pflanzlichen Stoffen.* Aus Fichtenlignin (nach der WILLSTÄTTER-Methode mit konz. HCl gewonnen) konnte als Endprod. im Körper erhalten werden, der sich mit Lauge oder Benzylalkohol in 50%  $C_{20}H_{20}O_2$  u. 50%  $(C_{10}H_8O)_x$  spalten läßt. Aus den nicht verzuckerbaren Bestandteilen der Moose u. Schachtelhalme entstand ebenfalls eine Endkohle, die sich in I u. II zerlegen läßt. Vf. gibt eine Arbeitshypothese u. Zusammenstellung der Vorgänge, die vom Assimilationsvorgang der Pflanzen bis zur Kohleldg. führen. (Svensk Kem. Tidskr. 39 [1927]. 189—208.)

MICHELET.

**Robert M. Crawford**, *Gewinnung der Phenole aus dem Heizteer in Stahlwerken.* (Vgl. C. 1926. II. 309.) Aus dem als Brennstoff in Stahlwerken dienenden Teer lassen sich Phenol u. Kresole mit finanziellem Gewinn u. ohne wesentliche Verringerung des Heizwertes abscheiden. (Proceed. Int. Conf. bitum. Coal. 1926. 457—62.) BÖRNST.

**Robert M. Crawford**, *Abscheidung und Wiedergewinnung von Phenolen aus rohem Ammoniakgaswasser.* In Forts. seiner früheren Arbeit (C. 1927. II. 1777) bespricht Vf. eine weitere Verbesserung der App. zur Gewinnung von Phenolen, bei der die Extraktion wirksamer u. dadurch erheblich billiger wird. (Ind. engin. Chem. 19 [1927]. 966—68. Pittsburgh, Pa.)

BRAUNS.

**Alan Arthur**, *Acetylen in der Praxis.* Vf. gibt die Beschreibung eines in der photograph. Praxis gut verwendbaren  $C_2H_2$ -Generators. (Brit. Journ. Photography 74 [1927]. 686—88.)

LESZYNSKI.

**J. Marcusson**, *Der chemische Aufbau der Braunkohlen.* Vf. gibt eine Vorschrift für die Trennung der Bestandteile der Braunkohlen, die neben W. u. Mineralstoffen Wachse, Harze, freie Huminsäuren, Huminsäureanhydride, Huminketone, wasserlösliche Carbonylsäuren, Essigsäure, Lignin u. Cellulose enthalten. In einer Tabelle werden die Zus. zweier Lignite, einer erdigen Braunkohle, einer hochwertigen böhmischen Kohle u. zweier sogenannten alkalilöslischen Braunkohlen gegeben. Aus ihr geht hervor, daß die aus Baumstämmen gebildeten Lignite in der Hauptsache aus Huminsäureanhydriden, Lignin, Cellulose u. wasserlöslichen Carbonylsäuren bestehen; bei der erdigen Braunkohle ist die Inkohlung erheblich weiter fortgeschritten. Die hochwertige böhmische Kohle enthält zu 51% Huminketone, neben 19,6% Huminsäureanhydriden, 6,3% Lignin u. 2,6% Cellulose. In den alkalilöslischen Braunkohlen ist die Cellulose in Form von Oxycellulose vorhanden. Die wasserlöslichen Carbonylsäuren reduzieren ammoniakal.  $AgNO_3$ -Lsg. u. FEHLINGSche Lsg., geben die TOLLENSsche Glucuronsäurerk. u. bei der Dest. mit HCl Furfurol. Es liegt ein Gemisch von Glucuronsäure mit einer noch unbekanntem Säure vor. (Ztschr. angew. Chem. 40 [1927]. 1104—06. Berlin-Dahlem, Staatl. Materialprüfungsamt.)

BRAUNS.

**Pierre Domec**, *Mitteilungen über die Zusammensetzung und Destillation der Schiefer von Kaliberwerken.* Vf. berichtet über Analysen u. Dest.-Vers. von Ölschiefer aus elsäss. Kaliberwerken. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 43 [1927]. 462—67.) JUNG.

**P. F. Gordon u. J. Merry**, *Die Trennung der Bestandteile des Petroleum.* VI. Die Einwirkung von Eisessig. (V. vgl. C. 1927. II. 2369.) Vff. beschreiben die Trennung der Bestandteile von pers. Rohöl (D. 18 0,839,3% Asphalt, F. 35°) durch fraktionierte Extraktion mit Eg. Der so gewonnene „säurelösliche Anteil“ wurde dann fraktioniert mit W. gefällt, wobei starke Verluste an leichtflüchtigen Komponenten eintraten. Der viscose, schwarz gefärbte „säureunlösliche“ Anteil ergab nach langwieriger Filtration die dunkelbraunen, teerigen, asphaltartigen Stoffe (F. ca. 35°), deren Ausbeuten u. Eig. (spezif. Gew., Löslichkeiten, JZ. etc.) von der Art des Extraktionsmittels u. der Vorbehandlung des Rohöles (Amylalkohol, absol. A., Chlf., Ä., Fällung der Ä.-Lsg. mit A., Entfernung der flüchtigen Komponenten (25% mit Wasserdampf) nicht wesentlich abhängig waren. Doch ergab die Extraktion mit Eg. den höchsten Asphaltgeh. Die auffallend kleineren Asphaltausbeuten bei Rippen-trichterfiltration eines mit Wasserdampf vorbehandelten gegen ein Originalrohöl sind durch den Durchgang kleiner, kolloider Partikel durch das Filter zu erklären, hervor-



gerufen durch Erhöhung des Vakuums infolge Verlegung der Poren durch die koagulierten Asphalt- u. Wachsanteile. Die Zerlegung des Asphalts in Wachs (Paraffin) u. Öl wurde mit CS<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, A. u. Chlf. durchgeführt. Die Zerlegung der „säureunlöslichen“ Anteile wurde mit h. Aceton, besser durch Fällung der äther. Lsg. mit A. (zum Schluß W.) erzielt, wobei die schwersten Anteile zuerst gefällt wurden. Aus diesen Unters. — bzgl. der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden —, denen noch die Zerlegung des in Ä. gel. Rohöls durch Fällung mit A. entgegengestellt wurde, ergibt sich, daß der „säurelösliche“ Anteil die leichtesten, flüchtigen, aber auch schwersten Bestandteile des Rohöls, jedoch kein Wachs enthält. Die „säureunlöslichen“ Anteile verdanken ihr mittleres spez. Gew. dem Geh. an Wachs. (Journ. Soc. chem. Ind. 46 [1927]. T 429—33. Glasgow, Royal Techn. Coll.)

HERZOG.

**Harry Arndt**, *Faßpech, Faßglasuren, Faßpechersatz*. Verschiedene Vorschriften für die Herst. sowie Angaben über die Prüfung. (Kunststoffe 17. [1927]. 247—49. Dresden.)

SÜVERN.

—, *Zur Fabrikation des Formpuders*. Herst. des Formpuders durch Mischen von gemahlenem Kalkspat mit Montanwachs u. gelber Farbe. (Chem.-Ztg. 51 [1927]. 882—83.)

JUNG.

**A. Schwaiger**, *Über ein merkwürdiges Verhalten des Transformatoröles*. Öle von verschiedenem Feuchtigkeitsgeh. zeigten zwischen 2 Platten, 2 Kugeln u. rechtwinkliger Kante u. Platte wesentlich verschiedene Durchschlagsspannungen. Bei hohen Durchschlagsspannungen stieg die Durchschlagsspannung bei kantigen Elektroden viel langsamer an, als bei Kugel-, u. noch mehr Plattenelektroden, bei niedrigen Durchschlagsspannungen war es umgekehrt. Diese Anomalie erklärt sich daraus, daß das im Öl suspendierte W. wegen seiner hohen DE. an der Stelle der höchsten Feldstärke zwischen die Elektroden gezogen wird. — Die Verbandsfunkenstrecke ergibt deshalb ein zu günstiges Bild. (Elektrotechn. Ztschr. 48 [1927]. 1657—58.)

TYPKE.

**Heinz vom Berge**, *Treibriemenschutz durch Riemenfette*. Vorschriften für Herst. der Riemenfette. (Kunststoffe 17 [1927]. 250—51.)

SÜVERN.

**Paul Cuypers**, *Zur Beurteilung von Uhrenölen*. Vf. setzt den Unterschied der Schmierung feinmechan. Instrumente von der großer Maschinen auseinander u. erörtert die Eigg., die ein geeignetes Öl haben muß u. seine Beurteilung. (Chem.-Ztg. 51 [1927]. 841—42. Dresden.)

JUNG.

**Bror Holmberg**, *Die Chemie unserer Waldindustrien*. Eine Beschreibung der chem. Eigg. des Holzes u. seiner Komponenten, der Chemie des Natron- u. Sulfit-celluloseprozesses, sowie der Holzverkohlung. (Teknisk Tidskr. 57 [1927]. Kemi. 101—06.)

W. WOLFF.

—, *Holzverkohlung*. Übersicht über die in Frankreich benutzten Methoden zur Verkohlend der harten Hölzer (Eiche, Buche, Ahorn, Birke), der harzhaltigen Holzarten (Fichte, Kiefer) u. der Holzspäne, Öltrester u. des Sägemehls. Eine genaue Schilderung des Arbeitsganges läßt die Überlegenheit der horizontalen Verkohlungsöfen gegenüber den vertikalen erkennen. Über die Aufarbeitung der Destillationsprodd., *Methylalkohol, Formaldehyd, Aceton* u. *Eg.* wird ausführlich berichtet. (La Nature 1927. II. 261—69.)

HILLGER.

**Jos. Sommer**, *Die Beheizung von Schmelz- und Sudanlagen mit Ölgasfeuerung*. Die Vorteile der Ölgasfeuerung unter Verwendung von Abfallölen werden besprochen. (Farbe u. Lack 1927. 571.)

SÜVERN.

**H. Bähr** und **H. Dormann**, *Über die feuerungstechnischen Grundlagen der Beheizung*. Vf. führten auf der Vers.-Anlage von Dr. C. OTTO & Comp., G. m. b. H., Dahlhausen-Ruhr, an einem für diesen Zweck erbauten Heizelement grundlegende Vers. zur Ermittlung der für eine gleichmäßige Beheizung bzw. Abgarung eines Koks-ofens maßgebenden Bedingungen aus. (Gas- u. Wasserfach 70 [1927]. 1061—65. 1090—93. 1123—27. 1147—50. 1163—68. Dortmund u. Wattenscheid.)

WOLFFRAM.

**Walter E. Trent**, *Einige neue Anwendungsarten für gepulverte Kohle*. Fein gepulverte Kohle zeigt infolge ihrer großen Beweglichkeit vielfach Eigg., die denen fl. Brennstoffe gleichkommen; durch Schwimmaufbereitung u. Schaumbildung unter Ölzusatz läßt sie sich vom größten Teile der Asche befreien. Ein Gemisch von 80% feinst gepulverte Kohle, 15% Öl u. 5% W. dient unter der Bezeichnung „Amalgam“ als eine Art fl. Brennstoff; durch Verkokung geht es in „Superfuel“ über, ein rauchloses, staubfreies Material, das als Ersatz von Anthracit dienen kann. (Proceed. Int. Conf. bitum. Coal. 1926. 337—60.)

BÖRNSTEIN.



**Shinroku Oka**, *Makroskopische und mikroskopische Prüfung von Kohlen*. Vf. schlägt zur Prüfung der jungen japan. Kohlen nach GOTHAN die Best. der Verkokungskraft, der flüchtigen Anteile u. der Färbung von 10%ig. NaOH-Lsg. vor, ferner auch eine Prüfung von Gefüge, Glanz, Bruch, Farbe, Festigkeit, Begleitmineralien u. der Art der zur Kohlenschicht senkrechten, trockenen Fläche. Die chem. u. physikal. Differenzen von dem Aussehen nach gleichen Kohlen (Analysen) schreibt Vf. den Unterschieden der pflanzlichen Herkunft, der während der Sedimentation tätigen Mikroorganismen u. der Wrkg. von Hitze u. Druck nach der Übersichtung zu. Schließlich werden noch Analysen von Cannelkohlen verschiedenen Ursprungs angeführt. (Journ. Fuel. Soc. Japan 6 [1927]. 73—74.) HERZOG.

**P. N. Lategan**, *Schnellmethode zur Bestimmung des Aschegehalts und Heizwerts von Kohle*. In einem TAFFANEL-Volumenmesser (Fläschchen mit graduiertem Stiel) wird das spezif. Volumen der zu feinstem Staub gemahlene Kohle unter Zusatz von 50 ccm A. bestimmt, das umgekehrt proportional zum wahren D. ist; da letzteres für Reinkohle 1,25—1,35, für die den Aschegeh. bildenden Verunreinigungen das doppelte beträgt, so ergibt sich eine einfache Beziehung zwischen spezif. Volumen u. Aschegeh., deren Werte auf einer geraden Linie liegen. Tabellar. oder graph. kann daher der Aschegeh. aus dem spezif. Vol. ermittelt werden; bei Untersch. von 200 Proben mit 8—25% Asche war der Fehler kleiner als 1%. Entsprechend läßt sich der Heizwert von Kohle ermitteln, wenn man denjenigen von Reinkohle (8580 W.-E.) u. einen mittleren Verbrennungsverlust von 16% zugrunde legt, ferner den Geh. an Asche u. Feuchtigkeit berücksichtigt. Der Heizwert der Kohle ist dann [8580:84]·[84—(Asche+ W.)], 1% Asche oder W. vermindert den Heizwert um 102,3 W.-E. Der größte Fehler soll 2% nicht übersteigen u. sich durch Sondertabellen für Kohlen gleicher oder ähnlicher Beschaffenheit auf weniger als 1% herabsetzen lassen. (Fuel in Science and Practic. Okt. 1927; Gas Journ. 180 [1927]. 330.) WOLFFRAM.

**F. W. Lane und John W. Devine**, *Nachweis von Schwefel in Petroleum*. Bei Befolgung der genau ausgearbeiteten Methode u. Anwendung des bestimmt geformten Proberöhrchens läßt sich noch das Vorhandensein von 0,02—0,03% S in Petroleumproben durch Glühen mit Na, Übersäuern mit HCl u. Schwärzung eines mit Pb-Acetat getränkten Papiers nachweisen, während die Nitroprussidprobe bei kleinen Mengen versagt. (Oil Gas Journ. 26 [1927]. Nr. 22. 160—61. Journ. Franklin Inst. 204. 677—78.) BÖRNSTEIN.

**Jacobsohn**, *Eine Schnellbestimmungsmethode des Schwefels in Erdöldestillaten*. SQUIRES Methode (vgl. C. 1927. I. 1255). (Auto-Technik 16 [1927]. Nr. 20.9—10.) BÖRN.

**O. Hackl**, *Probenahme und Analyse von Erdgas*. Erfahrungen des Vf. (Allgem. österreich. Chemiker- u. Techniker-Ztg. 1926. 4 Seiten Sep.) JUNG.

**R. Lessing**, London, *Scheiden von kohlenstoffhaltigen Massen, besonders Kohlen, in leichtere und schwerere Anteile*. Die gebrochenen Rohstoffe werden in hohen, mit Rührern versehenen zylindr. Behältern mit Fl., z. B. Lsgg. von CaCl<sub>2</sub>, behandelt, in welchen die leichteren Anteile zur Oberfläche steigen, die schwereren zu Boden sinken. Die letzteren werden vom Boden des Gefäßes durch ein Siphonrohr, die ersteren von der Oberfläche aus in benachbart angeordnete Türme geführt, in welchen die zur Scheidung benutzte Lsg. abgezogen u. die anhaftenden Reste gegebenenfalls durch Waschen entfernt werden. (E. P. 276 723 vom 27/5. 1926, ausg. 29/9. 1927.) KÜHL.

**Lucien Liais**, Paris, *Herstellung von Brennstoffbriketts mit Hilfe von bituminösen Bindemitteln, wie Steinkohlenpech oder Petroleumpech, unter Zusatz eines Alkalicarbonats*. (D. R. P. 452 062 Kl. 10a vom 30/3. 1926, ausg. 2/11. 1927. F. Prior. 30/4. 1925. — C. 1926. I. 3112.) KAUSCH.

**Theodore Nagel**, New York, *Bindemittel für Brikette*. (D. R. P. 452 390 Kl. 10b vom 18/5. 1924, ausg. 9/11. 1927. — C. 1927. II. 355.) KAUSCH.

**Lucien Liais**, Paris, *Herstellung eines Bindemittels für die Brikettierung von Brennstoffen*. (D. R. P. 452 391 Kl. 10b vom 14/2. 1925, ausg. 9/11. 1927. F. Prior. 18/3. 1924. — C. 1925. II. 1576.) KAUSCH.

**Henry C. Williams**, Sargent, Nebraska, *Brennstoffmischung, bestehend aus gleichen Teilen Holzmehl, gemahlene Getreidespitzen, verwitterten tier. Abfällen u. (10%) NaCl*. Hierzu gibt man vor dem Anzünden Petroleum. (A. P. 1 648 434 vom 8/3. 1927, ausg. 8/11. 1927.) KAUSCH.

**Société Française des Charbonnages d'Along et Dong-Dang**, Frankreich, *Agglomerierter Brennstoff*. Kohlenabfälle, -staub usw. werden mit konz. Lsgg., die



durch Behandeln vegetabilischer Gewebe mit alkal. oder reduzierenden Stoffen unter Druck, in verschiedener Konz. u. bei verschiedenen Temp. erhalten werden, imprägniert u. die Massen dann geformt u. getrocknet. (F. P. 629 394 vom 27/4. 1926, ausg. 9/11. 1927.) KAUSCH.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Flüssiger Brennstoff*. Ein Motortreibmittel erhält man durch Mischen eines niederen aliph. A. u. des bei der zersetzenden Hydrierung von Kohle, Teer, Mineralölen usw. entstehenden Prod. (Fl. KW-stoff); gegebenenfalls kann Bzn. zugesetzt werden. (E. P. 278 341 vom 2/10. 1926, Auszug veröff. 23/11. 1927. Prior. 5/11. 1925. Zus. zu E. P. 259 944; C. 1927; I. 1107.) KAUSCH.

**F. E. Hobson**, Portland, Oregon, V. St. A., *Destillation fester Brennstoffe*. Man leitet diese Brennstoffe kontinuierlich in ringförmigem Strom um einen Gassammler in einer Retorte. Diese Retorte besteht aus einem Gehäuse, in dem sich ein Metallmantel befindet u. von diesem durch einen spiralförmig gebildeten Kanal getrennt ist. Letzterer steht mit dem Ofen in Verb. In der Retorte befindet sich der zwischen zwei Stäben angebrachte, aus übereinander angeordneten Dächern gebildete, sich auf- u. ab bewegende Gassammler. (E. PP. 277 214 und 277 215 vom 10/1. 1927, ausg. 6/10. 1927. F. P. 627 967 und 627 968 vom 25/1. 1927, ausg. 17/10. 1927.) KA.

**Woodall-Duckham** (1920) und **James Wilson Reber**, England, *Gaserzeuger*. Der Gaserzeuger besitzt im unteren Drittel Luftzuführungsdüsen u. einen unter niedrigem Druck stehenden Mantel, durch den W. geleitet wird. Der obere Teil des Gaserzeugers ist von einem Mantel umgeben, der unter Hochdruck gehalten wird. (F. P. 627 991 vom 25/1. 1927, ausg. 17/10. 1927. E. Prior. 7/7. 1926.) KAUSCH.

**Kohlenveredlung Akt.-Ges.**, Berlin, *Entstaubung von Schwelgasen*, die bei einer bestimmten Temp. aus einem Rohkohlen-Schmelofen entnommen u. zur Gewinnung eines dieser Temp. entsprechenden Teernd. in einer oder mehreren Vorlagen kondensiert werden, dad. gek., daß die Schwelgase vor der in ihrem Wege zu den Vorlagen liegenden Entstaubungsvorr. um denjenigen Wärmobetrag überhitzt werden, den sie in der Entstaubungsvorr. verlieren, so daß sich in der Entstaubungsvorr. teerige Ndd. bilden können. (D. R. P. 452 349 Kl. 26d vom 9/5. 1922, ausg. 9/11. 1927.) KAUSCH.

**G. Polysius**, Dessau, *Stehender Drehofen zur Tieftemperaturverkokung*, bei dem die Schwelung in dem Ringraum zwischen der Trommel u. einem konzentriert in diese eingebauten Zylinder aus gelochtem Blech erfolgt, 1. dad. gek., daß die ineinander angeordneten Trommeln glattwandig sind, so daß das in dem Ringraum sich bildende Schwelgut nach der Verkokung ein leichtes Austragen gestattet. — 3 weitere Ansprüche kennzeichnen Ausführungsformen des Drehofens. (D. R. P. 452 620 Kl. 10a vom 25/9. 1924, ausg. 15/11. 1927.) KAUSCH.

**I. H. Disney** und **I. C. Kernot**, London, *Emulsionsvermittler für Teer, Pech, bituminöses Material, pflanzliche oder andere Öle* bestehend aus Harz oder anderen verseifbarem Material u. Leim oder Gelatine, die mit verd. Alkali u. sauren Lsgg. wie im F. P. 592 603 C. 1926. I. 556 beschrieben behandelt werden. Als Harz eignet sich auch das bei der Sulfitcelluloseherst. gewonnene fl. Harz. Die erhaltene Gallerte wird in Fässern aufbewahrt oder getrocknet u. vor dem Gebrauch in alkal. W. gelöst. (E. P. 274 142 vom 15/1. 1926, ausg. 11/8. 1927.) M. F. MÜLLER.

**George Murphy**, (Erfinder: **John Henry Disney** und **Joseph Charks Kernot**), Frankreich (Seine), *Herstellung von Emulsionen aus Goudronteer* oder anderen bituminösen Prodd., vegetabil. oder Mineralölen unter Zusatz von Harzen oder anderem verseifbaren Material u. Leim oder Gelatine. 1 Teil trockner Leim in 1 Teil W. wird gemischt mit 2 Teilen fl. Harz, z. B. erhalten aus Sulfitcelluloseablaugen. Das erhaltene Prod. wird in fl. Form oder durch Trocknen in fester Form erhalten verwendet, u. zwar, um Teer oder andere bituminöse Stoffe etc. zu emulgieren, nach dem Lösen in W., z. B. 1 Teil in 9 Teilen, unter Zusatz von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zur Verseifung des Harzes. (F. P. 628 302 vom 26/11. 1926, ausg. 21/10. 1927. E. Prior. 15/1. 1926.) M. F. MÜLLER.

**Mineral Akt.-Ges.**, Brig, Schweiz, *Emulsionen bituminöser Stoffe*. Geschmolzene bituminöse Stoffe werden unter heftigem Verrühren, z. B. in einer Kolloidmühle, bei oberhalb des F. des Bitumens liegendem Temp. mit verd. Boraxlsg. gemischt. Gegebenenfalls ist das Bitumen mittels Alkalien zu neutralisieren. Zusatz ein oder mehrerer Schutzkolloide, besonders hochmolekularer Aminofettsäureverbb., kann zweckmäßig sein. (Schwz. P. 122 055 vom 12/2. 1926, ausg. 16/8. 1927.) KÜHLING.



**Mineral Akt.-Ges.**, Brig, Schweiz, *Emulsionen bituminöser Stoffe*. Faktisbildende Stoffe, wie Öle oder Fettsäuren, werden so weit vulkanisiert, daß sie viscose Öle bilden. Diese Öle werden, gegebenenfalls nach Zusatz sulfonierter Harze, mit dem zu emulgierenden Stoff verschmolzen. Die Schmelze wird bei oberhalb der FF. liegenden Temp., gegebenenfalls unter Zusatz eines Schutzkolloids, unter heftiger Bewegung (z. B. in der Kolloidmühle) mit verd. Alkalilsg. gemischt. Für manche Zwecke ist es vorteilhaft, die Menge des Alkalis soweit zu beschränken, daß nur 2—6% des vulkanisierten faktisbildenden Stoffes verseift werden. (Schwz. P. 122 056 vom 12/2. 1926, ausg. 16/8. 1927.)

KÜHLING.

**International Combustion Engineering Corp.**, New York, übert. von: **W. Runge**, East Orange, N. J., *Destillieren von Teeren, Ölen usw.* Man führt die Dest. in App. durch, in denen die Stoffe in einer Blase erhitzt werden durch ein Heizmittel, das durch einen Hohlkörper strömt; letzterer rotiert u. zwingt dadurch das Öl usw., in dünner Schicht auf seiner Oberfläche (Hohlflügel) hinzulaufen. (E. P. 277 952 vom 6/9. 1927, Auszug veröff. 16/11. 1927. Prior. 21/9. 1926.) KAUSCH.

**Rütgerswerke-Akt.-Ges.**, Berlin-Charlottenburg (Erfinder: **Reinhart Müller**, Erker n. Berlin), *Verfahren zur Gewinnung von Diphenylenoxyd aus Steinkohlenteer*, dad. gek., daß man die Diphenylenoxyd enthaltenden Fraktionen des Steinkohlenteers einer dehydrierenden bzw. polymerisierenden oder kondensierenden Behandlung mit Halogenen, S oder Oxydationsmitteln bei gewöhnlichem, vermindertem oder erhöhtem Druck, mit oder ohne Zusatz von Katalysatoren, unterwirft u. darauf folgend das Diphenylenoxyd von den gebildeten Umsetzungsprodd. durch Dest. oder Krystallisation trennt. — Das Diphenylenoxyd bleibt hierbei unverändert, während die Begleitstoffe, wie Fluorene u. Acenaphthen zers. werden oder in hochmolekulare Kondensationsprodd. übergehen. Als dehydrierend bzw. polymerisierend oder kondensierend wirkende Stoffe eignen sich O<sub>2</sub>, PbO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, Halogene, wie Cl<sub>2</sub> oder Br, S, S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub> oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Behandlung der diphenylenoxydhaltigen Fraktionen kann auch in Lösungsm., wie Bzl., CS<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, erfolgen. Z. B. erhitzt man eine Diphenylenoxyd reiche Steinkohlenteerfraktion auf 240—250° u. läßt langsam Br zutropfen. Nach beendeter HBr-Entw. trennt man das *Diphenylenoxyd* von den gebildeten höher sd. Kondensationsprodd. durch Dest. bis 290°. Es schm. nach einmaligem Umkrystallisieren aus A. bei 84—84,6°. — Weitere Beispiele betreffen die Gewinnung des *Diphenylenoxyds* durch Behandeln einer an ihm reichen Steinkohlenteerfraktion mit S bei 280°, bzw. mit PbO bei 285°, bzw. mit S in Ggw. von Cu-Pulver als Katalysator bei 280°. Das Diphenylenoxyd findet als *Zwischenprod.* für die Herst. von *Farbstoffen* Verwendung. (D. R. P. 451 536 Kl. 12q vom 6/12. 1925, ausg. 28/10. 1927.)

SCHOTTLÄNDER.

**Knud Waldemar Nielsen**, Kopenhagen, *Behandlung von Steinkohlenteer*. Man behandelt erwärmten Teer mit Luft in Ggw. von HNO<sub>3</sub> oder Stickoxyden, um den freien C im Teer zu beseitigen. (Dän. P. 35 094 vom 24/10. 1925, ausg. 5/10. 1925.) KA.

**Adolf Ott**, Deutschland, *Herstellung eines Produkts von hohem Gehalt an Benzol aus einem solchen mit niederem Gehalt*. Das Prod. mit niederem Gehalt an Bzl. wird nochmals erhitzt mittels Kondenswasser, das aus dem Dampf gewonnen ist, der zur indirekten Erhitzung des mit Bzl. gesätt. Waschöls gedient hat. (F. P. 629 481 vom 17/1. 1927, ausg. 10/11. 1927. D. Prior. 18/1. 1926.)

KAUSCH.

**C. Still**, Recklinghausen, *Schwefelsäure aus Benzolreinigungsschlamm*. Der Säureteer wird mit einer konz. Lsg. von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhitzt. Die zurückbleibenden Bzl.-KW-stoffe werden verdampft u. Harze scheiden sich ab als eine geschmolzene schwimmende M., die beim Abkühlen einen harten Kuchen ergeben. (E. P. 277 619 vom 16/5. 1927, Auszug veröff. 9/11. 1927. Prior. 20/9. 1926.)

KAUSCH.

**Gesellschaft für Lupinen-Industrie m. b. H.**, Berlin, *Verarbeitung von vegetabilischen Abfallstoffen* mit höherem Geh. an Kali u. phosphorsäuren Salzen in Betrieben, wie Lupinenentbitterungsfabriken, mit starkem Anfall an solchen Abfallstoffen, 1. dad. gek., daß die Abfallstoffe durch Verkohlung in einen für den Generatorbetrieb geeigneten Brennstoff umgewandelt u. zweckmäßig in brikettiertem Zustande, in Generatoren vergast werden, sowie daß der Wertstoffgehalt der Generatorasche in beliebiger Weise ausgenutzt wird. — 2. dad. gek., daß vegetabil. Material von strohiger Beschaffenheit vor der Einführung in den Generator gehäckselt wird. — Man gewinnt durch Auslaugen auch die K-Salze u. Phosphorsalze aus der Asche. (D. R. P. 452 810 Kl. 10a vom 12/4. 1925, ausg. 19/11. 1927.)

KAUSCH.



**Friedrich Neuwirth**, Donawitz, Steiermark, *Reinigung von Gasen aller Art von darin enthaltenen Schwefelverbindungen* durch Hindurchleiten der ersteren durch eine oder mehrere Schichten junger Braunkohlen (Lignit). (Oe. P. 107 600 vom 30/6. 1926, ausg. 25/10. 1927.) KAUSCH.

**Körting & Ahrens G. m. b. H.**, Hannover, *Wassergaserzeuger* mit Entgasungsretorte u. diese umgebendem Flammrohrkessel, dad. gek., daß der Vergasungsraum nur mit dem zwischen Retorte u. Kessel liegenden Ringraum verbunden ist, den die Blasegase von unten nach oben durchstreichen, um danach von oben in die kleinen Flammrohre einzuströmen u. durch das unten liegende Abgangsrohr in das Freie zu treten. — Ein weiterer Anspruch betrifft eine Ausführungsform des Gaserzeugers. (D. R. P. 452 401 Kl. 24e vom 22/4. 1925, ausg. 10/11. 1927.) KAUSCH.

**O. Misch**, Frankfurt a. M., *Gaserzeuger*. Man erzeugt carburiertes Wassergas aus bituminösen Brennstoffen mit Öl oder Teer in einer Retorte, die durch die Verbrennung eines Teiles des Wassergases von dem Generator, der mit dest. Brennstoff von der Retorte beschickt wird, beheizt wird. (E. P. 276 530 vom 8/11. 1926, ausg. 22/9. 1927.) KAUSCH.

**Soc. Anon. des Appareils de Manutention et Fours Stein**, Frankreich, *Kontinuierliche Herstellung von Wassergas*. Man verwendet dabei die verschiedensten Brennstoffe in pulverisiertem Zustande u. behandelt diese mit Dampf in einem App., der auf der erforderlichen Temp. durch äußere Erhitzung gehalten wird. Die Kohle o. dgl. u. der Dampf nehmen beim Durchströmen durch den App. die notwendige Wärme für die Wassergasbildung auf. (F. P. 629 397 vom 27/4. 1926, ausg. 9/11. 1927.) KAUSCH.

**William Donald**, Glasgow, Schottland, *Trockenvorrichtung für lufttrockenen Torf*, in welcher die Trocknung bei Überdruck erfolgt, gek. durch zwei das auf Wagen o. dgl. eingefahrenen Trockengut umschließende Heizrohrgruppen u. an jeder Stirnseite der Trockenkammer angeordneten Heizräume, in die die Rohrenden der einen oder anderen Heizrohrgruppe hineinragen. (D. R. P. 446 468 Kl. 82a vom 22/2. 1925, ausg. 4/7. 1927.) SCHALL.

**Zieley Processes Corp.**, V. St. A., *Destillation von Kohlenwasserstoffen* zwecks Erzielung von Prodd. geringen Molekulargewichts aus solchen höheren Molekulargewichts. Letztere werden vor der Dest. mit einem chem. Mittel (NaCl) bedeckt oder imprägniert, das katalyt. in der Hitze wirkt. In die Reaktionskammer werden Luft u. Dampf eingebracht u. von Zeit zu Zeit neue Mengen NaCl. (F. P. 629 115 vom 14/2. 1927, ausg. 4/11. 1927.) KAUSCH.

**Trent Process Corp.**, übert. von: **W. E. Trent**, New York, *Öle und Brennstoffe*. Man erhitzt Kohle u. ein KW-stofföl oder ein anderes Lösungsm. vorzugsweise bis zum Erweichungspunkt u. unter solchem Druck, daß eine wesentliche Verdampfung vermieden wird  $\frac{1}{2}$  bis mehrere Std. auf etwa 400° in einer mit einem Rührwerk ausgestatteten Blase. (E. P. 277 659 vom 12/9. 1927, Auszug veröff. 9/11. 1927. Prior. 14/9. 1926.) KAUSCH.

**Louis Félix Zacon**, Frankreich, *Gewinnung von gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten durch Hydrieren von kohlenstoffhaltigen Stoffen*, die pulverisiert, gesiebt u. gereinigt werden, indem man alle Maßnahmen bei hoher Temp. u. hohem Druck method. vornimmt. (F. P. 626 490 vom 31/3. 1926, ausg. 7/9. 1927.) KAUSCH.

**V. L. Oil Processes Ltd.**, London, *Aufspalten von Kohlenwasserstoffen* durch Erhitzen der Dämpfe in zwei aufeinanderfolgenden Stufen. In der ersten Stufe findet die Einleitung des Aufspaltens der Öldämpfe in Ggw. eines festen porösen Materials, wie Koks, statt, auf dem der abgeschiedene C abgelagert wird, worauf die Öldämpfe in der zweiten Stufe mit einem Katalysator in Berührung treten, wobei das Aufspalten ohne erhebliche Abscheidung von Kohle beendet wird. (Oe. P. 107 594 vom 12/10. 1925, ausg. 25/10. 1927. E. Prior. 31/10. 1924.) KAUSCH.

**Edward C. D'Yarmett**, Wichita Falls, Texas, und **O. K. Herndon**, Kansas City, Miss., *Öldestillationsapparat*. In einem Dephlegmator, in dem die eintretende Fl. von KW-stoff-Dämpfen getrennt wird, ist ein Gefäß u. eine Anzahl von abwechselnd nach oben oder unten angeordneten Platten angebracht, die die Geschwindigkeit der Dämpfe u. der Fl. variieren. (A. P. 1 646 448 vom 2/4. 1926, ausg. 25/10. 1927.) KAUSCH.

**Edward C. D'Yarmett**, Kansas City, Miss., und **O. K. Herndon**, Kansas City, *Öldestillation*. Man zwingt die fl. KW-stoffe längs durch einen Behälter zu fließen,



der eine erhitzte Fläche aufweist u. bewegt die Fl. in einer Vielzahl lokaler Zirkulationswege über die erhitzte Fläche in Richtung des Ölstromes. (A. P. 1 646 449 vom 16/12. 1926, ausg. 25/10. 1927.) KAUSCH.

**Standard Development Co.**, Delaware, übert. von **Nathaniel E. Loomis**, Elizabeth (New Jersey) und **Warren K. Lewis**, Newton (Massachusetts), *Fraktionierte Destillation von Kohlenwasserstoffgemischen, wie Petroleum etc.*, durch Dest. aus einer Blase in eine mit Überlaufesätzen versehene Fraktionierkolonne u. weiter durch einen Dephlegmator oder mehrere hintereinandergeschaltete Aggregate. Die Dephlegmatoren u. Kondensatoren werden mit dem Rohprod. gekühlt, das sich dabei anwärmt u., nachdem es im Gegenstrom der Reihe nach die Apparate passiert hat, direkt in die Verdampfblase oder -schlange geleitet wird. Durch geeignete Kühlung u. Zurücklaufenlassen des Destillates werden scharf begrenzte u. einheitlich siedende Fraktionen herausgeschnitten. (A. P. 1 646 619 vom 21/7. 1922, ausg. 25/10. 1927.) M.F.M.

**Koppers Development Corp.**, Pennsylvan., übert. von: **Heinrich Koppers**, Essen-Ruhr, *Fraktionierte Destillation von Petroleum, Braunkohle, Kohlenteer usw.* Man führt das zu zerlegende Prod. in konstantem Strome durch einen Verdampfer, dessen Temp. u. Druck so eingestellt sind, daß eine Gruppe von Bestandteilen verschiedenen Kp. abdest. Die entwickelten Dämpfe gelangen in einen Dephlegmator u. Kühler, deren Temp. so gehalten ist, daß einige Fraktionen entfernt werden, dann werden zwecks Abscheidung anderer Bestandteilgruppen andere Temp. gewählt. (A. P. 1 646 698 vom 6/7. 1921, ausg. 25/10. 1927. D. Prior. 22/4. 1918.) KAUSCH.

**H. H. Robertson Co.**, übert. von: **James Howard Young**, Pittsburg, Pennsylvania, *Poröser Asphalt*. Man löst in einem durch Erwärmen plast. gewordenen Asphalt unter Druck ein Gas, Erdgas, oder ähnlich zusammengesetzte Gase, u. hebt dann den Druck plötzlich auf. (A. P. 1 630 103 vom 8/11. 1926, ausg. 24/5. 1927.) Fr.

**L. Bolgar**, Budapest, *Säurebehandlung bituminöser oder harzartiger Stoffe*. Teer, Pech, Asphalt, Harz o. dgl. oder Mischungen solcher Stoffe werden unter Erhitzen der Einw. von HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> oder H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> oder von sauren Salzen ausgesetzt. Die in der Hitze dünnfl. Erzeugnisse können mit beträchtlichen Mengen von Fallstoffen, wie Sand, Steinklein, Ton, Holzmehl, Schwefel o. dgl. gemischt u. zu plast. Massen, Isolatoren, Baustoffen u. dgl. verarbeitet werden. (E. P. 277 291 vom 2/5. 1927, Auszug veröff. 2/11. 1927. Prior. 13/9. 1926.) KÜHLING.

**Stanley P. Lovell**, Brockton, Massachusetts, V. St. A., *Steife für Schuhe*. Man trinkt das Gewebe mit einem Gemisch von Montanwachs u. einem nicht trocknenden pflanzlichen Öl, wie Soyabohnenöl. (A. P. 1 629 110 vom 10/3. 1923, ausg. 17/5. 1927.) FRANZ.

**Grigori Petrow**, Rußland, *Desodorisation von leichten Destillationsprodukten, des Naphthas und von Mineralölen*. Die Prodd. (z. B. Petroleum) werden der Einw. von Luft oder O<sub>2</sub> enthaltenden Gasen ausgesetzt u. zwar in mehreren Behältern. Im ersten wird dem Petroleum ein Katalysator (Mn-Stearat) zugesetzt, im zweiten Cu-Stücke. (F. P. 627 984 vom 25/1. 1927, ausg. 17/10. 1927.) KAUSCH.

**Grigori Petrow**, Rußland, *Reinigung von Mineral- und Naphthaölen*. Die Öle werden mit den in ihnen enthaltenen festen oder fetten Ölen mit konz. oder rauch. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder SO<sub>3</sub> behandelt. (F. P. 628 008 vom 26/1. 1927, ausg. 17/10. 1927.) KA.

**Robert Henry Schumacher**, Long Beach, Calif., **Benjamin White Fulghum**, **Edgar White Fulghum**, beide in Los Angeles, Calif. und **Will Ray Sadler**, San Pedro, Calif., *Holzkonservierung*. Die zur Konservierung dienende M. besteht aus 2500 Tln. Kresot, 250 Tln. eines Insekten tötenden Mittels, z. B. Cu-Resinat, Cu-Oleate, ferner Cu- u. Hg-Arsenat u. 100 Tln. der durch die Behandlung eines freie Fettsäuren enthaltenden Öles, z. B. Fischöl, mit Alkali entstehenden Seife. (A. P. 1 647 937 vom 15/2. 1923, ausg. 1/11. 1927.) SCHÜTZ.

**Pierre Robert Chambidge**, Puteaux, Frankr., *Holzimprägnierungsmittel*. Das Mittel besteht aus einer verhältnismäßig großen Menge eines oder mehrerer antisept. Stoffe, die eine spezif. Wrkg. auf die auf Holz vorkommenden Sporen haben u. geeignet sind, das Wachstum ihres Mycels zu unterbinden, wie Kresot, Phenole, Kresole u. dgl. u. im allgemeinen von allen Stoffen von neutralem oder saurem Charakter, die aus Kohlenteer, Holzteer u. dgl. gewonnen werden u. einer verhältnismäßig geringen Menge von solchen Stoffen, welche eine fallende Eig. u. schwach eindringende Wrkg. besitzen (Rückstände der Stearinraffination o. dgl., z. B. das sogenannte Stearinpech). Man kann der M. auch tier. oder pflanzliche Öle zusetzen. Eine besonders



geeignete M. besteht aus 88% Kreosot, 10% Stearinpech u. 2% Palmöl. (E. P. 249 698 vom 25/5. 1925, ausg. 22/4. 1926.) SCHÜTZ.

**Société de Recherches et de Perfectionnements Industriels**, Frankreich (Seine), *Holzimprägnierung*. Die Imprägnierung erfolgt mittels gefärbter oder antisept. Stoffe, entweder allein oder in Mischung miteinander, in Form von w. Emulsionen, Suspensionen oder Lsgg., gegeb. unter Zusatz eines Stoffes von großer benetzender o. dgl. Wrkg., wie Petroleum, Mineralöl o. dgl. u. Stoffen von geringer Oberflächenspannung wie Saponin, Seife, Sulfitablauge u. a. (F. P. 598 267 vom 29/8. 1924, ausg. 12/12. 1925.) SCHÜTZ.

**Montan, Inc.**, Boston, V. St. A., *Holzimprägnierung*. Man behandelt das Holz mit einer geschmolzenen M., die zum größten Teil aus einem Wachs besteht, das bei Temp. von unter 55° fest u. nicht klebrig ist, aber bei etwa 105 bis 120° genügend flüssig wird, um in die Poren u. Hohlräume des Holzes eindringen zu können. Als geeignete Wachsorten kommen Candilla- u. Carnaubawachs evtl. in Mischung mit anderen geeigneten Stoffen von desinfizierendem Charakter, z. B. Kreosot, in Frage. Nach der Imprägnierung läßt man das Holz schnell erkalten, damit sich die Imprägnierungsmasse in den Poren festsetzen kann. (Schwz. P. 121 609 vom 19/8. 1925, ausg. 1/8. 1927. A. Prior. 20/8. 1924.) SCHÜTZ.

**Eduard Sterzl**, Prag, *Aufschließen von Holz mit Salpetersäure*. Holzfaserbündel werden mit ca. 8%ig. HNO<sub>3</sub> bei 90—100° ca. 1 Stde. lang behandelt. Nach dem Ablassen der Kochsäure wird das Gut mit W. gewaschen, gebleicht u. weiterverarbeitet. Die anfallende Kochlauge enthält neben HNO<sub>3</sub> beträchtliche Mengen organ. Säuren, wie Oxalsäure, H·COOH, CH<sub>3</sub>·COOH, die mit K·OH u. CaO neutralisiert werden in solchen Mengen, daß HNO<sub>3</sub> als KNO<sub>3</sub> u. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> als CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gebunden wird. Nach dem Abtreiben der fl. Säuren wird soweit eingedampft, daß beim Abkühlen *Kalialpeter* auskristallisiert u. die Oxalsäure aus der Mutterlauge nach Zusatz von Kalkmilch als CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ausfällt. (Oe. P. 107 590 vom 23/3. 1925, ausg. 25/10. 1927.) M. F. MÜLLER

**Julius Bauer**, Sachliches und Zahlenmäßiges über die Kohlenverflüssigung und ihren Werdegang. Teplitz-Schönau: Verlag Techn. Zeitschriften 1927 [; lt. Mitteilg.: H. Dominicus Nachf.]. (20 S.) 4°. Aus: „Der Kohleninteressent“. 1927. M. 1.50.

**Dauerversuche über die Alterung von Dampfturbinen-Ölen im Betrieb**. Auf Grund gemeinsamer Versuche herausgegeben von der Vereinigung der Elektrizitätswerke E. V., Berlin und dem Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Gemeinschaftsstelle Schmiermittel in Düsseldorf. Berlin-Düsseldorf, Vereinigung der Elektrizitätswerke 1927. 50 S. 4°.

**Alfred Faber**, Braunkohlengeneratorgas. Halle <Saale>: W. Knapp 1928 ([Ausg.] 1927). (VII, 263 S.) gr. 8°. = Kohle, Koks, Teer. Bd. 16. nn. M. 16.—; geb. nn. M. 17.80.

**Alberto Inclán**, Apuntes de Calor. Madrid: F. Villagrasa 1926. (234 S.) 8°. Ptas. 10.—.

## XXI. Leder; Gerbstoffe.

**Th. Körner**, *Beiträge zur Geschichte der Gerberei und Gerbereichemie*. Fortsetzung aus Ledertechn. Rdsch. 18. 268 (C. 1927. I. 2624). Über die Gerberei im Altertum. (Ledertechn. Rdsch. 19 [1927]. 228—30.) STATHER.

**Georg Grasser**, *Japans Lederindustrie und Gerbereiwissenschaft*. Ausgehend von der Beschreibung der Herst. von „Japanleder“ gibt der Vf. einen Überblick über den Stand der japan. Lederindustrie u. ihre wissenschaftlichen Hilfsmittel. (Collegium 1927. 433—39. Sapporo, Hokkaido-Univ.) STATHER.

**H. T. S. Britton**, *Chromgerbung und andere Mineralgerbungsprozesse*. Die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration. Gerbend wirken die Salze aller der schwachen Metallbasen, welche l. bas. Salze bilden u. bis zu einem gewissen Grade bas. gemacht werden können, ohne auszuflocken. Dies gilt besonders von Cr-Salzen, wie der Vf. früher (vgl. BRITTON, Journ. chem. Soc., London 1926. 25. 269; C. 1926. I. 2313. 3395) feststellte. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 3 [1927]. 411—14.) GERNGROSS.

**Grasser und Sh. Taguchi**, *Beitrag zur Chemie der tierischen Haut*. Die Vf. bestimmten die zur Hydrolyse von geäschter Blöße durch verschiedene Säuren nötige Zeit. Untersucht wurden: HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Borsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Milchsäure, Buttersäure, Essigsäure, Monochloressigsäure, Trichloressigsäure, Weinsäure u. Citronensäure. Hautstücke von 1—10 g wurden mit 100 ccm der betreffenden Säure (1/10—2-n.) unter Rückfluß gekocht, bis die klare Lsg. mit Glutingeragenz (10 g Tannin + 20 g Na-Acetat + 25 g Essigsäure in 100 ccm H<sub>2</sub>O) keine



Fällung oder Trübung mehr gab. Für die hydrolysierende Wrkg. der Säuren sind allein maßgebend die Dissoziation u. die  $[H^+]$ . (Cuir techn. 19 [1927]. 426—28. Inst. f. Gerberei, Hokkaido Univ. Sapporo.)

STATHER.

Léon Creux, *Die Reduktionsmittel in der Gerberei*. (Vgl. C. 1927. II. 1921.) Vf. beschreibt die techn. Herst. von schwefliger Säure. (Cuir techn. 19 [1927]. 428 bis 430.)

STATHER.

H. Owrutsky, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Hautquellung*. Vf. untersucht die in  $HCl$ ,  $H_2SO_4$  u.  $NaOH$ -Lsgg. durch Wasseraufnahme verursachte Quellung u. die Wasserverdrängung aus der gequollenen Haut beim Trocknen. Bei der Säurequellung wird mehr W. von der Haut aufgenommen als bei der alkal. Quellung, in  $HCl$ -Lsgg. mehr als in  $H_2SO_4$ -Lsgg. Entsprechend verliert die sauer gequollene Haut beim Trocknen mehr W. als die alkal. gequollene. Das bei der alkal. Quellung aufgenommene W. ist leichter in der Haut gebunden u. wird beim Trocknen schneller abgegeben als das W. in der sauer gequollenen Haut. (Collegium 1927. 531—34.)

STATHER.

E. Stiasny und O. Grimm, *Beiträge zum Verständnis der Chromgerbung*. V. *Eigenschaften und Verhalten verschieden vorbehandelter Chromchloridlösungen*. (IV. C. 1927. II. 363.) Vff. untersuchen die Veränderungen, die Chrombrühen beim Altern, Erhitzen, Verdünnen, Basischmachen usw. erleiden am Beispiel einfacher Salze von Chromchloriden. Dabei sind stets mehrere Vorgänge zu beachten u. zu unterscheiden: 1. Hydrolyse unter Bldg. bas. Salze (Hydroxosalze), die durch W. oder Alkalizusatz begünstigt, durch Säurezusatz gehemmt wird. Mit ihr ist stets Säureldg. verknüpft. 2. Umwandlung der Hydroxosalze in Olverbb., verbunden mit einer Aciditäts-erhöhung, da durch die „Verolung“ das Hydrolysen-gleichgewicht gestört u. ein weiterer Fortschritt der Hydrolyse unter Säureldg. bewirkt wird. 3. „Entolung“, Rückverwandlung der gebildeten Ol-Verbb. in Hydroxosalze unter Säureeinfluß, verbunden mit Aciditäts-Ver-minderung. 4. weitere Umwandlung der Ol-Brücken in Sauerstoffbrücken, wobei die „Verolung“ irreversibel wird u. wie bei 2 Aciditäts-erhöhung eintritt. 5. Ein- oder Austritt von Säureresten in den Chromkomplex je nach Verdünnung, Temp. u.  $pH$ -Wert der Lsg. 6. Neutralsalzwirkg. des Chromsalzes auf die vorhandene freie Säure.

Die  $[H^+]$  einer nicht erhitzten 0% bas. Hexaquo-chromchloridlsg. nimmt in 4 Monaten ca. 50% zu. Daß eine Erhöhung der Acidität eintritt, obwohl die Gleichgewichtseinstellung zwischen Hexaquo-Chlorapentaquo-Dichlorotetraquo-Chlorid mit einer Aciditätsverminderung verknüpft ist, muß mit „Verolung“ erklärt werden. Salzsäurezusatz hemmt die primäre Hydrolyse u. verhindert so eine sekundäre „Verolung“, demgemäß nimmt die  $[H^+]$  ab. Durch Erhitzen der Lsg. während 5 Min. wird die Hydrolyse des Chromsalzes u. die „Verolung“ begünstigt, beim nachherigen Altern tritt „Entolung“ ein, die  $[H^+]$  nimmt ab. Wird 60 Stdn. erhitzt, so tritt noch stärkere Hydrolyse u. „Verolung“ auf, ein Teil der Ol-Brücken geht vermutlich in die beständigeren Sauerstoffbrücken über, denn die „Entolung“, gemessen an der  $[H^+]$ -Abnahme, erreicht nicht mehr den gleichen Grad wie bei der kurz erhitzten Lsg. Beim Verdünnen nicht erhitzter u. erhitzter Lsgg. auf das 10-fache ergibt sich, daß die nicht erhitzte Lsg. eine Verschiebung des Hydrolysen-gleichgewichts im Sinne der Säureldg. erleidet, daß diese Erscheinung bei der 5 Min. erhitzten Lsg. infolge weitgehender „Verolung“ nur geringfügig ist, während bei der 60 Stdn. erhitzten Lsg. die „Verolung“ vollständig u. der Verdünnungseinfluß auf den Chromkomplex daher gleich Null ist. Beim Stehen der verd. Lsgg. findet wieder „Entolung“ statt.

Wird eine frische Chromchloridlsg. (10 g/1 Cr) mit  $NaOH$  bas. gemacht, so tritt bei ca. 30% Basizität eine Trübung auf, die nach halbst. Stehen wieder verschwindet. Durch den  $NaOH$ -Zusatz wird das Hydrolysen-gleichgewicht des Chromchlorids im Sinne: bas. Salz u. Säure gestört, die Säure durch die zugesetzte  $NaOH$  neutralisiert u. das nun reichlicher gebildete Hydroxochlorid weiter zu Dihydroxochlorid u. z. T. schließlich bis zum Hydroxyd hydrolysiert. Beim Stehen der 33%ig. bas. Lsg. wird durch „Verolung“ der Hydroxoverbb. neue  $HCl$  gebildet u. durch diese die geringe Menge Chromhydroxyd (Trübung) wieder in Lsg. gebracht. Beim Altern einer 33%ig. bas. Lsg. tritt infolge „Verolung“ Erhöhung der  $[H^+]$  ein. Wird die gealterte bas. Lsg. mit  $HCl$  versetzt, so tritt der stetigen  $[H^+]$ -Abnahme gemäß „Entolung“ ein. Die Annahme, daß beim Basischmachen einer Chromchloridlsg. primär Hydroxosalze gebildet werden, die beim Altern „verolen“, steht in Einklang mit der Tatsache, daß die Titrationskurve mit  $NaOH$  mit der bei der Rücktitration mit  $HCl$  erhaltenen Kurve nicht zusammenfällt. Beim Erhitzen während 5 Min. u. 60 Stdn. u. beim nachherigen Altern verhalten sich 33%ig. bas. Chromchloridlsgg. analog den 0%ig. bas. Lsgg.



Durch Erhitzen der Lsgg. vor dem Basischmachen wird Hydrolyse u. „Verolung“ des Chromkomplexes stark erhöht; beim Basischmachen wird dann zunächst die freie, nicht im Hydrolysegleichgewicht stehende HCl neutralisiert, dann die mit den „unverolten“ Hydroxoverbb. im Gleichgewicht stehende HCl neutralisiert u. nun durch Hydrolyse neue Hydroxogruppen gebildet. Beim Altern tritt „Verolung“ dieser Hydroxogruppen ein u. damit eine Erhöhung der  $[H^+]$ , aber entsprechend den weniger vorhandenen Hydroxogruppen nur in geringerem Maße als bei einer vor dem Basischmachen nicht erhitzten Lsg. Nach längerem Stehen gleichen sich diese Aciditätsunterschiede wieder aus. — Durch Kochen einer 33%<sub>ig.</sub> bas. Chromchloridlsg. nach dem Basischmachen, werden alle Unterschiede aus der Behandlung vor dem Basischmachen zum Verschwinden gebracht, die „Verolung“ u. Umwandlung der Ol-Brücken in Sauerstoffbrücken tritt hierbei am stärksten auf.

Außer den pH-Messungen bestimmen die Vff. auch die *Ausflockungszahlen* verschieden behandelter Chromchloridlsgg. Durch Erhitzen werden bei 0%<sub>o.</sub> u. 33%<sub>ig.</sub> bas. Lsgg. die Ausflockungszahlen erhöht. Durch Basischmachen wird der Einfluß vorhergegangenen Erhitzens aufgehoben. Beim Altern nehmen die Ausflockungszahlen zumist ab. — Das Dialysiervermögen unterscheidet sich nicht wesentlich bei den verschieden vorbehandelten Chromchloridlsgg., nur durch Erhöhung der Basizität von 0 auf 33%<sub>o.</sub> wird das Dialysiervermögen deutlich verringert. — Zum Schluß beschreiben die Vff. die Herst. hochkolloidaler 85—90%<sub>ig.</sub> bas. Chromchloridlsgg. u. ihr Verh. gegen Kochsalz u. Gelatine. (Collegium 1927. 505—31. Darmstadt, Techn. Hochschule.)

STATHER.

**Otto Gerngross und Hans Hübner**, *Das Fisetin als Ursache der Fluoresceinreaktion des Quebrachoeextraktes. Die Fluorescein- und Fluoreszenzreaktionen von Quebracho-, Tizera-, Mimosa- und Urundayextrakten.* Quebracho-, Mimosa-, Tizera- u. Urundayextrakte geben bei der Schmelze mit Phthalsäureanhydrid u. Chlorzink die für Resorcin typ. Fluoresceinrk. Bei Quebracho- u. Tizeraextrakten ist andererseits die Fähigkeit bekannt, eingetauchten Faserstoffen bei der Bestrahlung in filtriertem ultraviolettem Licht eine auffallend gelbe Fluoreszenz zu erteilen, als deren Ursache das *Fisetin* angenommen wird. Die Vff. stellen nun fest, daß auch Urundayextrakte bei der ultravioletten Bestrahlung die gelbe absorptive Fluoreszenz zeigen, wenn man Nitrocellulose mit ca. 11%<sub>o.</sub> N mit ihnen tränkt. Sie schließen darum, daß Fluoreszenz- u. Fluoresceinrk. bei Quebracho-, Tizera-, Mimosa- u. Urundayextrakten parallel gehen u. auch für die Fluoresceinrk. das Fisetin, aus dem schon durch mäßige Eingriffe Resorcin erhältlich ist, verantwortlich zu machen sei. Beim quantitativen Vergleich der Stärke des Ausfalls der Fluoresceinrk. mit gleichen Mengen Quebrachoeextrakt u. reinem kristallisiertem Fisetin, beträgt die Intensität der Rk. mit Fisetin ein Vielfaches von der mit Quebracho. Durch erschöpfende Ätherextraktion des verdünnten wss. Quebrachoeextraktes, die hauptsächlich das Fisetin entfernt, wird die Fluoresceinrk. so gut wie ganz zum Verschwinden gebracht. (Collegium 1927. 426—31.) STATHER.

**O. Gerngross und H. Hübner**, *Notiz über eine quantitative Bestimmung von Quebrachoeextrakt in andern pflanzlichen Gerbextrakten.* Vff. stellen fest, daß die gelbe Fluoreszenz von Watte, die mit Quebracholsgg. getränkt ist, unter filtrierter ultravioletter Bestrahlung eben noch bei einer Verdünnung der Quebracholsg. 1:1000000 sichtbar ist. Sie gründen darauf ihr „Verdünnungsverf.“ zur quantitativen Best. von Quebracho in anderen nicht fluoreszierenden Gerbextrakten: „Man stellt von der zu untersuchenden Lsg. diejenige Verdünnung her, bei welcher noch eben Wattefluoreszenz deutlich bemerkbar ist u. berechnet den Prozentsatz an Quebracho nach der Formel  $x = v \cdot 100 / 1000000$ , wenn  $v$  die vorgenommene Verdünnung des auf Festsubstanz berechneten Extraktes ist. Unter der Voraussetzung, daß nur das Fisetin die Faserfluoreszenz veranlaßt, wird nach dem angegebenen Verf. der Fisetingeh. in festem Quebrachoeextrakt auf 15—17%<sub>o.</sub> geschätzt. (Collegium 1927. 431—33. Berlin, Techn. Hochschule.)

STATHER.

**Carl Hüttenes und Carl Peter Hüttenes**, *Düsseldorf, Verfahren zur Gewinnung von Gerbmitteln aus Sulfitecelluloseablauge*, 1. dad. gek., daß man die Ablauge mit einer ein Vielfaches der zum Ausfällen eines in der Ablauge etwa vorhandenen Schwermetalls, wie Fe, betragenden Menge von Alkali- oder Erdalkalisulfiden oder mit den Sulfiden bei Ggw. von Alkali- oder Erdalkalihydroxyden erhitzt u. in an sich bekannter Weise von  $Ca(OH)_2$  befreit. — 2. dad. gek., daß man die Sulfitablauge vor dem Zusatz der Sulfide einer Gärung unterwirft. — 3. darin bestehend, daß man den in der



Reaktionsfl. enthaltenen Kalk erst nach Konz. der vorbehandelten Ablauge auf etwa 30° Bé ausfällt. — 4. dad. gek., daß man das Reaktionsprod. nach dem Ausfallen des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  entweder bis zur Bldg. einer beim Erkalten zu einer festen M. erstarrenden M. konz. u. diese gegebenenfalls zu einem Pulver vermahlt oder die teilweise konz., Ca-freie Reaktionsfl. derart trocknet, daß das Endprod. eine feinpulverige M. bildet. — Z. B. wird *Sulfitcelluloseablage* 6,5° Bé mit  $\text{CaO}$  neutralisiert u. zum Sieden erhitzt. Dann gibt man krystallin.  $\text{Na}_2\text{S}$ , bzw. dieses u.  $\text{NaOH}$  oder  $\text{CaO}$  zur Aufrechterhaltung der alkal. Rk. hinzu u. kocht noch  $\frac{3}{4}$  Stdn. Dann filtriert man, dampft das Filtrat auf ca. 24° Bé ein u. bestimmt in ihm den Ca-Geh. Hierauf versetzt man es mit in wss.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gel.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , wobei sich  $\text{CaSO}_4$  ausscheidet, das abfiltriert wird. Man konz. dann das Filtrat auf etwa 30° Bé weiter u. verarbeitet es auf Walzentröcknern zu einem lockeren, gelblichen Pulver. Für die Ausfällung des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  läßt sich auch  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NaHSO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  oder  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  verwenden. Entfernt man aus der Sulfitcelluloseablage vor der beschriebenen Behandlung den vergärbaren Zucker durch Gärung u. dest. den entstandenen A. ab, so läßt sich ein besonders gutes Prod. in dem das Verhältnis von Gerbstoff zu Nichtgerbstoff ca. 3,5—4:1 beträgt, erhalten. Die Prodd. sind in fl. Zustände rötlichbraune, sirupöse, in W. ll. u. von tier. Haut gut aufnehmbare Fll. mit ca. 32% Gerbstoff. Die getrockneten Extrakte bilden ein lockeres, gelbes bis gelblichbraunes Pulver mit ca. 10% W., das in W. gel. die gleichen Eigg. wie die fl. Prodd. zeigt. (D. R. P. 451 913 Kl. 28a vom 12/4. 1925, ausg. 4/11. 1927.)

## SCHOTTLÄNDER.

**Johannes Hell**, Eblingen, *Verfahren zum Gerben von Häuten und Fellen*, 1. dad. gek., daß die Häute mit Aufschlämmungen unl. Carbonate in Lsgg. von geeigneten Salzen oder Salzgemischen behandelt werden, unter Ausschluß der Behandlung von mineralgegerbtem Leder mit Aufschlämmung von Erdalkalicarbonaten. — 2. dad. gek., daß die unl. Carbonate in ihrem natürlichen Gesteinsvorkommen (Kreide, Kalkstein, Dolomit, Magnesit o. dgl.) zur Anwendung gelangen. — 3. dad. gek., daß man während der Behandlung gemäß 1. u. 2. andere Stoffe, wie  $\text{CH}_2\text{O}$ , Chinone o. dgl. auf die Haut einwirken läßt. — 4. dad. gek., daß man vor oder nach der Behandlung gemäß 1. bis 3. andere bekannte Gerbverff. zur Anwendung bringt. — Durch passende Wahl von Carbonat u. Salzlg. läßt sich die Alkalität des Gemisches in gewissen Grenzen verändern. Das Verf. ist daher besonders geeignet, die gerbende Wrkg. solcher Stoffe zu unterstützen, die, wie  $\text{CH}_2\text{O}$  u. *Chinon*, ihre beste Wirksamkeit bei einer bestimmten pH entfalten. Z. B. behandelt man die *Haut* mit in wss.  $\text{CaCl}_2$  suspendiertem  $\text{CaCO}_3$  (Kreide, Kalkstein oder gefalltem  $\text{CaCO}_3$ ). Während der Gerbung wird allmählich etwas *Chinon* bzw.  $\text{CH}_2\text{O}$  zugegeben. Die Häute laufen ca. 20 Stdn. Man enthält ein etwas dunkles, aber sehr schmiegsames u. zähes, bzw. etwas härteres u. ebenfalls sehr zähes Leder. — Das  $\text{CaCl}_2$  läßt sich durch  $\text{MgSO}_4$  oder  $\text{MgCl}_2$ , das  $\text{CaCO}_3$  durch  $\text{MgCO}_3$  ersetzen. (D. R. P. 451 988 Kl. 28a vom 13/4. 1924, ausg. 31/10. 1927.) SCHO.

**Manufacturing Improvement Co.**, Boston, Massachusetts, übert. von: **Charles A. Brown**, Salem, u. **Gustavus J. Esselen jr.**, Swampscott, Massachusetts, *Verfahren zum Entfetten von Häuten*. Die Häute werden mit einer wss. Emulsion von nicht brennbaren, in W. unl. KW-stoffen behandelt. Die Ggw. von hochsd. Anteilen ist zur Vermeidung unangenehmer Gerüche des entfetteten Materials möglichst zu vermeiden. Die Emulsion kann z. B. bestehen aus: 58 Teilen Petroleum, 37 Teilen neutrale Olivenölseife u. 39 Teilen W. (A. P. 1 640 478 vom 25/7. 1924, ausg. 30/8. 1927.)

## GARVE.

**Joseph Peiny**, Paris, *Mittel zum Enthaaren von Häuten*. Den bekannten Enthaarungsmitteln wird zur Mäßigung der Rk.  $\text{NaCl}$  zugesetzt. Es kann auch eine Körperfarbe, z. B.  $\text{CaCO}_3$ , hinzugefügt werden, um ein besseres Erkennen der behandelten Stellen zu ermöglichen. Die Zus. des Mittels kann z. B. folgende sein:  $\text{NaCl}$  u. S-Verbb., wie Alkalisulfide oder As-Sulfide, dem in bekannter Weise  $\text{NaOH}$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  beigemischt werden kann. Es wird in fl. Form bei 35° je nach Dicke u. Art des Felles  $\frac{1}{2}$ —3 Stdn. auf die Fleischseite einwirken gelassen. Dieses Enthaarungsmittel kann auch zur Entfettung von Wolle, Haaren u. Federn, oder aber als *Ungeziefervertilgungsmittel* an Weinreben, Obstbäumen, allen Gemüse- u. Blumenkulturen, Verwendung finden. Als *Ungeziefervertilgungsmittel* wird es in Pulverform auf die in Frage kommenden Objekte aufgebracht. (F. P. 621 577 vom 16/9. 1926, ausg. 13/5. 1927. D. Prior. 3/12. 1925.)

## GARVE.

**E. Frederics, Inc.**, New York, N. Y., übert. von: **James C. Brown**, Newark, New Jersey, *Verfahren zum Behandeln von Haaren*. Das Wesentliche des Verf. besteht



darin, daß man h. Ammoniakdämpfe auf das Haar einwirken läßt. Zur Erzeugung dieser Dämpfe werden z. B. 30 g  $\text{NH}_4\text{HB}_4\text{O}_7$  in 250 g W. gel., auf 100° erhitzt u. das Haar den Dämpfen ausgesetzt. An Stelle von  $\text{NH}_4\text{HB}_4\text{O}_7$  kann auch  $(\text{NH}_4)_3\text{BO}_3$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7$  angewendet werden. Ein Zusatz von  $\text{NH}_4\text{OH}$  begünstigt die Wrkg. Das vorher gewickelte Haar behält durch die Einw. der Dämpfe seine Form. (A. P. 1 637 469 vom 26/8. 1926, ausg. 2/8. 1927.) GARVE.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Oskar Spengler, Neubabelsberg und Alfred Thurm, Dessau), *Darstellung von schwefelhaltigen Kondensationsprodukten der aromatischen Reihe*, darin bestehend, daß man in Abänderung des D. R. P. 416 389 hier Oxyarylcabonsäuresulfochloride mit den Estern aromat. Oxyverb. erhitzt. — Es lassen sich so *Kondensationsprod.* gewinnen, die u. a. vor denjenigen des Hauptpatents den Vorzug besitzen, nur wenig hygroskop. zu sein. Z. B. wird 2-Oxybenzol-1-carbonsäure-5-sulfochlorid mit Di-2-chlor-1-oxybenzolcarbonat verschmolzen. Bei ca. 170° beginnt die Rk. unter starkem Schäumen. Man erhöht die Temp. langsam auf 190—195° unter Rühren, bis eine Probe glatt in W. l. ist. Die dunkel gefärbte, k. spröde M., ll. in W., gibt eine fast farblose, schwach milchig getriebte, sauer reagierende Lsg., die tier. Haut in volles, weißes Leder verwandelt. — Analog erhält man aus: 2-Oxybenzol-1-carbonsäure-5-sulfochlorid u. 1,3-Dioxybenzoldiacetat unter Abspaltung von HCl u.  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  ein gelbbraunes, in W. mit tieferbrauner Farbe ll. *Kondensationsprod.*, dessen Lsg. tier. Haut in ein volles braunes Leder überführt. — Das *Kondensationsprod.* aus dem Sulfochlorid u. 1,2,4-Trioxybenzotriacetat, in der Hitze zähe, fadenziehende, k. spröde, gut pulverisierbare, gelbbraune M., in W. mit brauner Farbe l., liefert ein braunes Leder. — *Kondensationsprod.* aus dem Sulfochlorid u. Acetylsalicylsäure fast farbloses, nur wenig hygroskop. Pulver, in W. mit gelbbrauner Farbe l., verwandelt tier. Blöße in ein volles, grügelbes Leder. — *Kondensationsprod.* aus dem Sulfochlorid u. Polysalicylid kaum hygroskop., in W. ohne Färbung sl., führt Kalbsblöße in ein volles weißes Leder über. (D. R. P. 451 735 Kl. 12 q vom 29/5. 1925, ausg. 28/10. 1927. Zus. zu D. R. P. 416 389; C. 1926. I. 492.) SCHOTTLÄNDER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., übert. von: Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Darstellung von schwefelhaltigen Kondensationsprodukten der aromatischen Reihe*. (E. P. 252 694 vom 27/4. 1926, Auszug veröff. 28/7. 1926. D. Prior. 28/5. 1925. Zus. zu E. P. 218 316; C. 1925. II. 1119. — vorst. Ref.) SCHOTTLÄNDER.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Darstellung von schwefelhaltigen Kondensationsprodukten der aromatischen Reihe*. (F. P. 31 803 vom 9/4. 1926, ausg. 13/6. 1927. D. Prior. 28/5. 1925. Zus. zu F. P. 583 052; C. 1925. II. 1119. — vorvorst. Ref.) SCHOTTLÄNDER.

Thomas Blackadder, Great Neck, New York, *Verfahren, Leder wasserdicht und weich zu machen*. Das Leder wird mit einer wss. Ölemulsion, die wasserunl. Seifen enthält, behandelt. Das Öl, z. B. Mineralöl, wird mit W. u. Na-Seife emulgiert. Dieser Emulsion werden 20 Teile einer 10%ig.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lsg. zugesetzt u. es entsteht nun eine Emulsion von Al-Seife in Öl unter Bldg. von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Diese Emulsion wird zur Imprägnierung des Leders verwendet. An Stelle von Al-Salzen können auch die Salze von Fe, Cr, Zn, Mg oder Ca Verwendung finden. (A. P. 1 645 642 vom 1/10. 1925, ausg. 18/10. 1927.) GARVE.

O. G. Göransson, Stockholm, *Imprägnieren von Leder, Pappe u. dgl.* Bei dem Verf. des Hauptpatents (vgl. hierzu E. P. 202 563; C. 1924. I. 332) wird der Kautschuk durch Guttapercha, Balata, Factis oder oxydierte Öle ersetzt. (Schwd. P. 59053 vom 4/11. 1922, ausg. 23/6. 1925. Zus. zu Schwed. P. 56 862; C. 1925. I. 3045.) SCHOTTL.

Ernst Nänni, Trogen, Schweiz, *Schmiermittel für Schuhe und Lederwaren*, das ein Desinfektionsmittel (Carbolsäure, Kresol) enthält. (Schwz. P. 122 075 vom 7/6. 1926, aufg. 16/8. 1927.) KAUSCH.

Meilach Melamid, Froiburg i. Br., *Herstellung gerbend wirkender Sulfonsäuren*, dad. gek., daß das durch Oxydation von Anthracenöl oder Weichpech erhaltene Prod., zweckmäßig nach Beseitigung der verpechten Anteile, sulfoniert u. hierauf einer Kondensation oder Veresterung unterworfen wird. — Zweckmäßig wird Anthracenöl oder Weichpech in beliebiger Weise so stark oxydiert, bis eine beinahe dickfl. M. entstanden ist. Man löst dann das *Oxydationsprod.* in Bzn. oder Petroleum, wobei die verpechten Rückstände ausfallen, die entfernt werden. Hierauf dest. man das Lösungsm. ab, sulfoniert den Rückstand u. kondensiert oder verestert ihn weiter, u.



zwar entweder mit  $CH_2O$  oder mit  $C_2H_5$ , bzw. mit *aromat. Sulfochloriden*. Man erhält so *Gerbstoffe* von größerem Mol., die besser wirken als solche mit niedrigem Mol.-Gew. Beispiele für die *Sulfonierung* von mit *Luft* bei 100° bzw. mit  $O_2$  *oxydiertem* u. mit *Bzn.* von dem Pech befreitem *Anthracenöl* mit konz.  $H_2SO_4$  durch mehrstd. Erhitzen u. *Veresterung* der entstandenen *Sulfonsäuren* in wss.-alkal. Lsg. mit *p-Toluolsulfochlorid*, bzw. *Kondensation* in wss. Lsg. mit 40%ig.  $CH_2O$  bei ca. 40° sind angegeben. (D. R. P. 451 534 Kl. 12o vom 26/3. 1922, ausg. 28/10. 1927.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. *Farbenindustrie Akt.-Ges.*, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hermann Schütte**, Mannheim-Neuostheim), *Gerbmittel*, bestehend aus einem Gemisch von Sulfitecelluloseablauge u. alkal. Ablaugen anderer Zellstoffherst. oder deren Bestandteilen, dem gegebenenfalls noch andere gerbende oder nicht gerbende Stoffe zugesetzt sein können. — Man erhält so Gemische von stark herabgeminderter Säureempfindlichkeit, in denen die aus der alkal. Ablauge stammenden wertvollen Stoffe auch nach dem Ansäuern in einer Form vorliegen, die ihre Aufnahme durch die tier. Haut ermöglicht, u. die gegenüber der verwendeten Sulfitablauge eine deutliche Zunahme an Gerbstoff durch Bestandteile aus der ersteren erkennen lassen. Die mit dem neuen Prod. erhaltenen *Leder* sind *lohsfarbig* u. zeichnen sich vor den durch reine Sulfitecelluloseablauge gewonnenen insbesondere auch durch einen besseren Griff u. größere Wasserbeständigkeit aus. Z. B. läßt man in *alkal. Ablauge* vom *Strohaufschluß* (Schwarzlauge) unter raschem Rühren gereinigte, eingedickte *Sulfitecelluloseablauge* einlaufen. Man bringt das schwach saure, deutlich kolloide Gemisch, D. ca. 1,15—1,16, durch weiteres Ansäuern etwa auf die Acidität  $10\text{ g} = 4\text{—}5\text{ ccm n. NaOH}$  u. verwendet es in verd. wss. Lsg. zum Gerben. Das mit ihm hergestellte Leder enthält 0,3% aus der Schwarzlauge stammende  $H_2SiO_3$ . — Versetzt man salzfreie *alkal. Ablauge* vom Aufschluß des *Espartograsses* mit nach D. R. P. 389549; C. 1924. I. 1731 behandelter u. danach eingedickter *Sulfitecelluloseablauge* u. unter weiterem Rühren mit handelsüblichem *Mimosaextrakt*, bzw. mit dem nach Beispiel 1 des D. R. P. 280233; C. 1915. I. 182 hergestellten *synthet. Gerbstoff*, D. 35° Bé, Acidität  $10\text{ g} = 11\text{—}12\text{ ccm n. NaOH}$ , so lassen sich die erhaltenen Prod. nach geeigneter Verd. unmittelbar zum Gerben verwenden. (D. R. P. 451 609 Kl. 28a vom 17/11. 1925, ausg. 27/10. 1927.) SCHOTTLÄNDER.

Harold Hill Duke, Rockdale, *Mittel zum Einreiben von Schuhen*. Man erhitzt granulierten Kork u. Kautschuk, ferner mischt man Kautschuk u.  $ZnO$ ,  $RuO$  o. dgl. u. vulkanisiert das Gemisch beider unter Druck. (Aust. P. 1105/1926 vom 23/3. 1926, ausg. 7/4. 1927.) KAUSCH.

M. C. Lamb, Lederfärberei und Lederzuchtigung. 2. deutsche Aufl. <Übers. d. 3. engl. Aufl.> von Ludwig Jablonski. Berlin: J. Springer 1927. (VIII, 368 S.) gr. 8°. Lw. M. 33.—

## XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

James W. Mc Bain und W. B. Lee, *Klebmittel und Klebvorgang. Harze und Wachs zwischen polierten Metallflächen*. (Vgl. C. 1927. II. 2030.) Die Stärke der Verleimung nimmt mit abnehmender Dicke des Klebstofffilms zu, besonders stark bei geringen Dicken (Vers. an Verleimungen von *Al.* u. *Ni*-Stücken mit *Schellack*); bei einer Dicke  $>$  ca. 0,25 cm verschwindet der Einfluß der Dicke. Eine mehrfach gegossene Schicht von *Kautschuklsg.* bringt bei einer „spezif. Verleimung“ zwischen polierten *Stahlflächen* keinen Vorteil, wenn die 1. Gußschicht den Zwischenraum zwischen den Metallflächen vollständig ausfüllt. Besonders dünne u. daher feste Filme wurden mit *Siegellack* u. *Japanwachs* zwischen opt. polierten *Stahlflächen* erhalten. Vers. an Verleimungen mit *Schellack-Kreosot*, *Siegellack*, *Marineleim*, *Pech*, *Phenol-Formaldehyd*, *Cumaronharz*, *Esterharz*, *Guajakharz*, *Dammarharz*, *Carnaubawachs*, *Japanwachs*, *Paraffinwachs* u. *n-Hexakosan* zwischen Oberflächen von *Ni*, *Stahl*, *Gußeisen*, *Cu*, *Messing*, *Al*, *Sn* u. *Pb* ergeben im allgemeinen eine Parallelität zwischen der Stärke der Verleimung u. der Zugfestigkeit, Elastizität u. (in umgekehrter Reihenfolge) der Kompressibilität u. dem At.-Vol. des Metalls; bei den schwächsten Klebmitteln verschwindet jedoch der Einfluß dieser Eigg. Zahlreiche sonstige Ausnahmen lassen sich durch Korrosion der Metalle, durch Überschreiten der Elastizitätsgrenze bei den stärksten Klebmitteln u. a. erklären. Ein Gemisch gleicher Mengen von *Schellack* u. *Phenolformaldehydharz* zwischen *Gußeisenflächen* gibt eine viel niedrigere Zerrißfestigkeit als die Komponenten einzeln, *Bienenwachs* ist schwächer als *Paraffin-*



wachs. Die Festigkeit der Verleimung bei Scherung ist im allgemeinen ebenso groß wie bei den Zugverss. (Journ. physical Chem. 31 [1927]. 1674—80. Bristol, Univ., u. Stanford [Cal.], Univ.) KRÜGER.

J. W. Bc Bain und W. B. Lee, *Klebstoffe und Klebvorgang. Mechanische Eigenschaften von Klebstoffen*. Vff. untersuchten in Fortsetzung früherer Arbeiten (C. 1927. II. 2030) den Einfluß verschiedener Faktoren auf die „Deformierbarkeit“ von Filmen. Die Unterss. wurden hauptsächlich an *Gelatine* ausgeführt, doch sind auch *Stärke*, *Gummi arabicum*, *Akazienkautschuk*, *Celluloid*, *Nitrocellulose*, *Leim* u. *Hausenblase* enthaltende Prodd. in Betracht gezogen. Die Zerreißeigenschaft von Gelatinefilmen sinkt mit zunehmendem Feuchtigkeitsgeh. stark ab: von fast 8 t pro Quadratzoll bei 0% Feuchtigkeit auf fast Null bei 100% Feuchtigkeit. Die beste Zerreißeigenschaft weist Hausenblasenfilm auf mit einem Wert von 8 t pro Quadratzoll. Am schwächsten sind Gummi- u. *Natriumsilicat*filme mit einem Zerreißeigenschaftswert von nur einigen Hundert Kilogramm unter denselben Bedingungen. Weiter wurde der Einfluß von Zusätzen, wie *Peptonen*, *Glucose*, *Glycin*, *Harnstoff* u. a. untersucht; Zerreißeigenschaft u. Biegsamkeit der Filme werden je nach den Mengen der Zusätze u. dem Grad der Feuchtigkeit günstig oder ungünstig beeinflusst. Für sämtliche oben zitierten Filme sind die Zerreißeigenschaftswerte unter verschiedenen Trocknungsbedingungen zahlenmäßig wiedergegeben. (Ind. engin. Chem. 19 [1927]. 1005—08. Bristol, Univ.) WUR.

Bradford H. Divine, *Verwendung von Leim bei der Fabrikation von Schleif-, Glätt- und Polierrädern*. Es werden genaue Angaben über die Eigg. u. die Behandlung von Leim gemacht, wie er zum Aufkleben der Polierschichten auf Schleif- usw. -räder verwendet wird. Ferner werden Richtlinien für das Aufleimen gegeben. (Farben-Ztg. 33 [1927]. 295.) BARZ.

Richard Kibling, *Neuere Erfindungen und Forschungen auf dem Gebiete der Leim- und Gelatineindustrie*. (Kunstdünger- u. Leim-Ind. 24 [1927]. 443—45.) JUNG.

Joseph C. Kernot, Wimbleton, Engl., *Herstellung von Leim bzw. Gelatine aus Abfällen von Seelebewesen, insbesondere Fischen*. (D. R. P. 451 985 Kl. 22i vom 13/2. 1925, ausg. 31/10. 1927. E. Prior. vom 18/3. 1924. — C. 1926. I. 556.) THIEL.

Aktiengesellschaft für chemische Produkte vormals H. Scheidemandel, Berlin, Daniel Sakom, Wiesbaden, und Paul Askenasy, Karlsruhe, *Verfahren zum Reinigen von in einem Kühlbad zu Perlen zum Erstarren gebrachten Kolloiden von anhaftendem Kühlmittel*. (Holl. P. 16 534 vom 29/2. 1924, ausg. 15/6. 1927. — C. 1917. II. 257.) THIEL.

Aktiengesellschaft für chemische Produkte vormals H. Scheidemandel, Berlin, Daniel Sakom, Wiesbaden, Paul Askenasy, Karlsruhe, *Reinigung der aus einer Kolloidmasse in einem Kühlbad erhaltenen Kolloidperlen*. (N. P. 41 245 vom 8/3. 1924, ausg. 20/4. 1925. — C. 1918. I. 399.) THIEL.

Aktiengesellschaft für chemische Produkte vormals H. Scheidemandel, Berlin, Daniel Sakom, Wiesbaden, Paul Askenasy, Karlsruhe, *Verfahren zur Überführung kolloider Massen in Perlenform*. (N. P. 41 468 vom 8/3. 1924, ausg. 15/6. 1925. — C. 1917. I. 543.) THIEL.

Aktiengesellschaft für chemische Produkte vormals H. Scheidemandel, Berlin, Daniel Sakom, Wiesbaden, und Paul Askenasy, Karlsruhe, *Überführung kolloider Stoffe in Perlenform*. (N. P. 41 469 vom 29/11. 1924, ausg. 15/6. 1925. — C. 1926. II. 2866.) THIEL.

M. Persson, Stockholm, *Dichtungs- und Füllmassen*. Leim wird in W. oder Milch gel., die Lsg. mit Essigsäure versetzt, Kalkmehl u. Metallsalze, wie CaCl<sub>2</sub>, Alaun u. ZnSO<sub>4</sub> zugegeben u. die neutralisierten Mischung das W. durch Absetzen oder Abdampfen soweit abgeschieden, daß die im Rückstand vorhandenen Salze mit dem Rest. des W. krystallisieren. Der M. wird dann unter Durchrühren ein trocknendes Öl, MgO, Steinmehl u. gegebenenfalls ein oder mehrere Farbstoffe zugesetzt. (Schwd. P. 58 819 vom 18/8. 1922, ausg. 12/5. 1925.) KÜHLING.

Etablissement J. F. Audibert, Marseille, *Gewinnung eines Klebstoffes aus Johannisbrotkernen*, dad. gek., daß die von ihren Schoten u. Keimblättern befreiten Kerne zunächst vor dem Auslaugen mit W. so lange erhitzt werden, bis sie ein goldbraunes Aussehen erhalten. (D. R. P. 451 984 Kl. 22i vom 22/2. 1925, ausg. 31/10. 1927. E. Prior. vom 10/10. 1924.) THIEL.

Radiator Specialty Co., übert. von: George J. Ray, Charlotte, North Carolina, *Loch- u. Stupfungsmittel für Automobilreifen usw.*, bestehend aus einem Gemisch von



Al, Flachssamenmehl, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> u. Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. (A. P. 1 648 865 vom 12/4. 1927, ausg. 8/11. 1927.) KAUSCH.

**Radiator Specialty Co.**, übert. von: **George J. Ray**, Charlotte, North Carolina, *Lochzustufungsmittel für Heißwassersysteme*, bestehend aus Al, Flachssamenmehl, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> u. Seife. (A. P. 1 648 866 vom 12/4. 1927, ausg. 8/11. 1927.) KAUSCH.

**Radiator Specialty Co.**, übert. von: **George J. Ray**, Charlotte, North Carolina, *Lochzustufungsmittel für Heißwassersysteme*, bestehend aus Al, Flachssamenmehl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Seife. (A. P. 1 648 867 vom 12/4. 1927, ausg. 8/4. 1927.) KAUSCH.

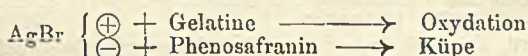
**Radiator Specialty Co.**, übert. von: **George J. Ray**, Charlotte, North Carolina, *Lochzustufungsmittel für Heißwassersysteme*, bestehend aus Al, Flachssamenmehl, Borax u. Seife. (A. P. 1 648 868 vom 12/4. 1927, ausg. 8/11. 1927.) KAUSCH.

**Radiator Specialty Co.**, übert. von: **George J. Ray**, Charlotte, North Carolina, *Zustupfen von Löchern an Heißwassersystemen, Automobilreifen usw.* Man verwendet hierzu ein Gemisch von Al, Flachssamenmehl, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> u. calcinierter Soda. (A. P. 1 648 869 vom 12/4. 1927, ausg. 8/11. 1927.) KAUSCH.

**Garrett G. Burton**, Topeka, Kansas, *Mittel zum Verschließen von Löchern in Fahrradreifen u. dgl.*, bestehend aus pulverisiertem Ölkuchen (12<sup>0</sup>/<sub>0</sub>), amorphem S (4<sup>0</sup>/<sub>0</sub>), Mennige (10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>), Carborundum (4<sup>0</sup>/<sub>0</sub>), zerkleinerter Stahlwolle (3<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) u. W. (67<sup>0</sup>/<sub>0</sub>). (A. P. 1 645 585 vom 29/4. 1927, ausg. 18/10. 1927.) KAUSCH.

## XXIV. Photographie.

**V. Sihvonen**, *Über die Natur der Desensibilisierung.* (Vgl. BURGHERR. C. 1927. II. 2380.) Es werden *AgBr-Emulsionen* mit anod. Depolarisatoren (organ. Red.-Mitteln) bei Anwesenheit von Farbstoffen belichtet, die in der photograph. Praxis als Desensibilisatoren gebraucht werden. Als Depolarisatoren werden verwendet: *Gelatine, Gummi arabicum, Rohrzucker u. Traubenzucker*, als Desensibilisatoren: *Methylenblau, Pinakryptolgrün, Phenosafranin u. Auramin G.* In Parallelvers. werden die binären Systeme *AgBr-Farbstoff* untersucht. Im ternären System sieht man stets Schwärzung u. Verbrauch des Farbstoffs. Mit Gummi arabicum bleibt die Emulsion gut erhalten, mit den Zuckern, u. schwerer mit Gelatine, tritt eine teilweise Ausflockung ein, die für die Durchführung der colorimetr. Prüfung zu berücksichtigen ist. Im Anschluß an die Theorie von BAUR (C. 1926. II. 340) gibt Vf. die folgende Deutung der photograph. *Desensibilisierung*: *AgBr* ist der Sensibilisator der Photolyse des Farbstoffs, z. B.



Das *AgBr* wird dadurch geschont, daß es seinen Lichtinhalt auf seine Umgebung abläßt. Ohne Abgabe des Lichtinhalts müßte das *AgBr* zerfallen, die Schonung ist die *Desensibilisierung*. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 25 [1927]. 1—9. Zürich, Physik.-chem. Lab. d. Eidg. Techn. Hochschule.) LESZYNSKI.

**R. H. Lambert** und **E. P. Wightman**, *Thermodynamische Möglichkeiten einer Hypothese über das Silbersulfid als Bromacceptor bei der Entstehung des latenten Bildes.* Die freie Energie der Bldg. von *Ag<sub>2</sub>S* wird auf Grund der vorliegenden elektrochem. Werte, die der Bldg. des *S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>* auf Grund der ebenfalls bereits vorliegenden Dissoziationsmessungen zu bzw. —6355 u. —3040 cal. berechnet. Es wird festgestellt, daß die HICKMANsche Hypothese (C. 1927. I. 1110), nach der *Ag<sub>2</sub>S* bei der Entstehung des latenten photographischen Bildes als Halogenacceptor wirken kann, thermodynam. wohlbegründet ist. Die beiden von HICKMAN versuchsweise vorgeschlagenen Rk.-Mechanismen ergeben zwar bei der Summierung der einzelnen Teilrkk. eine Abnahme der freien Energie, enthalten aber beide eine Teilrk. mit einer positiven freien Energie, welche höher ist als die Summe der freien Energien der vorausgegangenen Rkk. Es sind daher wohl Zweifel möglich über die in Frage kommenden Zwischenrkk., das Endresultat ist aber thermodynam. einwandfrei. Es werden eine Reihe weiterer Mechanismen diskutiert, von denen die meisten nicht zur Bldg. von mehr *Ag* führen, als sich aus der photochem. Zers. allein erklären ließe; diese Mechanismen widersprechen daher einer der Grundannahmen HICKMANS. HICKMAN hat einen weiteren Weg vorgeschlagen, auf dem *Ag* aus *AgBr* außerhalb der photochem. Zers. gebildet werden kann. Dies ist möglich mit Hilfe der Oxydation von *H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>* zu *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* nach dem Schema: *H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O → H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>; H<sub>2</sub> + 2 AgBr → 2 Ag + 2 HBr.* Dies scheint thermodynam. möglich, wenn der Energieüberschuß der vorausgegangenen



Rkk. in Rechnung gesetzt wird. Vff. bringen die neue, thermodynam. ebenfalls mögliche Annahme in Vorschlag, daß das Licht auf  $Ag_2S$  in derselben Weise einwirkt wie auf  $AgBr$ . Auf diesem Wege würde noch weit mehr  $Ag$  entstehen als nach den übrigen Hypothesen. Da die spektrale Empfindlichkeitsverteilung sensiblerer Platten dieselbe ist wie die unsensibilisierter, wäre in diesem Falle anzunehmen, daß das  $AgBr$  als opt. Sensibilisator für das Sulfid wirkt u. als S-Acceptor  $S_2Br_2$  u.  $Ag$  entstehen läßt. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 25 [1927]. 10—22. Eastman Kodak Co. Journ. physical Chem. 31. 1249—58.) LESZYNSKI.

**Lüppo-Cramer**, *Verstärkung des latenten Bildes*. Es wird auf ältere Verss. des Vf. (Photogr. Korrespondenz 1915. 135) über die Einw. von  $H_2O_2$  auf das *latente Bild* hingewiesen, die in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von WIGHTMAN u. QUIRK (C. 1927. II. 2486) stehen. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 25 [1927]. 23—25.) LESZYNSKI.

**Lüppo-Cramer**, *Photochemische Keimzerstörung*. Vf. weist auf die Bedeutung des Zeiteffekts bei der *Desensibilisierung* des  $AgBr$  durch Farbstoffe hin. Werden diffus vorbelichtete  $AgBr$ -Diapositivplatten nach Behandlung mit Phenosafranin unter Graukeilen belichtet, so tritt neben der Ausbleichung in den Skalentteilen stärkerer Belichtung ein n. Bild, d. h. erneute Schwärzung auf. Diesen Effekt bezeichnet Vf. mit „zweiter Umkehr“. Auch bei Ggw. von  $Br$ -Ionen zeigt sich die zweite Umkehr sehr ausgeprägt, bei Abwesenheit von  $Br$ -Ionen geht die erzielte Schwärzung erheblich über die ursprüngliche hinaus. Durch die zweite Umkehr wird erklärt, warum bei gewissen Vers.-Anordnungen die Ausbleichung mit Phenosafranin ohne Bromsalzzusatz nicht zustandekommt; damit wird ein Einwand gegen die Oxydationshypothese der Desensibilisierung widerlegt. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 25 [1927]. 25—28.) LESZYNSKI.

**G. Tichow**, *Über die Addition der photographischen Dichten*. Wenn die durch die Lichtquellen  $A$  u.  $B$  einzeln erzeugten Schwärzungen bekannt sind, wie groß ist die durch  $A$  u.  $B$  gleichzeitig auf demselben Ort der Platte erzeugte Schwärzung? Dieses Problem wird empir. gel., indem man als die Lichtquellen  $A$  u.  $B$  zwei Sterne benutzt. Andererseits kann die durch  $A + B$  bewirkte Schwärzung berechnet werden, sobald man die Abhängigkeit der Schwärzung von der Intensität der Belichtung kennt. Die beiden Methoden geben übereinstimmende Resultate. (Bull. Acad. Sciences Leningrad [russ.] [6] 1927. 511—32. Pulkowo, Observatorium.) BIKERMAN.

**E. P. Wightman** und **R. F. Quirk**, *Die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd und der Mechanismus der Verstärkung des latenten photographischen Bildes*. (Science 66 [1927]. 92. — C. 1927. II. 2486.) RÖLL.

**H. A. Pritchard**, *Die Schleierkorrektur für photographische Dichten. Eine sensitometrische Untersuchung*. Die WILSEYSche Schleierkorrektur, die von der Annahme ausgeht, daß die  $M$ . des als Schleier entwickelten  $Ag$  der  $M$ . des nicht von der Belichtung berührten  $Ag$  proportional ist, führt nur dann zu einwandfreien Werten, wenn bei Ausentw. des Bildes die Schleierdichte unterhalb  $D$ . 0,5 bleibt. Vf. erhält experimentelle Schleierkorrektur-Funktionen durch Best. des Schleiers bei bis längere Zeit über die Ausentw. des Bildes hinaus fortgesetzter Entw. Im allgemeinen ist das Bild in etwa 30 Min. fast voll ausentwickelt, während die Weiterentw. des Schleiers noch einige Stdn. anhält. Die BLOCHSche Methode, nach der der Schleier in freigesetzten Zentren von Zonen verschiedener  $D$ . gemessen wird, führt zu der Feststellung, daß unter den Vers.-Bedingungen (Elon-Hydrochinon-Röntgenentwickler) der Einfluß von Rk.-Prodd. der Entw. prakt. vernachlässigt werden kann. Durch  $Ag$ -Bestst. wird festgestellt, daß bei fortgesetzter Entw. das gesamte vorhandene  $Ag$  als Schleier entwickelt werden kann, obwohl die maximale Schleierdichte erheblich unterhalb der maximalen Bildichte liegt. (Photographic Journ. 67 [1927]. 447—59. Res. Lab., Eastman Kodak Co.) LESZYNSKI.

**Josef Hrdlička**, *Der Einfluß von Vorbelichtung und Unterbrechungen nach dem Reziprozitätsgesetz in der Photographie*. Vf. leitet Formeln für die charakterist. Kurven nach Vorbelichtung u. bei unterbrochenen Belichtungen ab, wobei er von der Annahme ausgeht, daß sich die photochem. Wrkgg. der einzelnen Belichtungen additiv verhalten. Durch Verss. über den Einfluß der Vorbelichtung können die Überlegungen des Vf. gestützt werden. (Compt. rend. Acad. Sciences 185 [1927]. 120—22.) LESZYNSKI.